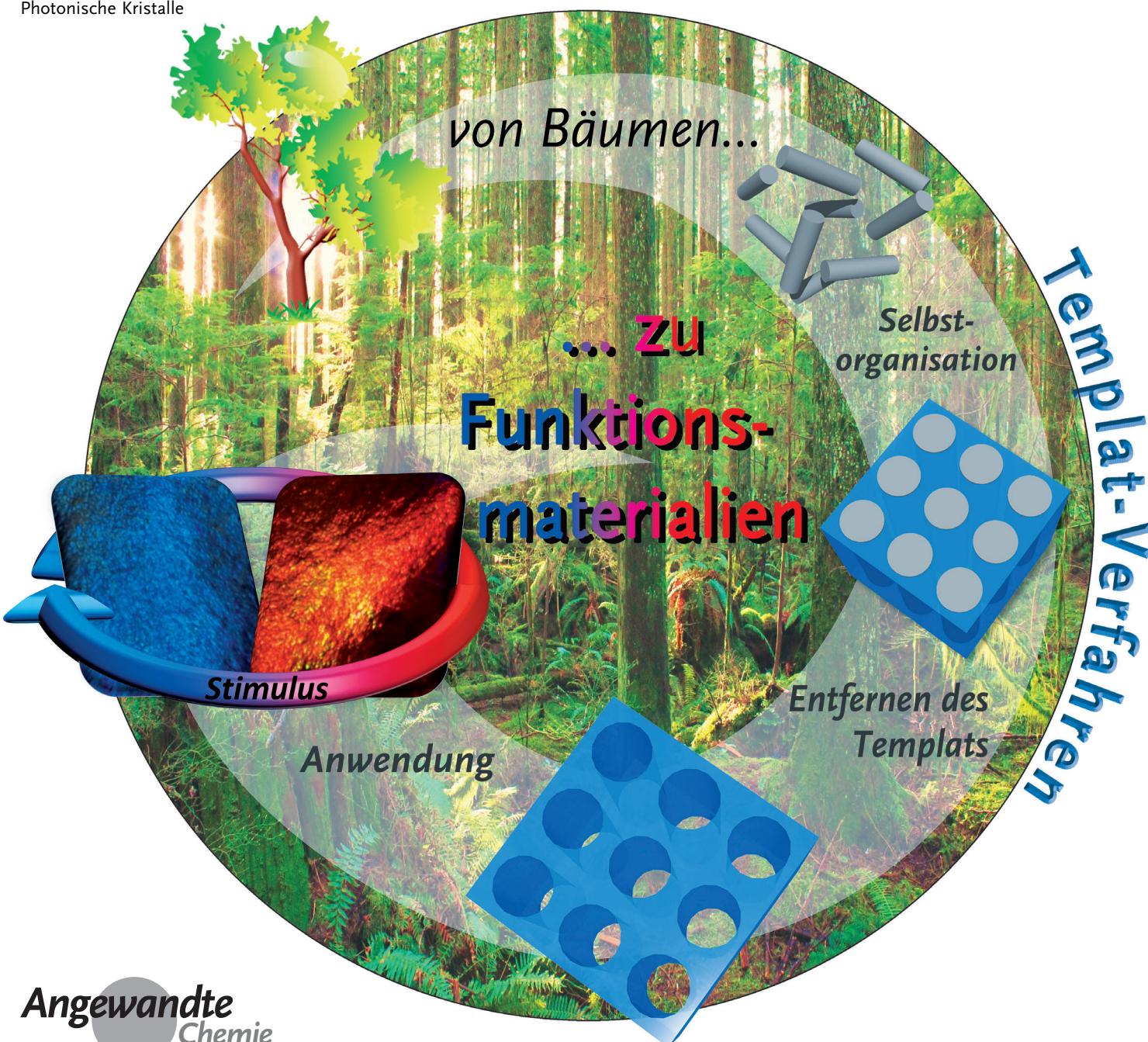


Funktionsmaterialien mit Cellulose-basierten Flüssigkristall-Templaten

Michael Giese, Lina K. Blusch, Mostafa K. Khan und Mark J. MacLachlan*

Stichwörter:

Cellulose · Funktionsmaterialien ·
Flüssigkristalle · Mesoporosität ·
Photonische Kristalle



Cellulose-Nanokristalle (*cellulose nanocrystals, CNCs*) sind seit über 50 Jahren bekannt, gewinnen aber erst heute große Aufmerksamkeit aufgrund ihrer Eigenschaften wie hoher spezifischer Festigkeit, hohen Elastizitätsmoduls, großer Oberfläche und faszinierender optischer Eigenschaften. Erst kürzlich wurde ihr Potenzial als supramolekulare Template erkannt, bei denen ihr Selbstorganisationsverhalten in wässrigen Dispersionen in Gegenwart geeigneter Vorstufen genutzt wird. Die Kombination von Mesoporosität, photonischen Eigenschaften und chiral-nematischer Ordnung der Funktionsmaterialien, die als freistehende Filme verfügbar sind, führte zu zahlreichen vielversprechenden Entdeckungen. Unser Aufsatz fasst die Verwendung von Cellulosederivaten, besonders von CNCs, als neuen Templayen zusammen und gibt eine Übersicht über die aktuellen Entwicklungen im Kontext neuer Funktionsmaterialien.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2931
2. Flüssigkristalle auf Cellulosebasis	2933
3. Herstellung nanostrukturierter Materialien durch Cellulosetemplate	2934
4. Funktionsmaterialien und Anwendungen	2941
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	2950

1. Einleitung

Nanomaterialien mit wenigstens einer Abmessung im Bereich von 1 bis 100 nm finden aktuell größtes Interesse, nicht zuletzt wegen ihrer Anwendungen auf den Gebieten der Elektronik,^[1] der Optik,^[2] des Magnetismus,^[3] der Energiespeicherung^[4] und der Elektrochemie.^[5] Durch die Vielfalt ihrer Anwendungen vereinen Nanomaterialien die Gebiete der Physik, Chemie, Materialwissenschaften, Technik und Biologie.^[6] Die schnelle Entwicklung des Gebiets ist eng mit der Ausarbeitung neuer Syntheseverfahren verbunden. Ursprünglich wurden die meisten Nanomaterialien durch Top-down-Ansätze hergestellt (beispielsweise Mahlen und Lithographie), mit neu entwickelten Bottom-up-Ansätzen können aber Morphologie und Zusammensetzung der Nanomaterialien besser gesteuert werden.^[7] Die genaue Kontrolle über Abmessungen, Zusammensetzung und Defekte ist entscheidend für die Herstellung von funktionellen Materialien.

Eine effiziente Methode zum Übertragen nanometer-großer Strukturmerkmale von einem Material auf ein anderes ist der Einsatz von Templayen mit dem gewünschten strukturellen Aufbau.^[8] Die Selbstorganisation von Templayen ermöglicht die Kontrolle über Abmessungen, Periodizität und Struktur und bietet Zugang zu vielen neuen Nanomaterialien. Das Templat selber kann hart, wie Kohlenstoff^[9] und Siliciumoxid,^[10] sein oder ein weiches Templat,^[11] wie Biomoleküle^[12] und Polymere.^[13] Dabei müssen weiche Templaye dazu fähig sein, sich zu transferierbaren Überstrukturen zu organisieren. In diesem Zusammenhang gehören Flüssigkristalle (liquid crystals, LCs) zu den faszinierendsten Templayen, die weithin eingesetzt werden.^[14]

Übliche LCs sind organische Moleküle mit anisotoper Form, z.B. Mono- und Disaccharide,^[15] Biphenylalkyverbindungen,^[16] Tenside^[17] und deren polymere Analoga.^[18] Auch verschiedene Biopolymere, wie DNA, Seide, Amyloide, Chitin, Collagen und Cellulose,^[19] und sogar Mikroorganismen können flüssigkristallines Verhalten zeigen.^[20] Aufgrund der Formanisotropie bilden LCs charakteristische Mesophasen – einen Zustand, bei dem die Fernordnung von Kristallen mit der Mobilität einer isotropen Flüssigkeit kombiniert ist. Abhängig von der Molekülform und den Packungserfordernissen des Mesogens wird eine reichhaltige Polymorphie beobachtet (Abbildung 1). Es sind verschiedene Mesogene bekannt, die sich in der Molekülform (beispielsweise stäbchenartig = kalamitisch oder diskotisch) und ihrem thermischen Verhalten (thermotrope Flüssigkristalle) unterscheiden. Andere Stoffe bilden nur in Lösungsmitteln flüssigkristalline Phasen (lyotrope Flüssigkristalle, lyotropic liquid crystals, LLCs), wobei ihr Phasenverhalten von der Konzentration, der Temperatur, dem pH-Wert und der Ionenstärke der Lösung abhängt.^[21]

LLCs werden gerne als Templaye verwendet, da ihre flüssigkristalline Phase mit vielen Ausgangsstoffen kompatibel ist.^[22] LLCs können als direktes Templat eingesetzt werden, ein Prozess, der auch als „echtes LLC-Templatverfahren“ oder „Weichtemplatverfahren“ bezeichnet wird, oder als strukturübertragende Nanoreaktoren.^[23] Bei letzteren werden die Abmessungen der Nanopartikel von der flüssigkristallinen Phase bestimmt – beispielsweise liefert eine mikellare kubische Phase sphärische Nanopartikel und eine lamellare Phase plättchenförmige.^[24] Im Unterschied dazu ergibt das Weichtemplatverfahren ein festes anorganisches Replikat, das einem Negativ der Mesophase entspricht.

Flüssigkristalline Phasen werden für viele Biomoleküle beobachtet (beispielsweise Lipide, Cellulose und DNA), bisher ist aber nur wenig über ihre Funktion und ihre mögliche Rolle als Strukturtemplat in ihrer natürlichen Umgebung bekannt.^[25] Es wird angenommen, dass die chiral-nematische Phase von Cellulose den Aufbau helikaler Pflanzenwände unterstützen könnte^[26] und dass das flüssigkristalline Verhalten von DNA in den Köpfen von Spermien das Auftrennen der Tochterchromosomen fördert.^[27] LCs aus

[*] Dr. M. Giese, Dr. L. K. Blusch, Dr. M. K. Khan, Prof. M. J. MacLachlan
Department of Chemistry, University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z1 (Kanada)
E-Mail: mmaclach@chem.ubc.ca

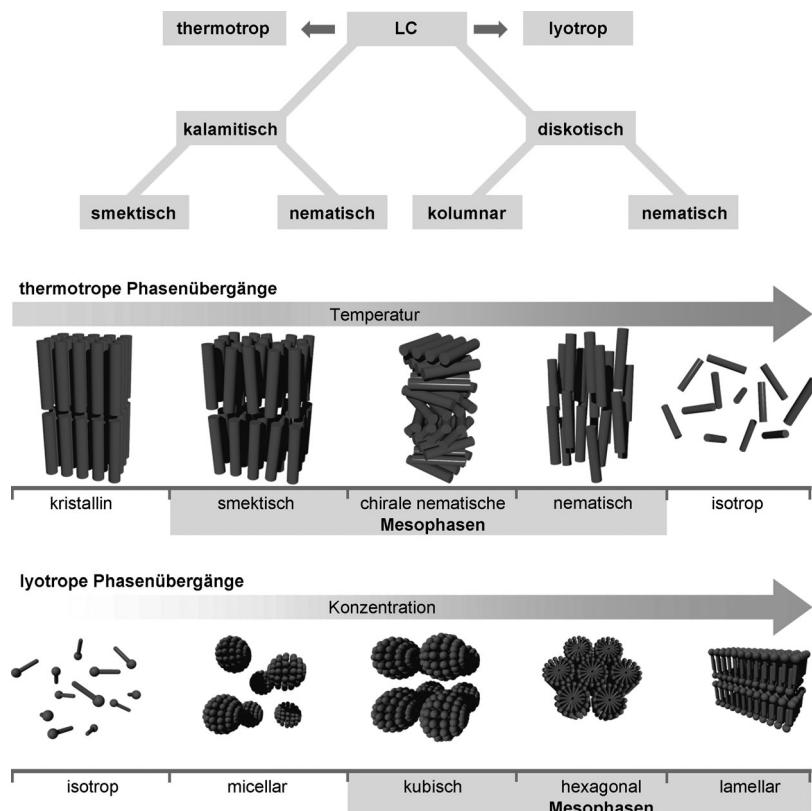


Abbildung 1. LCs können nach ihrer Form (kalamitisch = stäbchenförmig oder diskotisch) oder ihrem Verhalten (thermotrop oder lyotrop) eingeteilt werden. Thermotrope Flüssigkristalle in reiner Form zeigen temperaturabhängige Phasenübergänge, während LLCs in Lösung gebildet werden. Das Phasenverhalten von LLCs wird von der Konzentration des Mesogens dominiert, hängt aber auch von der Temperatur ab.

natürlichen Quellen sind wegen ihrer Bioverträglichkeit und ihres häufigen Vorkommens faszinierende, nachhaltige Alternativen zu synthetischen LCs. So wurde beschrieben, dass Collagen^[28] und Cellulose^[29] nach ihrer Isolierung als natürliche LC-Template für die Synthese von mesoporösem Siliciumoxid eingesetzt werden können.^[28b,30] Auch Chitin aus Krebsschalen und anderen Quellen wurde als Templat für mesoporöses Siliciumoxid verwendet.^[31,32]

In diesem Aufsatz werden Arbeiten zur Entwicklung nanostrukturierter Funktionsmaterialien, die über LC-Template auf Cellulosebasis erhalten werden, vorgestellt. Im Unterschied zu früheren Übersichten über Cellulose und Cellulose-Nanokristalle soll hier der Schwerpunkt auf dem Weichtemplatverfahren mit flüssigkristallinen Cellulosederivaten für die Entwicklung neuer Funktionsmaterialien liegen. Zuerst fassen wir die Vorteile und Eigenschaften von LC-Templaten auf Cellulosebasis zusammen, anschließend folgt eine Übersicht über Syntheseverfahren für nanostrukturierte Kompositmaterialien und die erhaltenen mesoporösen, freistehenden Filme. Abschließend behandeln wir die inhärente Funktionalität, die durch die eingeprägte Nanostruktur entsteht. Die vielfältige Einsetzbarkeit der hier vorgestellten Materialien basiert auf deren Nanostruktur. Zusätzliche Oberflächen- und Porenfunktionalisierung sowie die Anwendung des Harttemplatverfahrens erweitern



Michael Giese studierte Chemie an der RWTH Aachen, wo er bei Prof. M. Albrecht über Anion- π -Wechselwirkungen promoviert. Anschließend wechselte er in die Arbeitsgruppe von Prof. M. J. MacLachlan, um an nanostrukturierten Materialien mit Cellulose-Nanokristall-Templaten zu arbeiten. Aktuell ist er Juniorprofessor für supramolekulare Funktionsmaterialien an der Universität Duisburg-Essen.



Mostofa K. Khan promovierte an der Carleton University (Kanada) bei Prof. P. R. Sundararajan über Wasserstoffbrücken-vermittelte Selbstorganisation von Polyurethan-Modellverbindungen. Seit 2011 ist er Postdoktorand bei Prof. M. J. MacLachlan und arbeitet an mesoporösen phototonischen Materialien mit Cellulosenanokristall-Templaten.



Lina K. Blusch promovierte an der Universität Göttingen bei Prof. F. Meyer über expandierte Porphyrinkomplexe und deren Redoxchemie. Seit Februar 2013 ist sie Humboldt-Stipendiatin bei Prof. M. J. MacLachlan. Aktuell arbeitet sie auf dem Gebiet der Materialwissenschaften an flüssigkristallinen Cellulosenanokristallen.



Prof. Mark MacLachlan studierte Chemie an der UBC und promovierte in anorganischer Chemie an der University of Toronto bei Prof. I. Manners und Prof. G. Ozin. Nach zwei Jahren als NSERC PDF bei Prof. T. Swager am MIT kehrte er an die UBC zurück, an der er nun Professor für Chemie ist. Seine Arbeit an der UBC umfasst verschiedene Gebiete, einschließlich Makrocyclen, Tautomerisierung, Koordinationschemie, MOFs und Festkörpermaterialien.

ihre Anwendungsgebiete als Sensoren oder Materialien mit maßgeschneiderten strukturierter Farbgebung und selektiver Reflexion oder als Stempel zum Einprägen von Mustern.

2. Flüssigkristalle auf Cellulosebasis

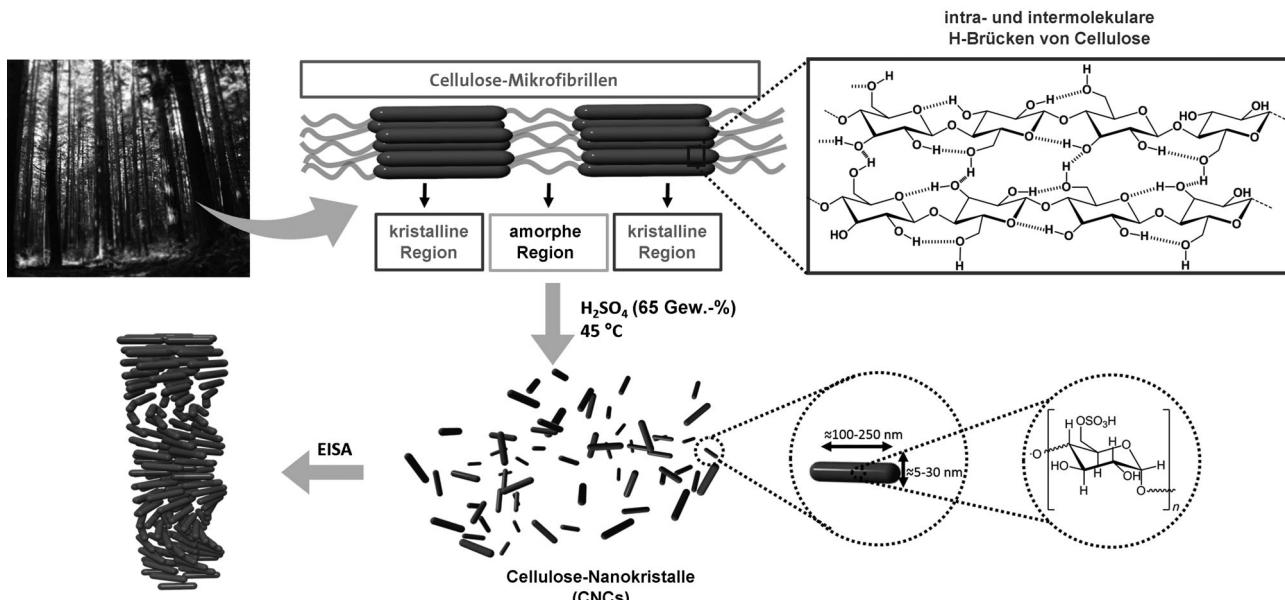
Cellulose ist mit einer geschätzten Jahresproduktion von mehr als 7.5×10^{10} Tonnen das häufigste natürliche Polymer in der Biosphäre.^[33] Die Bioverträglichkeit und Bioabbaubarkeit von Naturstoffen macht die erneuerbare, nichttoxische und preiswerte Cellulose zu einer wichtigen Quelle für die Entwicklung nachhaltiger Funktionsmaterialien. Cellulose wird meist aus Pflanzen isoliert, kann aber auch aus verschiedenen Meeresorganismen, Pilzen und Bakterien extrahiert werden.^[34] In der Natur kommt Cellulose in Fasern vor, die aus einem Bündel von Mikrofibrillen aus einzelnen β -(*Poly-1,4-D-glucose*)-Ketten bestehen. Jede Mikrofibrille enthält amorphe und kristalline Bereiche sowie ein komplexes Netzwerk von Wasserstoffbrücken.^[35] In den 1950er Jahren entwickelten Rånby und Mitarbeiter ein Verfahren zur Isolierung von Cellulose-Nanokristallen (CNCs) aus Mikrofibrillen durch Säurebehandlung. Obwohl es bereits Übersichtsartikel zu den Vorteilen und Eigenschaften von CNCs gibt,^[35,36] fassen wir kurz die wichtigsten Eigenschaften von CNCs, die für Templatingverfahren Bedeutung haben, zusammen.

Durch Säurebehandlung von Cellulose werden selektiv die amorphen Teile des Biopolymers hydrolysiert, und stäbchenförmige nanokristalline Cellulose bleibt zurück (Schema 1).^[37] Die Größe der Kristalle variiert abhängig von den Bedingungen der Säurebehandlung und der Cellulosequelle von 50–1160 nm Länge und von 3–50 nm Durchmes-

ser.^[38] Mit Schwefelsäure werden einige Hydroxygruppen an der Oberfläche in Sulfatester überführt. Das damit verbundene Einführen von negativer Oberflächenladung stabilisiert wässrige Dispersionen von CNCs durch elektrostatische Abstoßung.^[39] Marchessault et al. beschrieben bereits 1959, dass durch Schwefelsäurehydrolyse erhaltene CNC-Dispersionen lyotrope flüssigkristalline Phasen bilden.^[40] Die spezifische selbstorganisierte Phase von CNCs – eine chiral-nematische (cholesterische) Phase – wurde aber erst 1992 bestimmt.^[39] In den späten 1990er Jahren zeigten Gray und Mitarbeiter, dass die chiral-nematische Organisation von CNCs in festen Filmen, die über verdunstungsinduzierte Selbstorganisation (evaporation-induced self-assembly, EISA) erhalten werden, aufrecht gehalten werden kann.^[41] Dieses Verfahren wird weithin als EISA bezeichnet, es ist aber zu beachten, dass die Selbstorganisation tatsächlich unter thermodynamischer (Gleichgewichts-)Kontrolle in Lösung stattfindet und dass das Verdunsten lediglich die Konzentration der Komponenten in der Lösung erhöht.

Gegenwärtig werden CNCs industriell in großen Mengen aus Pflanzen hergestellt. Bei einem typischen Verfahren wird gebleichter Weichholz-Zellstoff bei 45 °C mit 65 Gew.-% Schwefelsäure behandelt, um CNC-Stäbchen mit etwa 5–30 nm Durchmesser und etwa 100–250 nm Länge zu erhalten. Nach dem Waschen beträgt der pH-Wert der Dispersion wegen der sauren HSO₄-Oberflächengruppen ca. 2.4.^[42,43] Die erhaltenen Suspensionen organisieren sich bei Konzentrationen von 3–7 Gew.-% zu einer chiral-nematischen Phase, die nach Eindampfen in den dünnen Filmen erhalten bleibt.

CNC-Filme zeigen auf drei verschiedenen Ebenen Chiralität: 1) auf der molekularen Ebene durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome jeder D-Glucoseeinheit; 2) auf dem Nanometermaßstab durch die schraubenförmige Morpholo-



Schema 1. Isolieren von CNCs aus Bäumen in zwei aufeinander folgenden Schritten: Nach dem Mahlen der Bäume zu Weichholz-Zellstoff werden die Cellulose-Mikrofibrillen bei 45 °C mit H₂SO₄ behandelt, um die amorphen Bereiche zu zersetzen. Die verbleibenden Cellulosenanokristalle (CNCs) haben abhängig von der Holzquelle Durchmesser von 5–30 nm und Längen von 100–250 nm. Die sulfatierte Oberfläche fördert eine Ladung ein und fördert die chiral-nematische Selbstorganisation.

gie der einzelnen Kristalle; und 3) durch die linkshändige chiral-nematische Fernordnung der lyotropen flüssigkristallinen Phase.^[35]

Chiral-nematische Strukturen werden oft als eindimensionale photonische Kristalle bezeichnet. Photonische Kristalle sind Materialien mit einem Brechungsindex, der sich in einer, zwei oder drei Dimensionen periodisch verändert; sie können bestimmte Lichtwellenlängen selektiv streuen.^[44] Bei chiral-nematischen Strukturen hängt die reflektierte Wellenlänge von der Ganghöhe (P) der chiral-nematischen Struktur und dem Brechungsindex (n_{avg}) des Stoffs ab.^[45] Dabei entspricht die Helixganghöhe dem Wiederholungsabstand für eine volle Drehung der Mesogene um 360°. Wenn die halbe Ganghöhe der chiral-nematischen Struktur Wellenlängen von sichtbarem Licht entspricht, erscheint der Film in schillernden Farben (Abbildung 2). Von einem chiral-nematischen LC

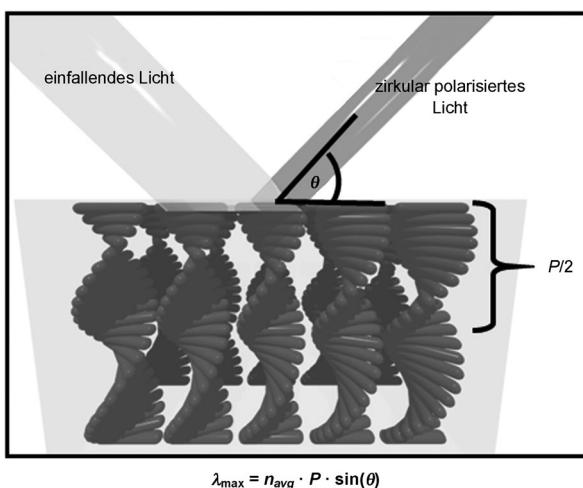


Abbildung 2. Selektive Reflexion von zirkular polarisiertem Licht durch eine chiral-nematische Struktur. Die Stäbchen stellen die mittlere Orientierung des Direktors dar, der senkrecht auf den Filmen steht und durch den Film hindurch rotiert.

reflektiertes Licht ist wegen der chiralen Fernordnung zirkular polarisiert, mit einer Händigkeit, die von der Helixorientierung des LC bestimmt wird. Somit werden höchstens 50 % des einfallenden Lichts reflektiert.

Aufgrund der Sulfatestergruppen auf der Oberfläche der CNCs reagiert die Ganghöhe der chiral-nematischen LLC-Phase hochempfindlich auf Veränderungen der Ionenstärke der Lösung. Durch Variieren der Ionenstärke können die Ganghöhe und damit die reflektierte Farbe der erhaltenen Filme gesteuert werden.^[46] Höhere Ionenstärken verringern die elektrostatische Abstoßung zwischen den CNCs mit der Folge einer kleineren Helixganghöhe. Nach der Gleichung in Abbildung 2 führt dies schließlich zu einer Blauverschiebung der strukturellen Farbe der durch EISA erhaltenen CNC-Filme. Das Farbtuning ist aber nur innerhalb eines engen Fensters von tolerierbarer Ionenstärke, pH-Wert oder Konzentration an Vorstufenmaterial möglich. Außerhalb dieser Bereiche ist die LLC-Phase gestört oder geht ganz verloren, beispielsweise durch Gelbildung.

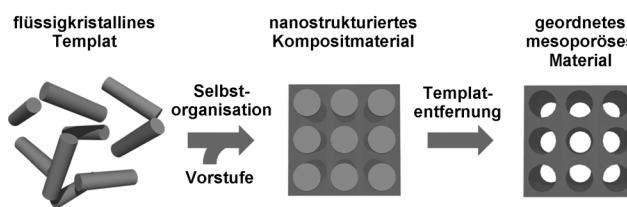
Auch die Wahl des Gegenions (für die Oberflächen-Sulfatester) beeinflusst die Helixganghöhe erheblich, sodass die Farbe bei Verwendung der entsprechenden Hydroxide zum Neutralisieren von CNCs verändert werden kann.^[47] Es zeigt sich, dass mit zunehmenden Van-der-Waals-Radien der Gegenionen (z. B. $H^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$) die Helixganghöhe zunimmt und somit eine Rotverschiebung des Maximums der von den CNC-Filmen reflektierten Wellenlänge beobachtet wird. Die Art des Gegenions ist auch entscheidend für die kritische Konzentration der Bildung der chiral-nematischen Phase, die Stabilität der Filme, die Temperaturabhängigkeit der Phasentrennung und die Redispergierbarkeit der getrockneten Filme.^[46,48] Daneben können Trocknungstemperatur,^[49] externe Magnetfelder und Ultraschallbehandlung die Helixganghöhe erheblich beeinflussen.^[50] Erst kürzlich wurde berichtet, dass auch die Substratunterlage der CNC-Filme einen wichtigen Faktor darstellt.^[51] Ionenstärken, Art des Gegenions, Temperaturveränderungen,^[50] Veränderungen der Feuchtigkeit,^[52] Vorbehandlung des CNC und der Substratunterlage können Größen sein, mit denen die Ganghöhe der CNC-Filme eingestellt werden kann – sobald die Filme aber getrocknet sind, bleibt die Farbe unveränderlich.

Die Fähigkeit, flüssigkristalline Phasen zu bilden, ist nicht auf reine Cellulose beschränkt, sondern auch bei Celluloserivaten zu finden, z. B. bei Hydroxypropylcellulose (HPC), Ethylcellulose (EC) und Chitin. Chitin, das nach Cellulose zweithäufigste Polysaccharid, trägt eine Acetamidfunktion an seinem C2-Atom. Seine kristallinen Teile können nach Säurebehandlung der Schalen von Krustentieren isoliert werden. Die kritische Konzentration von wässrigen Chitin-Suspensionen zum Bilden einer chiral-nematischen Phase beträgt ca. 10 Gew.-%.^[53]

HPC und EC sind synthetische Cellulosederivate, die durch Behandlung von Cellulose mit Laugen und anschließende Umsetzung mit den entsprechenden Alkylhalogeniden erhalten werden können.^[54] Diese Cellulosederivate benötigen aber viel höhere Konzentrationen als CNCs, um eine chiral-nematische Phase zu bilden (CNCs: unter 7 Gew.-%; HPC: 55–70 Gew.-%; EC: etwa 40 Gew.-%).^[55]

3. Herstellung nanostrukturierter Materialien durch Cellulosetemplate

Das enorme Interesse an der Herstellung nanostrukturierter Funktionsmaterialien durch Bottom-up-Ansätze führte zur Entwicklung verschiedenster Herstellungsverfahren, z. B. schichtweiser (Layer-by-Layer-, LbL-)Abscheidung,^[56] Aufschleudern,^[57] Langmuir-Blodgett-Abscheidung^[58] und molekularer Selbstorganisation.^[59] Für die Herstellung nanostrukturierter Materialien in größeren Maßstäben sind aber einfachere Hochdurchsatzverfahren vorzuziehen. In dieser Hinsicht ist EISA ein vielversprechender Ansatz zum Aufbau von Nanokompositen aus Cellulose. Das Verfahren beginnt im Allgemeinen mit einer Suspension des LLC-Templats, die mit einer kompatiblen Vorstufe versetzt wird, um ein nanostrukturiertes Kompositmaterial zu bilden. Selektives Entfernen des Templat aus dem Komposit liefert poröse Materialien (Schema 2). Dieses vielseitige, skalierbare



Schema 2. Prinzip von LC-Weichtemplatverfahren: Die LC-Lösung wird mit einem Vorstufenmaterial gemischt, und durch molekulare Selbstorganisation erhält man ein nanostrukturiertes Komposit. Anschließendes selektives Entfernen des LC-Templats liefert eine mesoporöse, harte Negativkopie der LC-Mesophase.

Verfahren eröffnet den Zugang zu verschiedenartigen neuen Funktionsmaterialien. Weitere Anwendungen werden durch postpräparatives Modifizieren der Oberfläche oder der Poren sowie durch den Einsatz als harte Template ermöglicht. Abschnitt 3.1 gibt einen Überblick über häufig eingesetzte Charakterisierungstechniken für die Analyse der Komposite und mesoporösen Materialien. Dabei werden verschiedene Cellulose-templatverfahren und ihr Einfluss auf die Strukturmerkmale anorganischer und organischer Materialien diskutiert (Abschnitt 3.2).

3.1. Charakterisierungstechniken

Infolge der chiral-nematischen Ordnung bilden sich spezifische Eigenschaften heraus. Für die Charakterisierung der Nanostruktur der Templatmaterialien werden verschiedene komplementäre Analysetechniken eingesetzt. Zum Identifizieren der chiral-nematischen Ordnung in den LLCs und, nach Trocknen, in einem Film ist ein optisches Mikroskop unverzichtbar. Kristalline Cellulose ist optisch biaxial mit dem größten Brechungsindex entlang des Cellulose-Rückgrats und damit entlang der langen Achse der Nanokristalle.^[35] In Filmen sind die Nanokristalle in Schichten organisiert, in denen die Stäbchen grob parallel zueinander ausgerichtet sind, aber eine Rotation innerhalb des Stapels aufweisen; diese Organisation erinnert an die Bouligand-Struktur, die in der Oberhaut vieler Krustentiere und Insekten vorkommt.^[26] Die Rotation der nematischen Schichten um die Helixachse erscheint unter dem optischen Polarisationsmikroskop (POM) als periodische, dunkle Linienstruktur, die an Fingerabdrücke erinnert. Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigen größere Flächen der chiral-nematischen Filme je nach Perfektion des Musters doppelbrechende quadratische Gitter mit dunklen Kreuzen, die parabolischen fokal-konischen Defekten zugeschrieben werden können, die in den Filmstrukturen eingeschlossen sind.^[60] Die quasi-nematischen Schichten mit einer linkshändigen Helixdrehung können auch durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) an Bruchflächen der Filme beobachtet werden, ein weiterer Beleg für den chiral-nematischen Aufbau. Als Folge der chiral-nematischen Struktur zeigen die Filme photonische Eigenschaften, die spektroskopisch im UV/Vis-Bereich oder über Zirkulardichroismus (circular dichroism, CD) nachweisbar sind. Das Auftreten von Reflexionsmaxima mit ausschließlich positiver Elliptizität bestätigt linkshändige chiral-nematische Struktu-

ren. Nach dem Entfernen des Templaats zeigen die mesoporösen Materialien Porengrößen von 2 bis 50 nm.^[61] Diese porösen Strukturen werden durch Anwendung der Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Theorie und Bestimmung der Barrett-Joyner-Halenda(BJH)-Porengrößenverteilung auf ihre Gas-adsorptionseigenschaften untersucht.^[62] Komplementär zu Gasabsorptionsmessungen kann auch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Informationen über Größe und Anordnung der Poren in mesoporösen Materialien liefern.^[63]

3.2. Synthesestrategien

Für die Übertragung der Strukturmerkmale einer LLC-Phase auf ein anderes Material sind mehrere wesentliche Punkte zu berücksichtigen: Erstens müssen die Vorstufenmaterialien mit der LLC-Phase und dem Lösungsmittel kompatibel sein. Daher müssen Vorstufe und LLC ähnliche Polarität aufweisen, um miteinander mischbar zu sein. Auch LLC-Konzentration sowie Ionenstärke und pH-Wert der Lösung sind für die Vereinbarkeit entscheidend. Ionische Vorstufen und extreme pH-Werte können zu Gelieren führen und die LLC-Phase stören. Des Weiteren muss die Kinetik der Kondensations-/Polymerisationsreaktion langsamer ablaufen als die Selbstorganisation des Templaats, sodass die Entstehung der LLC-Phase vor dem vollständigen Festwerden der umgebenden Matrix garantiert wird. Die Polymervorstufen können spontan polymerisieren, durch Erhitzen (Härten) oder Bestrahlung mit Licht. Drittens müssen alle Nebenprodukte der Polymerisation leicht flüchtig oder mit der LLC-Phase des Cellulose-templats vereinbar sein. Wenn alle diese Punkte berücksichtigt werden, entsteht bei Konzentrationen oberhalb der kritischen Konzentration eine LLC-Phase, und das Lösungsmittel wird durch eine chemische Reaktion langsam unter Bildung eines Nanokomposit „verfestigt“ (Schema 2).^[14a] Das Templat überträgt die Strukturmerkmale der LC-Phase als Negativkopie auf das neu gebildete Material und wirkt zugleich als Platzhalter, sodass durch sein Entfernen poröse Materialien mit großen Oberflächen erhalten werden können.

Kompositfilme mit chiral-nematischer Ordnung weisen bereits für sich faszinierende Eigenschaften auf und können als Funktionsmaterialien verwendet werden,^[64,65] der Bereich möglicher Anwendungen wird aber durch das Einführen von Porosität erheblich erweitert. Das selektive Entfernen einer Komponente kann jedoch, abhängig von ihrer Konnektivität und Kompatibilität, schwierig sein. Für ein gegebenes Kompositmaterial müssen Bedingungen gefunden werden, die das selektive Entfernen einer Komponente ohne Beeinträchtigung der anderen ermöglichen. Ferner müssen Bedingungen gefunden werden, die das Zusammenbrechen des Netzwerks nach der Templatentfernung verhindern.

Der einfachste und gängigste Ansatz zum Entfernen organischer Template aus organisch-anorganischen Kompositen ist Kalzinieren an Luft, bei dem sich Cellulose-template gewöhnlich bei Temperaturen über 250°C zersetzen. Im Fall empfindlicher Netzwerke müssen die Bedingungen zum Entfernen aber milder sein, wie beispielsweise säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse der Cellulose.

Das Entfernen des Templaats hat wesentlichen Einfluss auf die Struktur und die photischen Eigenschaften der so erhaltenen mesoporösen Proben. Durch Entfernen des Celluloseplaats (Brechungsindex $n = 1.51$)^[66] entstehen luftgefüllte Poren ($n = 1.00$), mit der Folge einer Verringerung des mittleren Brechungsindexes des mesoporösen Materials und damit einer Blauverschiebung der reflektierten Farbe. Kalzinieren kann zu einer Kontraktion der Filme führen, die die Porengrößenverteilung beeinflusst und ebenfalls eine Blauverschiebung verursacht.

3.2.1. Anorganische Materialien

Die gängigste Reaktion mit LLC-Templaten ist die Synthese von mesoporösem Siliciumoxid, die 1992 erstmals von Kresge et al. beschrieben wurde.^[67] Später wurde das Verfahren auf die Synthese poröser Materialien mit anderen Strukturen und Zusammensetzungen erweitert.^[68] Auch Cellulosederivate wie EC,^[54b] HPC^[54a] und CNCs wurden als Template für nanostrukturierte Materialien eingesetzt. Bei EC und HPC sind sehr hohe Konzentrationen für die Entstehung der chiral-nematischen Phase notwendig, was die Verwendung im Weichtemplatverfahren verkompliziert. Die höhere Viskosität infolge der hohen Konzentrationen verlangsamt die Selbstorganisation und erfordert aufgrund dessen eine spezielle Handhabung.

2003 beschrieben Thomas und Antonietti erstmals einen Ansatz zur Nanostrukturierung von Siliciumoxid mit HPC als weichem Templat.^[69] Siliciumoxidkomposite wurden durch Mischen einer wässrigen Lösung von HPC mit Tetramethylorthosilicat (TMOS) in Gegenwart von Salzsäure erhalten. Das Gemisch wurde Tage bis Wochen in einem verschlossenen Röhrchen aufbewahrt, damit sich die LLC-Phase bilden konnte (Abbildung 3a). Beim Eintreten des sichtbaren Schillerns der Mesophase wurde das Lösungsmittel langsam im Vakuum entfernt, um chiral-nematische Komposite zu erhalten. Die chiral-nematische Ordnung der HPC war im Komposit eindeutig bewahrt, während im kalzinierten Siliciumoxid keine chiral-nematische Fernordnung mehr erkennbar war. Die freistehenden Siliciumoxidfilme wurden mit TEM und Weitwinkel-Röntgenstreuung (wide-angle X-ray scattering, WAXS) untersucht und zeigten Mesoporosität nach Entfernen des Celluloseplaats (BET-Oberflächen von $568\text{--}1135\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$).

2010 synthetisierten Wang et al. Ethylcyanethylcellulose/Poly(3-(methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan)-Komposite (E-CE)/P(MPTOS).^[70] Die Komposite wurden durch Mischen von 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan (MPTOS), Divinylbenzol (DVB, Vernetzer) und einem Initiator mit Ethylcyanethylcellulose (E-CE) in Essigsäure erhalten. Das klare Gemisch bildete bei Raumtemperatur im Dunkeln innerhalb von zwei Wochen eine chiral-nematische Phase (Abbildung 3c). Anschließend wurde es zwischen zwei Glasplatten eingeschlossen und mit UV-Licht bestrahlt, um die Polymerisation auszulösen. Nach Trocknen bei 40°C im Vakuum wurde restliche Essigsäure entfernt, wobei transparente Filme mit chiraler Überstruktur erhalten wurden, wie durch SEM-Analyse belegt wurde (Abbildung 3b). Durch Kalzinieren von (E-CE)/Siliciumoxid-Kompositen bei

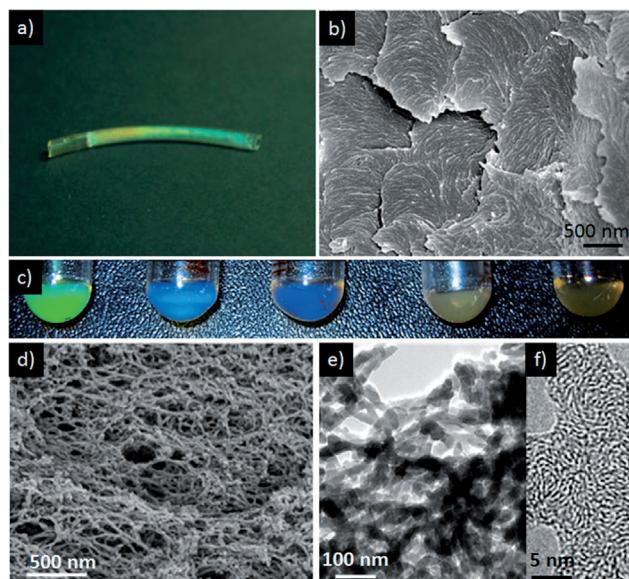


Abbildung 3. a) Photo eines HPC/Siliciumoxid-Gemisches mit der Entstehung der flüssigkristallinen Phase, wie beschrieben von Thomas und Antonietti; b) SEM-Charakterisierung von (E-CE)/P(MPTOS)-Kompositen; c) Photos der chiral-nematischen Phase von (E-CE)/P(MPTOS) in Essigsäure mit verschiedenen Konzentrationen, wie beschrieben von Wang et al.; d) SEM- und e,f) TEM-Aufnahmen der Siliciumoxidproben von Wang et al. nach Kalzinieren. Wiedergabe und Adoption mit Genehmigung von John Wiley and Sons und Springer.^[69,70]

550°C an Luft wurde poröses Siliciumoxid mit BET-Oberflächen von $330\text{--}837\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und BJH-Porengrößenverteilungen von $4.8\text{--}9.5\text{ nm}$ erhalten. Durch SEM (Abbildung 3d) und TEM (Abbildung 3e,f) wurde beobachtet, dass die Morphologie der Siliciumoxidmaterialien von der Konzentration der Siliciumoxidvorstufe im Komposit abhängt.

Im gleichen Jahr nutzten MacLachlan und Mitarbeiter die Selbstorganisation von Cellulose in flüssigen $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösungen für die Herstellung von Cellulose/Metallnitrid-Komplexen.^[71] Abhängig von der Cellulosekonzentration wurde eine LC-Phase (ca. 8% (w/v)) oder ein Gel (30% (w/v)) erhalten. Die LC- oder Gel-Phase wurde mit einer metallhaltigen Vorstufe ($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$ oder VCl_4) versetzt, um nach Entfernen des Ammoniaks Titan- und Vanadiumnitrid/Cellulose-Komposite zu erhalten. Nach Kalzinieren unter flüssigem NH_3 wurde nanoporöses Titan- oder Vanadiumnitrid als flockiges schwarzes Pulver mit BET-Oberflächen von $80\text{--}600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ erhalten. Durch SEM (Abbildung 4a) in Verbindung mit Gasadsorptionsanalyse wurde bestätigt, dass die Materialien abhängig vom Cellulose/Metallvorstufen-Verhältnis eine hohe Porosität im Bereich von Mikro- über Mesobis hin zu Makroporen aufweisen. Bei diesen über flüssigkristalline Template erhaltenen Materialien wurde keine chiral-nematische Fernordnung beobachtet, sie zeigten aber eine ungewöhnliche Morphologie, vermutlich infolge der Bildung einer flüssigkristallinen Phase der Cellulose in flüssigem Ammoniak.

Auch nanokristallines Chitin (NCh) bildet eine LLC-Phase, und kürzlich wurden chiral-nematische Komposite mit diesem Material beschrieben. Belamie und Mitarbeiter sowie

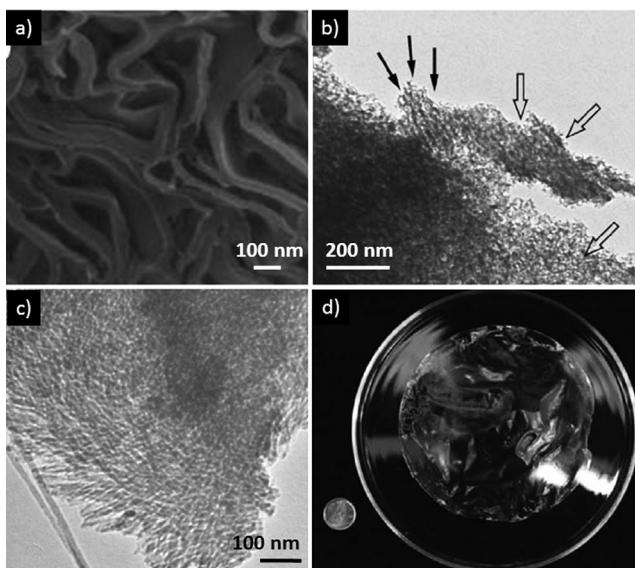


Abbildung 4. a) SEM-Aufnahmen von porösem Titannitrid, wie beschrieben von Qi et al.; b) TEM-Aufnahmen der von Dujardin et al. beschriebenen mesoporösen Siliciumoxidproben (Pfeile zeigen die Projektionen der porösen Strukturen innerhalb der Ebene (dunkel) und außerhalb der Ebene (hell)); c) TEM-Aufnahme und d) Photo der chiral-nematischen mesoporösen Siliciumoxidfilme von MacLachlan und Mitarbeitern (Zehncentstück zum Größenvergleich). Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung von John Wiley and Sons, Nature Publishing Group und The Royal Chemical Society.^[30,42,71,74]

Nguyen et al. stellten durch EISA Nanokompositmaterialien aus NCh und Siliciumoxid oder Organosilicat her.^[31,32,72] Die Kompositmaterialien zeigten keine chiral-nematische Ordnung. Elektronenmikroskopie gab aber Hinweise auf eine geschichtete nematische Struktur in den Kompositen.

Wie bereits erwähnt, haben Cellulosederivate wie EC und HPC als Template wegen ihrer hohen Viskosität und langsamem Organisation erhebliche Nachteile bei der Maßstabsvergrößerung. Im Unterschied dazu sind CNCs mit ihren nanometergroßen Abmessungen, ihrer anisotropen Form, ihrer großen Oberfläche und der schnellen Entstehung der LLC-Phase bei niedriger Konzentration in wässrigen Suspensionen als Template sehr vorteilhaft.^[54c] Die ungestörte gemeinsame Kondensation verschiedener anorganischer und organischer Vorstufen in Gegenwart von CNCs macht EISA zu einem vielversprechenden Ansatz für die Entwicklung neuer Routen zu Funktionsmaterialien mit chiral-nematischen Strukturen.

Das erste Beispiel des Einsatzes von CNCs als Templat wurde 2003 von Mann und Mitarbeitern beschrieben.^[30] Zu einer wässrigen Suspension von CNCs wurde eine vorhydrolysierte TMOS-Lösung gegeben und nach EISA ein CNC/Siliciumoxid-Komposit erhalten. Die Materialien waren vor und nach dem Kalzinieren doppelbrechend. Das kalzinierte Siliciumoxid zeigte sich unter dem TEM mesoporös (Abbildung 4b), eine Einprägung der chiral-nematischen Phase konnte aber nicht eindeutig nachgewiesen werden. 2007 stellten Shin und Exarhos mit CNC-Templaten poröse Titanfilme her.^[73] In einem ersten Schritt wurde eine Titan(IV)-bis(ammoniumlactat)dihydroxid-Vorstufe (Tyzor-LA) mit

CNC-Suspensionen gemischt, um anschließend durch Auffüllen ein weißes Kompositmaterial zu erhalten. Zentrifugation lieferte einen freistehenden Film, der bei Umgebungsbedingungen getrocknet wurde. Unter den eingesetzten Bedingungen blieb die charakteristische nematische Struktur der CNCs aber nicht bewahrt.

Bei den bisher beschriebenen Beispielen wurde die Selbstorganisation von Cellulose-Template zur Konstruktion nanostrukturierter Kompositmaterialien genutzt. Dabei wurde aber die chiral-nematische Ordnung des Templaats nach dem Entfernen des Templaats nicht in der Matrix beibehalten.

2010 entdeckten Shopsowitz et al., dass Alkoxydsilanvorstufen, z.B. TMOS und Tetraethylorthosilicat (TEOS), mit der Selbstorganisation von CNCs in wässrigen Suspensionen vereinbar sind und homogene Komposite mit kräftig schillernden Farben ergeben.^[42] Die reflektierte Farbe der Filme konnte durch Zugeben von Salz oder Variieren des Siliciumoxid/CNC-Verhältnisses vom UV- in den Nah-IR-Bereich verschoben werden.^[75] Durch CD-Spektroskopie wurden intensive Signale mit positiver Elliptizität bei der gleichen Wellenlänge gemessen, bei der sie auch mit UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen wurden, ein Hinweis darauf, dass die Reflexion ausschließlich linkshändig zirkular polarisiert ist, und eine Bestätigung, dass die chiral-nematische Struktur von CNCs tatsächlich in das Kompositmaterial übertragen wurde. Erfolgreiche EISA erforderte einen engen pH-Bereich der Suspension von etwa 2.5–4. Außerhalb dieses Bereichs wurden achirale und optisch dichte Komposite erhalten. Da die Brechungsindizes von CNCs und Siliciumoxid ähnlich sind, wird die Verschiebung der reflektierten Wellenlänge hauptsächlich auf eine Veränderung der Helixganghöhe zurückgeführt. Entfernen der Cellulose durch Kalzinieren lieferte mesoporöse Siliciumoxidfilme, deren Farbigkeit ihrer chiral-nematischen Struktur zugeschrieben wurde. TEM-Aufnahmen (Abbildung 4c) und Stickstoffadsorptionsmessungen der kalzinierten Siliciumoxidfilme belegen Mesoporosität mit großen Oberflächen im Bereich von 300–800 m² g⁻¹ und Porenvolumina von 0.25–0.60 cm³ g⁻¹, die von der Zusammensetzung abhängen. Die BJH-Porengrößenverteilungen zeigen Maximalwerte von 3.5–4.0 nm, ein Hinweis auf Replikation einzelner CNCs und nicht von Bündeln dieser in der Porenstruktur. Diese Porengröße ist kleiner als die Durchmesser der einzelnen, als Templat verwendeten CNCs, sodass sich die Siliciumoxid-Porenwände während des Kalzinierens zusammengezogen haben müssen, mit der Folge einer Blauverschiebung der reflektierten Farbe gegenüber jener der entsprechenden Kompositfilme. Die kräftigen Farben und die unter einem Polarisationsmikroskop beobachtete Doppelbrechung der kalzinierten Filme entstehen durch Anisotropie der mesoskopischen Ordnung der Poren, die durch die CNC-Selbstorganisation induziert wird. Dies waren die ersten Beispiele von chiral-nematischen mesoporösen Siliciumoxidfilmen.

Oft wird während der letzten Trocknungsstadien starke Rissbildung durch Kapillardruckgradienten beobachtet, was eine wesentliche Einschränkung für Anwendungen darstellt. Kelly et al. fanden, dass die Zugabe einfacher Polyole (z.B. Glucose) zur CNC-Dispersion vor der EISA die Kinetik des Sol-Gel-Härtens verändert^[76] und zu großen, rissfreien

Kompositfilmen führt.^[74] Kalzinieren der Komposite lieferte rissfreie Siliciumoxidfilme mit Durchmessern von etwa 15 cm (Abbildung 4d). Die Daten lassen darauf schließen, dass das modifizierte Herstellungsverfahren die optischen Eigenchaften und die Mesoporosität der hergestellten Siliciumoxidfilme nicht wesentlich beeinflusst. Hochauflösende SEM bestätigt eine erfolgreiche Replikation der chiral-nematischen Ordnung der CNCs in den über das Sol-Gel-Verfahren erhaltenen Materialien.

Dieser Siliciumoxidansatz wurde auf andere Sol-Gel-Vorstufen des Typs $(RO)_xSi-R'-Si(OR)_3$ (R' = aliphatisch, Aryl) ausgedehnt, um periodische mesoporöse Organosilicatmaterialien zu erhalten.^[75,77] Durch Einbau organischer Spacer können die mechanischen Eigenschaften der glasartigen Materialien verbessert und zusätzliche Funktionalitäten eingebaut werden. Um die thermische Zersetzung der organischen Linker zu verhindern, wurde ein alternatives Verfahren zum Entfernen von CNCs aus Organosilicatmaterialien entwickelt.^[77] Durch 18-stündige Behandlung mit 6 M Schwefelsäure bei 100°C werden CNCs selektiv entfernt, ohne die chiral-nematische Struktur der Organosilicatmatrix zu beeinträchtigen. Nachfolgendes Spülen mit einer H_2O_2/H_2SO_4 -Lösung wäscht zurückbleibende Nebenprodukte der Cellulosezersetzung aus, und es werden transparente und vollständig farblose Filme erhalten, die nach dem Trocknen schillernde Farben zeigen (Abbildung 5a). CNCs können mit H_2SO_4 selektiv aus alkylverbrückten Organosilicatkompisen entfernt werden, für phenylenverbrücktes Siliciumoxid liefert das Verfahren aber gelbe Organosilicatfilme.^[78] Die Färbung wird einer Sulfonierung von Arylgruppen zugeschrieben. Aus diesem Grund wurde ein alternatives CNC-Hydrolyseverfahren entwickelt, bei dem HCl verwendet wird,

gefolgt von Spülen mit Silber-aktiviertem H_2O_2 . Das vollständige Entfernen der CNCs unter Erhaltung des Organo-silicats in den Porenwänden wurden durch Festkörper-¹³C- und -²⁹Si-Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning(CP/MAS)-NMR-Spektroskopie bestätigt. Im Vergleich zu aus Siliciumoxidvorstufen (TMOS) hergestellten, spröden Siliciumoxidfilmen haben mit verbrückenden organischen Gruppen hergestellte Organosilicatfilme eine wesentlich verbesserte Biegsamkeit und Zugfestigkeit (Abbildung 5b). Durch Stickstoffadsorptionsanalyse wurde gezeigt, dass mesoporöse Organosilicatfilme große Oberflächen aufweisen. Die beobachteten Porenvolumina ($0.6\text{--}1.0\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) und -durchmesser (8–9 nm) passen zu den elektronenmikroskopisch gemessenen mittleren Durchmessern von CNCs. Daher bietet das Verfahren zur Templatentfernung (Säureextraktion gegenüber Kalzinieren) indirekt eine Möglichkeit, Poredurchmesser und -volumen der erhaltenen Materialien zu steuern. Die Mesoporen der Organosilicatmaterialien können durch Helium-Ionenmikroskopie (HIM) visualisiert werden (ein Verfahren, das die direkte Abbildung dieser isolierenden Materialien ohne eine leitfähige Beschichtung ermöglicht), um faszinierende Einzelheiten ihrer Morphologie offenzulegen (Abbildung 5c,d).^[78] Die Fernordnung in den Materialien ist deutlich zu sehen, und bei hoher Auflösung können die einzelnen Mesoporen sichtbar gemacht werden. Der durch HIM gemessene mittlere Poredurchmesser beträgt (8.4 ± 2.1) nm, in guter Übereinstimmung mit den durch Stickstoffadsorptionsanalyse gemessenen Poredurchmessern.

Durch Oberflächenfunktionalisierung können zusätzliche Funktionalitäten in die chiral-nematischen Materialien eingebaut werden. So können neue Komponenten eingeführt werden, oder die Kompatibilität zwischen Oberfläche und Gästen kann verbessert werden. Hydrophile Poren von chiral-nematischen mesoporösen ethylenverbrückten Organosilicatfilmen wurden durch Funktionalisieren der Organosilicatoberfläche mit 1-(Triethoxysilyl)octan hydrophober.^[79] Elementaranalyse (EA) und thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigten einen Funktionalisierungsgrad für Octylgruppen zu Ethylenbrücken von etwa 1:10. Diese Derivatisierung wurde genutzt, um die Vereinbarkeit von möglichen hydrophoben Gastmolekülen mit der Organosilicat-oberfläche zu verbessern. Allerdings wurde noch nicht mehr unternommen, um die Materialoberfläche mit Cellulose-templaten zu modifizieren, sodass dieser interessante Bereich noch Raum für weitere Untersuchungen bietet.

Shopsowitz et al. entwickelten ein kostengünstiges und einfaches Verfahren zur Synthese von mesoporösem Kohlenstoff mit großer spezifischer Oberfläche, großem Porenvolume und chiral-nematischer Ordnung.^[80] Dabei werden zunächst CNC/Siliciumoxid-Kompositfilme nach der gleichen Methode synthetisiert, die zum Herstellen von schillernden mesoporösen Siliciumoxidfilmen angewendet wird.^[42] Pyrolyse der CNC/Siliciumoxid-Kompositfilme unter Stickstoff bei 900°C ergibt Kohlenstoff/Siliciumoxid-Komposite. Die Umwandlung von CNCs zu Kohlenstoff liefert laut TGA 30 Gew.-% mesoporösen Kohlenstoff. Freistehende mesoporöse Kohlenstofffilme wurden durch selektives Ätzen von Siliciumoxid mit wässriger Base erhalten. Das erhaltene Material erschien als glänzender schwarzer Film, der gemäß

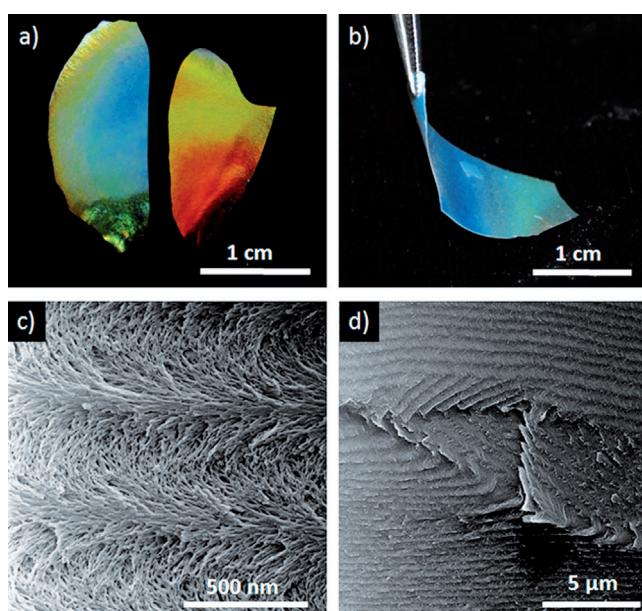


Abbildung 5. Photos von chiral-nematischen ethylenverbrückten Organosilicatfilmen, die a) deren Irisieren und b) ihre Flexibilität zeigen; c, d) gewundene Schicht-Nanostruktur in HIM-Aufnahmen. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung der American Chemical Society und der Royal Society of Chemistry.^[77,78,81]

EA-Messung aus 90 % Kohlenstoff und 1 % Wasserstoff zusammengesetzt war. Die restlichen 9 % bestanden laut energiedispersiver Röntgendiffraktionspektroskopie (EDX) hauptsächlich aus Sauerstoff, mit Spurenmengen von Natrium und Silicium. Röntgen-Pulverdiffraktion (PXRD) und Raman-Spektroskopie bestätigten, dass die Pyrolyse von CNC-Filmen unter inerten Bedingungen amorphen Kohlenstoff ergibt. Die Porosität der Kohlenstoff-Filme variiert mit der Siliciumoxidbeladung. Direkt aus CNCs hergestellte Kohlenstoff-Filme zeigen hauptsächlich Mikroporosität, während mit 65 Gew.-% CNCs und Siliciumoxid hergestellte Proben vollständig mesoporös waren. Die Oberfläche und das Porenvolumen der mesoporösen Proben betragen je nach Zusammensetzung $570\text{--}1460\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ bzw. $0.3\text{--}1.2\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. SEM dieser Proben zeigte eine helikale Morphologie ähnlich den entsprechenden Siliciumoxidproben, ein Hinweis auf chiral-nematische Ordnung.

3.2.2. Organische Materialien

Zusätzlich zu den in Abschnitt 3.2.1 besprochenen anorganischen Kompositmaterialien wurden mehrere Cellulose/Polymer-Komposite beschrieben. Oft werden CNCs wegen ihres hohen Elastizitätsmoduls zum Verstärken der mechanischen Eigenschaften organischer Polymere eingesetzt.^[82] Nach der ersten Beschreibung eines CNC-Nanokomposit auf Poly(styrol-co-butylacrylat)-Basis durch Favier et al. 1995^[83] wurde das Gebiet der CNC-verstärkten Polymere rasch erweitert.^[84] Wir konzentrieren uns hier auf den Einsatz von Cellulose-LLCs zum Übertragen der chiral-nematischen Struktur der Mesophase auf ein Polymernetzwerk. Die Polymerisation der Monomere kann während oder nach EISA erfolgen und durch Säure, Base oder UV-Bestrahlung induziert werden.^[54a, 85]

Mithilfe eines HPC-basierten Templaats konnte die chiral-nematische Ordnung von HPC in ein HPC/Poly(amidsäure)-Komposit übertragen werden.^[86] Nach Entfernen der HPC wurde die chiral-nematische Ordnung aber zerstört. Liao et al. beschrieben Polyacrylsäure/HPC-Komposit-Nanogelege,^[54a] bei denen HPC eine unkontrollierte Polymerisation verhindert. Es wurde nicht versucht, HPC aus dem Komposit zu entfernen. Eine ähnliche Strategie wurde mit EC verfolgt: EC wurde zum Herstellen von Polyanilin(PANI)-Nanofasern verwendet, bei denen die Länge der PANI-Ketten durch EC kontrolliert wurde. Nach dem Abschluss der Polymerisation des Anilins wurde die EC durch Lösungsmittelextraktion entfernt.^[88]

2012 beschrieben Tatsumi et al. ein Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)(PHEMA)/CNC-Kompositmaterial.^[89] Durch Phasentrennung wurden drei klare Kompositfilme erhalten, einer aus der isotropen (PHEMA-CNC_{iso}), ein zweiter aus der anisotropen (PHEMA-CNC_{aniso}) und ein dritter aus der gemischten Phase (PHEMA-CNC_{mix}). Während die anisotropen Probe unter dem Polarisationsmikroskop eine homogene charakteristische Textur (Abbildung 6a) mit einer chiral-nematischen Struktur zeigte, waren im isotropen Film nur kleine Bereiche mit einem charakteristischen Muster zu sehen. SEM der anisotropen Probe veranschaulicht die rotierende Schichtstruktur, die für chiral-nematische Ordnung

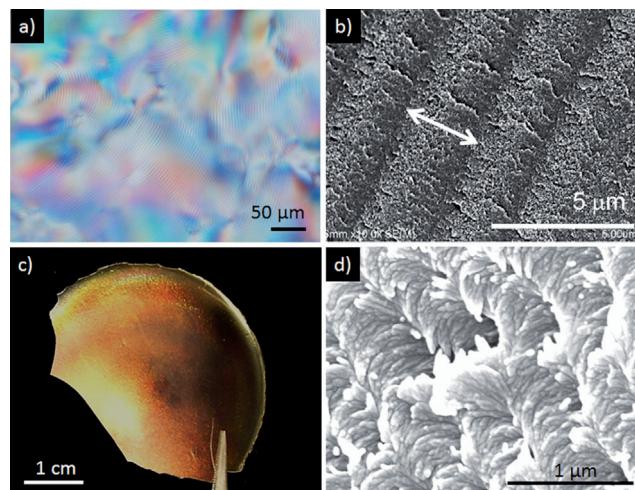


Abbildung 6. a) POM-Aufnahme der lyotropen flüssigkristallinen Phase einer wässrigen CNC-Suspension in Gegenwart von HEMA und b) SEM-Aufnahme des erhaltenen Polymer/CNC-Kompositen, wie beschrieben von Tatsumi et al.; c) Photo und d) SEM-Aufnahme von schillernden chiral-nematischen Polymer/CNC-Kompositen, wie beschrieben von Cheung et al. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung der American Chemical Society.^[47, 89]

in Filmen charakteristisch ist (Abbildung 6b). Leider ist die Helixganghöhe der Hydrogele zu groß, um zu photonischen Eigenschaften zu führen, aber alle drei Proben zeigten eine wesentliche Verbesserung der thermischen und mechanischen Eigenschaften gegenüber PHEMA.

2013 beschrieben Kelly et al. neue photonische Nanokomposithydrogele mit chiral-nematischer Ordnung, die durch Selbstorganisation einer wässrigen CNC-Dispersion mit verschiedenen Hydrogelmonomeren,^[65] einschließlich Acrylamid (AAm), *N*-Isopropylacrylamid (NIPAm), Acrylsäure (AAc), 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Polyethyleneglycoldimethacrylat (DiPEGMa) und Polyethyleneglycolmethacrylat (PEGMa), hergestellt wurden. Jedes der nichtionischen Monomere wurde in einer wässrigen Suspension von CNCs mit einem Vernetzer (*N,N'*-Methylenbisacrylamid (bis)) und einem Photoinitiator kombiniert. Nach EISA wurden die Strukturen durch UV-Licht-initiierte Polymerisation fixiert. Durch Erhöhen der Ionenstärke der Dispersion wurden Nanokomposithydrogele mit verschiedenen reflektierten Farben erhalten.

Bis vor kurzem wurde eine chiral-nematische Ordnung von CNCs nur in Wasser oder in wässrigen Lösungen beobachtet. Dies schränkt die Zahl der verwendbaren Vorstufenmaterialien stark ein, da viele von ihnen entweder in Wasser instabil oder unlöslich sind oder für die Organisation der CNCs zu schnell kondensieren. Daher ist ein einfaches Verfahren zum Dispergieren von CNCs in organischen Medien wünschenswert, das Wege zu neuen Kompositmaterialien ebnet würde. Es wurde versucht, dieses Ziel durch Oberflächenmodifikation von CNCs zu erreichen, beispielsweise durch Silylieren,^[90] Ppropfen^[91] oder einfaches Beschichten mit einem anionischen Tensid.^[92] In manchen Fällen bildeten die modifizierten CNCs chiral-nematische Phasen in organischen Medien, diese Strukturmerkmale blieben aber in getrockneten Filmen nicht erhalten.

Cheung et al. beschrieben, dass Umsetzung der sauren Form von CNCs (CNC-H) mit verschiedenen starken Basen, wie Alkalimetall- und quartären Ammoniumhydroxiden, gefolgt von Gefriertrocknen, was zu neutralisierten CNCs führt (CNC-X mit $X = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NMe_4^+ , NBu_4^+).^[47] CNC-Xs sind gut in polaren aprotischen organischen Lösungsmitteln dispergierbar, z.B. in Dimethylsulfoxid (DMSO), Formamid, *N*-Methylformamid (NMF) und Dimethylformamid (DMF). Mit Fourier-Transformations-(FTIR)-Infrarotspektroskopie und PXRD wurde bestätigt, dass die Neutralisation der CNCs die CNC-Zusammensetzung oder die Kristallinität nicht wesentlich verändert. Die verbesserte Dispergierbarkeit wurde der Neutralisation der Oberflächen-Sulfatspezies zugeschrieben, die die Wasserstoffbrücken zwischen den Partikeln verringert und die Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den Partikeln verstärkt. TGA zufolge sind Kationen-ausgetauschte CNC-Xs im Allgemeinen wärme-stabiler als ihre sauren Analoga. Dispersionen von CNC-Xs in polaren organischen Lösungsmitteln bilden bei EISA chiral-nematische Phasen unter Bildung fester Filme mit chiralen photonischen Eigenschaften, die von den CNC-X-Anfangskonzentrationen sowie der Größe und Hydrophobie der Kationen abhängen. In Einklang mit Befunden zu wässrigen CNC-X-Dispersionen wurde mit zunehmender Kationengröße die reflektierte Farbe blauverschoben, während mit steigender Hydrophobie der Alkylammoniumkationen eine Rotverschiebung erfolgte.

Ferner konnten die Autoren photonische Polymerkompositfilme durch Mischen von CNC-X-Dispersionen in DMF mit löslichen Polymeren, wie Polystyrol (PS), Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Polycarbonat (PC) und Poly(9-vinylcarbazol) (PVK) herstellen. Langsames Verdunsten des Lösungsmittels unter einem Strom trockener Luft lieferte Kompositfilme (Abbildung 6c) mit einer unter dem SEM homogenen chiral-nematischen Struktur (Abbildung 6d). Dabei war Arbeiten unter trockenen Bedingungen entscheidend, um eine Phasentrennung von Polymer und CNC-Suspension zu verhindern. Die Reflexionsmaxima der verschiedenen Polymerfilme lagen im Bereich von etwa 500 nm bei PC bis etwa 800 nm bei PS. Dies weist auf einen starken Einfluss der Hydrophobie der Polymere auf die EISA der CNCs hin. Die Ganghöhe der chiral-nematischen Struktur und die reflektierte Farbe konnten durch Zugabe von Salzen oder Variation des Polymer/CNC-Verhältnisses genauer eingestellt werden. Diese Entdeckung ebnete den Weg zur Synthese von chiral-nematischen Kompositmaterialien mit Polymeren, die mit wässrigen CNC-Suspensionen unvereinbar sind.

Bei Materialien, die zwei organische Stoffe mit ähnlichen Eigenschaften enthalten (CNC und Polymer), kann das selektive Entfernen eines der beiden schwierig sein. Durch Entfernen des Templaats entsteht aber Mesoporosität – eine wünschenswerte Eigenschaft, die den Bereich an möglichen Anwendungen dieser Materialien erweitert. Kürzlich beschrieben Khan et al. neue Phenol-Formaldehyd-Harze (PF-Harze), bei denen eine Entfernung des Templaats unter Beibehaltung der chiral-nematischen Ordnung der mesoporösen Polymerfilme gelungen ist. Mischen wässriger CNC-Suspensionen (3–5 Gew.-% bei pH 2.4–6.9) mit wasserlöslichen PF-,

Melamin-Harnstoff-Formaldehyd(MUF)- oder Harnstoff-Formaldehyd(UF)-Vorstufen lieferte nach Trocknen unter Umgebungsbedingungen freistehende Kompositfilme mit chiral-nematischer Ordnung.^[64,93] Die Farben der zum Teil hochflexiblen Filme können vom UV- bis hin zum Nah-IR-Bereich kontrolliert werden. Die Filme wurden durch thermisches Härteln des Harzes zu robusten, aber spröden Kompositfilmen vernetzt. Die PF-Harze zeigen nach Entfernen der CNCs eine erhebliche Mesoporosität, hohe mechanische Flexibilität und faszinierende einstellbare photonische Eigenschaften.^[93a] Die CNC-Template wurden durch 8–12-stündiges Behandeln des Kompositfilms mit einer Lösung von 16 Gew.-% NaOH bei 70°C selektiv entfernt. Wie durch FTIR-, Festkörper-NMR-Spektroskopie und TGA bestätigt, entfernt diese Behandlung 85–90 % der CNCs aus der Polymermatrix unter Bildung mesoporöser chiral-nematischer Harze. Die Kompositfilme sind spröde, die mesoporösen Harzfilme dagegen sehr flexibel mit einer hohen Zugfestigkeit von 89 MPa und einer Bruchdehnung von über 4.5 %. Ethanol-getränkete Proben, getrocknet mit überkritischem CO₂, zeigten BET-Oberflächen und Porenvolumina von 310–365 m² g⁻¹ bzw. 0.5–0.7 cm³ g⁻¹. Der berechnete BJH-Porendurchmesser beträgt ca. 7 nm und entspricht somit etwa dem Durchmesser der zuvor entfernten CNCs. Mit SEM wurde beobachtet, dass die chiral-nematische Struktur durch CNC-Template wirkungsvoll in die Harzmatrix eingebettet werden kann, sodass ihre Organisation auch nach dem Entfernen des Templaats erhalten bleibt.

CNCs wurden bei allen neuen Entwicklungen zur Synthese von mesoporösen photonischen Materialien mit chiral-nematischen Strukturen als LC-Opfertemplat eingesetzt. Im Unterschied zu diesem herkömmlichen Ansatz entwarfen Giese et al. Filme aus mesoporöser photonischer Cellulose (MPC) über ein konzeptionell neues, durch eine Zufallsentdeckung erhaltenes supramolekulares Kotemplatverfahren.^[93b] MPC kann über eine zweistufige Synthese erhalten werden. Im ersten Schritt werden aus CNCs und UF-Harz durch Selbstorganisation wässriger CNC-Dispersionen in Gegenwart einer UF-Vorstufe durch typische EISA chiral-nematische Kompositfilme (CNC-UF) hergestellt. Die Kompositfilme werden nach Wärmehärtung mit einer wässrigen 15-proz. KOH-Lösung bei 70°C behandelt, um das Templat zu entfernen. Überraschenderweise wurden statt des CNC-Templats das UF-Kotemplat sowie die Sulfatgruppen auf der CNC-Oberfläche entfernt. Das MPC-Cellulosematerial behält die ursprüngliche Nanostruktur des Komposit, nun aber mit Mesoporosität, hoher Flexibilität und verbesserten Wasserstabilität. Das Entfernen von UF-Harz unter Erhaltung der CNCs wurden durch FTIR-, Festkörper-NMR-Spektroskopie, XRD und EA bestätigt. Durch Stickstoffadsorptionsanalyse wurde gezeigt, dass mit überkritischem CO₂ getrocknete MPC eine große BET-Oberfläche von 250 m² g⁻¹ und ein Porenvolumen von 0.6 cm³ g⁻¹ mit einer Porengröße von 8 nm. Das Fehlen von Sulfatgruppen verhindert die Dispersion von MPC in polaren Lösungsmitteln und trägt zu ihrer Stabilität bei. Es ist anzumerken, dass die Alkalibehandlung von Kompositfilmen keine Merzerisierung der Cellulose bewirkt, sondern die Kristallinität verringert und damit die MPC flexibler macht.

Tabelle 1: Eigenschaften einiger mit CNC-Templaten erhaltener mesoporöser Materialien.

Materialien	BET-Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	mittl. Poredurchmesser [nm]	Wärmestabilität	Besonderheit	Lit.
Siliciumoxid	300–800	3.5–4.0	550 °C		Lit. [42, 75]
Organosilikat	400–500	8.0–9.0		verbesserte mechanische Eigenschaften	Lit. [77]
Titanoxid	150–230	2.5–7.9	600 °C		Lit. [94]
Kohlenstoff	578–1465	ca. 2.9	900 °C	freistehende Filme	Lit. [80]
Polymer	310–365	ca. 7.0	ca. 300 °C	hochflexibel	Lit. [93a]
MPC	ca. 250	ca. 8.0	ca. 300 °C	hochflexibel	Lit. [93b]

Diese Gruppe anorganischer und organischer Dünnfilme auf der Grundlage von Cellulose-Templaten dient als Basis für die Vielzahl von Funktionsmaterialien. Zwar haben die Kompositmaterialien wegen einer eingeprägten Mikrostruktur bereits interessante photonische Eigenschaften, jedoch kann das Einführen von Mesoporosität (Tabelle 1) in Verbindung mit chiral-nematischer Ordnung für die Aufnahme von Gastmolekülen nutzbar sein. Schema 3 gibt eine Übersicht der besprochenen Synthesestrategien und der damit erhaltenen Materialien.

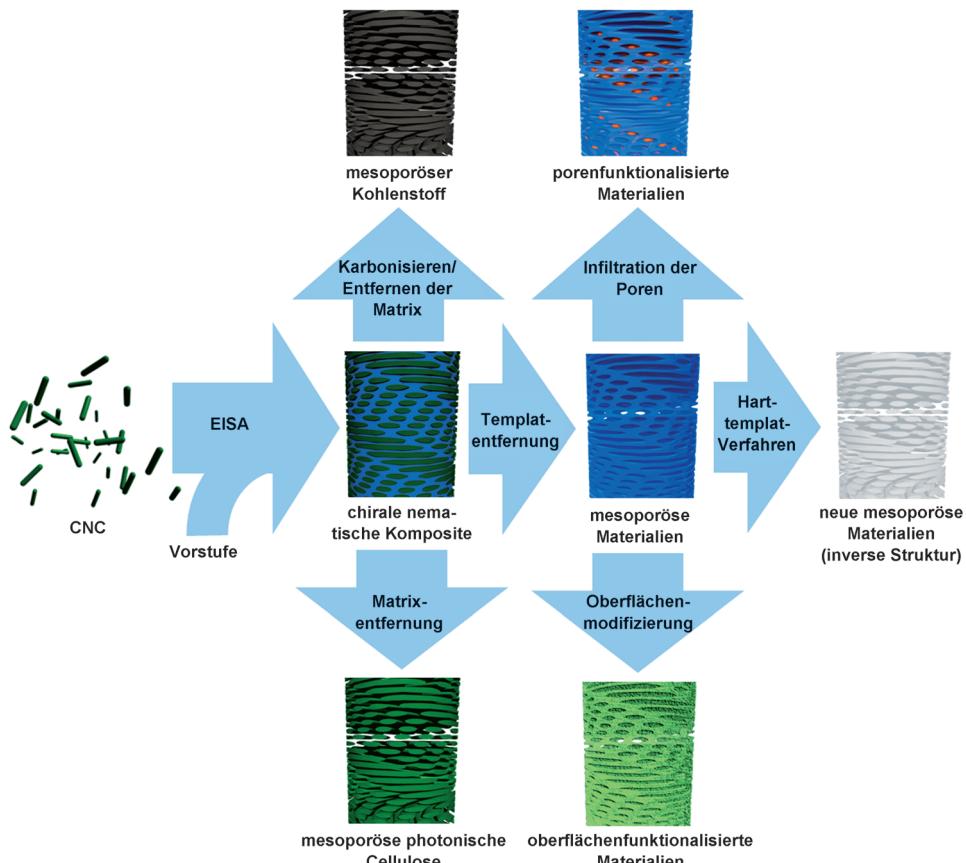
4. Funktionsmaterialien und Anwendungen

Der Schwerpunkt dieses Abschnitts liegt auf Materialien ausgehend von CNC-Templaten, da diese bereits gut hinsichtlich ihrer Anwendungen untersucht worden sind. Die Zahl von CNC-basierten oder -verstärkten Materialien ist groß, sodass sich die Übersicht auf aktuelle Funktionsmaterialien mit CNC-induzierter chiral-nematischer Ordnung konzentriert.

Das interessanteste Merkmal

der beschriebenen Materialien ist ihre Nanostruktur, die durch selektive Reflexion von zirkular polarisiertem Licht eine eindrucksvolle Färbung bewirkt. Einige Fossilien und Minerale sowie Tiere und Pflanzen zeigen lebhafte Farben durch hierarchische Organisation, und es sind sogar Beispiele von adaptiven strukturellen Farbspielen bekannt. Die Gründe für dieses Farbenspiel in der Natur (beispielsweise Mimikry, Signalgebung, Partnerwahl und Tarnung) sind nicht immer vollständig verstanden.^[95]

Färbung durch Beugung an nanometergroßen Strukturen inspiriert Materialwissenschaftler seit Jahrzehnten. Struktu-



Schema 3: Syntheseweg zu neuen nanostrukturierten Materialien mit chiral-nematischer Ordnung. In Gegenwart eines geeigneten Vorstufenmaterials bilden CNCs infolge von EISA ein Kompositmaterial. Entfernen des Templat wird ein mesoporöses Material zurück, das durch Infiltration der Poren oder Modifizieren der Oberfläche funktionalisiert oder als hartes Templat verwendet werden kann. Alternativ dazu liefert Karbonisieren mit nachfolgendem Entfernen von Siliciumoxid chiral-nematischen, mesoporösen Kohlenstoff, oder Entfernung der Matrix des Komposit ergibt Filme aus mesoporösen photonischen Cellulose (MPC).

reelle Färbung bietet die Möglichkeit zum Erzeugen interessanter Farben, die variierbar sind, nicht verblassen und keine toxischen Farbstoffe erfordern.^[96] Durch Auswählen geeigneter Bedingungen für CNC-Template kann die chiral-nematische Ordnung der LLC-Phase in neue Materialien eingeprägt werden (Abbildung 7a–c).

Das Übertragen einer nanoskopischen Chiralität auf Materialien wie Gläser, Keramik oder Polymere liefert Funktionsmaterialien mit möglichen Anwendungen in der Sensorik, der Katalyse und in optoelektronischen Einheiten. Dabei kann die Struktur der Materialien auf verschiedene

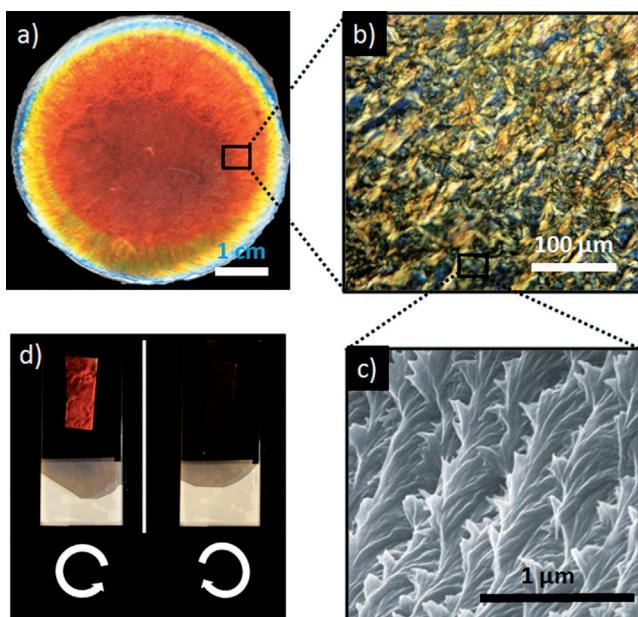


Abbildung 7. a) Optische Charakterisierung von Materialien mit chiral-nematischer Struktur, die lebhaftes Irisieren zeigen; b) Doppelbrechung unter gekreuzten Polarisatoren; c) verdrillte Schichten auf der Nanometerebene; d) typische Probe eines photonischen Polymeren unter links- und rechtshändigen Polarisatoren. Wiedergabe und Adaptation mit Genehmigung der American Chemical Society und von John Wiley and Sons.^[64,93a]

Weise hinsichtlich der Funktionalität und möglichen Anwendung genutzt werden: Erstens kann die Farbe des Materials durch Verändern des Brechungsindexes oder der Helixganghöhe der chiral-nematischen Struktur eingestellt werden (Abbildung 8). Dies ermöglicht den Einsatz solcher Materialien bei selektiven optischen Filtern oder neuartigen Displays. Zweitens kann die Triebkraft für die Farbänderung gemessen werden, mit der Möglichkeit zur Entwicklung neuer Sensoren. Wegen der besonderen Struktur dieser Materialien sind sowohl UV/Vis als auch CD-Spektroskopie zum Nachweis der Veränderungen geeignet. Zudem sind die mesoporösen Materialien für das Harttemplatverfahren geeignet und ermöglichen das Übertragen der chiral-nematischen Struktur auf anderweitig unzugängliche nanostrukturierte Materialien. Zusätzlich zum Einsatz der chiral-nematischen Struktur für die Sensorik oder zur Nanoabbildung ermöglichen die Oberflächenmodifizierung der Materialien und das Inkorporieren funktioneller Gastspezies (beispielsweise Nanopartikel, Quantenpunkte oder Polymere) neue Anwendungen, die Nutzen aus der mesoporösen Struktur und der Chiralität der neuen Wirtmaterialien ziehen.

Während sich die vorhergehenden Abschnitte mit der Synthese und den allgemeinen Eigenschaften der über LC-Templatverfahren aus CNCs und anderen Cellulosederivaten erhaltenen Materialien befassen, behandelt Abschnitt 4 Modifikationen und zukünftige Anwendungen dieser neuen Materialien.

4.1. Funktionalität durch Einstellen des Brechungsindexes

Mesoporöse Siliciumoxid- und Organosilicatfilme wurden 2010 und 2012 von Shopsowitz et al. beschrieben.^[42,77] Die chiral-nematische Struktur dieser Materialien führt zu brillanten Farben, die sich vom UV- bis zum Nah-IR-Bereich erstrecken. Wegen ihrer Starrheit sind die Strukturen und damit auch die Farben der Siliciumoxid- und Organosilicat-Netzwerke nach der Synthese fixiert. Diese Materialien zeigen keine Kristallinität, aber Doppelbrechung, die durch die Organisation der Poren entsteht, die wiederum aus der chiral-nematischen Ordnung des CNC-Templats folgt.^[97] Eine besondere Eigenschaft von chiral-nematischen mesoporösen Siliciumoxidfilmen, die sich aus der Doppelbrechung ergibt, ist eine Änderung von optischen Eigenschaften bei Infiltration der Poren mit isotropen Flüssigkeiten. So wird beispielsweise Wasser schnell absorbiert und führt zu vollständig transparenten Filmen unter Auslöschen der strukturellen Farben (Abbildung 9a). Dieser Effekt wird den ähnlichen Brechungsindizes der in den Poren absorbierten Flüssigkeit ($H_2O: n = 1.33$) und des mesoporösen Siliciumoxids ($SiO_2: n = 1.46$) zugeschrieben.^[98] Dieses Verhalten entspricht den photonischen Eigenschaften inverser Opale.^[99] Auch wenn die Reflexion für das bloße Auge vollständig beseitigt ist,

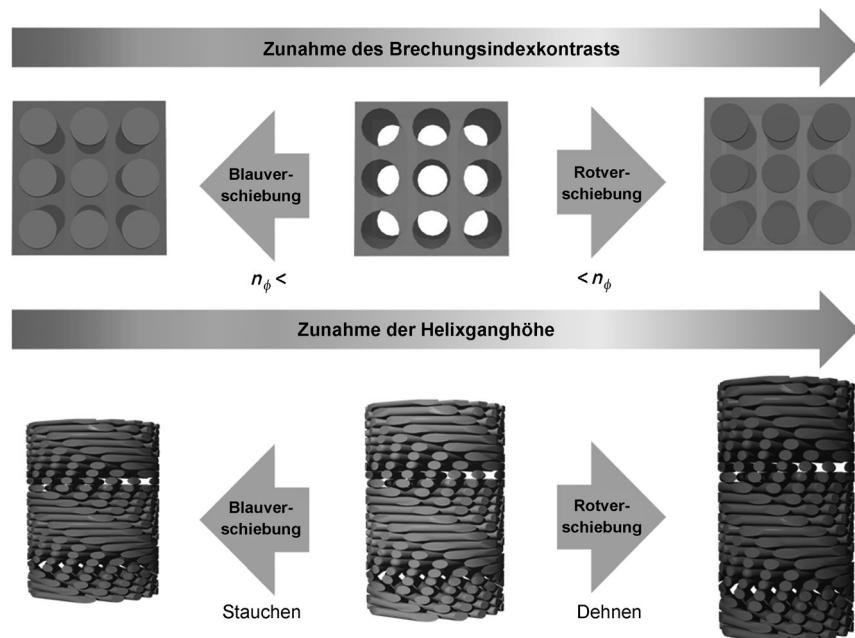


Abbildung 8. Postpräparative Manipulation der optischen Eigenschaften von photonischen Materialien mit chiral-nematischer Ordnung durch Verändern des Brechungsindexkontrasts oder der Helixganghöhe. Umgekehrt kann die Triebkraft der Veränderung der optischen Eigenschaften auch in der Analytik durch Beobachtung der UV/Vis- oder CD-Signale genutzt werden.

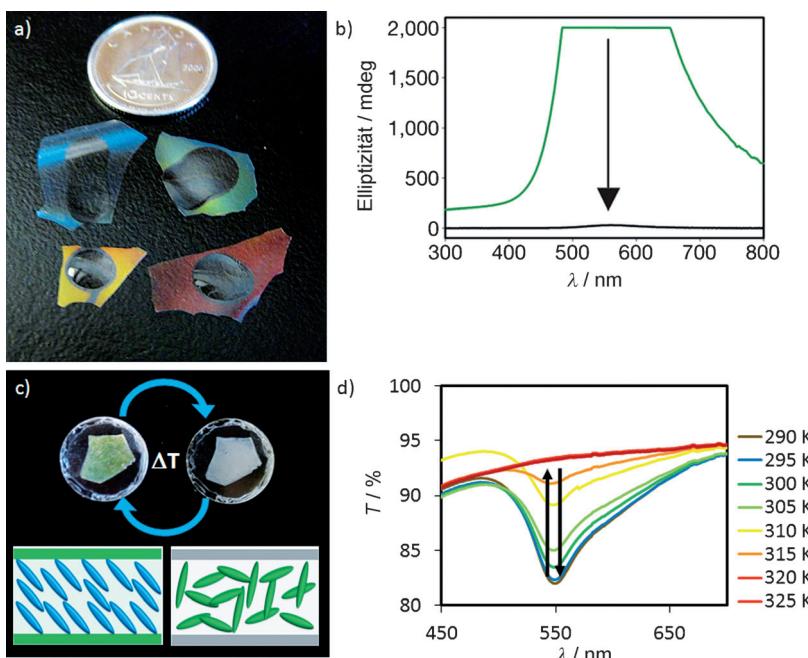


Abbildung 9. a) Photo von chiral-nematischen mesoporösen Siliciumoxidfilmen, die ihre strukturelle Farbe durch Infiltration von Wasser verlieren; b) die entsprechenden CD-Spektren vor (grün) und nach Eintauchen (schwarz) der Filme in Wasser; c) Photo von thermochromen *n*-Octyl-funktionalisierten Organosilicatfilmen, infiltriert mit 8CB bei Raumtemperatur (links) und 41 °C; d) Die UV/Vis-Spektren verdeutlichen die Abnahme der Absorption mit steigender Temperatur. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung der Nature Publishing Group und der American Chemical Society.^[42, 79]

führt der kleine Unterschied der Brechungsindizes zu einem leicht rotverschobenen Restsignal im CD-Spektrum (Abbildung 9b). Infiltration der Poren mit Lösungsmitteln, deren Brechungsindex jenem von Siliciumoxid besser entspricht (beispielsweise 2-Propanol: $n = 1.38$), führt zu einer stärkeren Rotverschiebung und für DMSO ($n = 1.48$) zu einer vollständigen Auslöschung des CD-Signals. Es wurde gezeigt, dass dünne Filme von chiral-nematischem mesoporösem Siliciumoxid verwendet werden können, um Veränderungen des Brechungsindexes von wässrigen Saccharoselösungen durch Beobachtung des CD-Signals nachzuweisen.^[75] Diese Infiltrationsexperimente belegen die Eignung der mesoporösen Siliciumoxid- und Organosilicatmaterialien für die Sensorik durch Beobachten des UV/Vis- oder CD-Signals. Dabei ist das CD-Signal empfindlicher und kann auch dann verwendet werden, wenn die Farbe der Lösung von einem stark absorbierenden Farbstoff dominiert wird.

2013 infiltrierten Giese et al. chiral-nematische mesoporöse Materialien mit thermotropen Flüssigkristallen, um Kompositstrukturen mit thermochromen Eigenschaften zu erhalten.^[79] Zur Farbsteuerung dieser Materialien wurden die Poren von *n*-Octyl-funktionalisierten Organosilicatfilmen mit 4-Cyan-4'-octylbiphenyl (8CB) infiltriert. Dieser Flüssigkristall reagiert auf Temperaturveränderung mit einer deutlichen Änderung der Orientierung der Mesogene und des Brechungsindexes.^[100] Bei Raumtemperatur erscheint das 8CB-beladene Kompositmaterial grün (Abbildung 9c). Bei Erwärmen auf die Phasenübergangstemperatur von 8CB (von nematisch zu isotrop bei 41 °C) wird das UV/Vis-Signal all-

mählich ausgelöscht (Abbildung 9d), bis schließlich bei 50 °C eine matt-graue Probe erhalten wurde. Der Vorgang ist reversibel mit einem kleinen Hystereseffekt bei den Heiz-Kühl-Zyklen. Um die Farbänderung des Materials auf molekularer Ebene aufzuklären, wurde ein ¹⁵N-markiertes Analogon von 8CB synthetisiert (¹⁵N-8CB) und in die Poren der *n*-Octyl-funktionalisierten Organosilicatfilme injiziert. Bei ¹⁵N-Festkörper-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen, einem wichtigen Hilfsmittel zur Untersuchung der Moleküldynamik von flüssigkristallinen Phasenübergängen, zeigten die Spektren breite Signale bei 21 °C. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die ¹⁵N-8CB-Mesogene in ihrem flüssigkristallinen Zustand entlang der Poren ausgerichtet sind. Im Unterschied dazu fallen die Maxima beim Erhitzen zum isotropen Zustand zu einem sehr scharfen Maximum zusammen. Diese Befunde stützen die Vermutung, dass die Farbänderung hauptsächlich von der Veränderung des Brechungsindexes durch die Ausrichtung der Flüssigkristalle im Inneren der Poren verursacht wird. Dabei ist es interessant, die Antwort der verkapselten Gastspezies zu nutzen, um die optischen Eigenschaften, die in erster Linie vom Wirt herrühren, zu beeinflussen.

Das reversible thermochrome Verhalten der

Komposite bietet einen neuen Weg zur Herstellung steuerbarer optischer Filter oder Temperatursensoren.

4.2. Funktionalität durch Einstellen der Helixganghöhe

Ein zweiter Weg zum Steuern und Modifizieren der optischen Eigenschaften von chiral-nematischen nanostrukturierten Materialien ist die Variation der Ganghöhe der chiral-nematischen Struktur. Dafür sind plastische oder elastische Materialien erforderlich, die komprimiert oder gedehnt werden können, ohne zu brechen. Hydrogele sind solche Materialien und können beim Aufquellen in Wasser ihre Abmessungen stark ändern. Daher sind photonische Hydrogele hochinteressant, die ausgeprägte Farbänderungen als Reaktion auf Veränderungen des osmotischen Drucks zeigen und somit als Sensoren für Analyten fungieren können.^[101] Es sind zwar bereits einige wenige chiral-nematische photonische Hydrogele bekannt,^[102] ein universeller Ansatz zur Herstellung funktioneller Hydrogele, die beispielsweise auf die Veränderungen des pH-Werts, der Temperatur oder der Lösungsmittelpolarität reagieren, fehlt aber noch.^[102] Kürzlich beschrieben Kelly et al. die Synthese einer Reihe von photonischen Hydrogele auf der Grundlage von CNCs (AAm, NIPAm, AAC, HEMa, PEGMa, bis, DiPEGMa) und ihre Fähigkeit, Veränderungen der Polarität von Lösungsmitteln, dem pH-Wert oder der Temperatur zu detektieren.^[65] Die Kompositmaterialien quellen in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln schnell und reversibel auf. Das Auf-

quellen geht mit einer deutlichen Rotverschiebung der Farbe durch eine Dehnung der chiral-nematischen Struktur der Hydrogele einher. So erfährt das PAAm-Nanokompositmaterial beispielsweise beim Aufquellen innerhalb von 150 s eine Rotverschiebung von Blau nach Farblos (Reflexionsmaximum liegt im Nah-IR-Bereich). Eintauchen des hydratisierten Films in Ethanol verschiebt das Reflexionsmaximum unverzüglich zurück in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums unter Wiedererscheinen der schillernden Farbe (Abbildung 10a). Diese Hydrogele sind als photonische Alkoholsensoren von Interesse, da eine Erhöhung des Ethanolgehalts zu einer systematischen Blauverschiebung der UV/Vis- und CD-Signale führt. Die Synthese dieser Hydrogele über Photopolymerisation erlaubt das Einfügen latenter Bilder, die nur im aufgequollenen Zustand in Erscheinung treten. Durch Erhöhen der Bestrahlungszeit werden die Hydrogele stärker vernetzt, was das Aufquellen im entsprechenden Bereich verringert. Daraus resultiert eine geringere Rotverschiebung der strukturellen Farbe beim Aufquellen. Dieses Konzept wird in Abbildung 10b veranschaulicht, wobei maskierte Bereiche (die weniger photovernetzt sind) eines homogenen trockenen photonischen Hydrogels in Wasser stärker aufquellen, bis sie Nah-IR-Licht reflektieren.

Durch Modifizieren der Hydrogelzusammensetzung können maßgeschneiderte photonische Hydrogele generiert werden, die auf verschiedene Reize ansprechen. So zeigen Polyacrylsäure-CNC-Hydrogele eine starke pH-Abhängigkeit und wirken so als photonische pH-Sensoren (Abbildung 10c). PNIPAm-CNC-Komposite erfahren eine temperaturinduzierte reversible Blauverschiebung von etwa 40 nm bei Erreichen ihrer unteren kritischen Lösungstemperatur. Bei 31 °C werden ein Wechsel von hydrophil zu hydrophob und somit eine Kontraktion der Probe erreicht.

Ein weiterer Weg zur Einführung von Funktionalität in chiral-nematische Hydrogele verläuft über postpräparative Oberflächenmodifizierung der CNCs durch Kationenaustausch. Die frisch synthetisierten CNC-Polymer-Komposite tragen acide Sulfatestergruppen, die bei Neutralisation des Gels in einer verdünnten Basenlösung leicht Kationen austauschen. Nach Kationenaustausch durch Titration mit Natrium-, Ammonium- oder Tetraalkylammoniumhydroxiden verändern die Nanokomposite ihr Quellverhalten deutlich. Die modifizierten Komposite zeigen erhöhtes Quellvermögen in Methanol, Ethanol, Aceton und 2-Propanol, wenn Größe und Hydrophobie der Kationen zunehmen (Abbildung 10d). Der simple Kationenaustausch ermöglicht die Herstellung vielfältiger maßgeschneiderter photonischer Hydrogele, sodass die postpräparative Modifizierung einen vielversprechenden Zugang zu neuen Funktionsmaterialien bietet, die durch das EISA-Verfahren nicht erhalten werden können.

MUF-CNC-Komposite zeigen wegen ihrer chiral-nematischen Struktur brillante Farben.^[64] Interessante Merkmale dieser Materialien sind ihre hohe Flexibilität sowie die Möglichkeit, ihre Farbe durch Pressen postpräparativ zu manipulieren. Proben mit einem hohen Gehalt an MUF-Polymer (40 Gew.-%) erscheinen wegen einer Helixganghöhe im Nah-IR-Bereich hellrot bis farblos. Das Pressen des Films

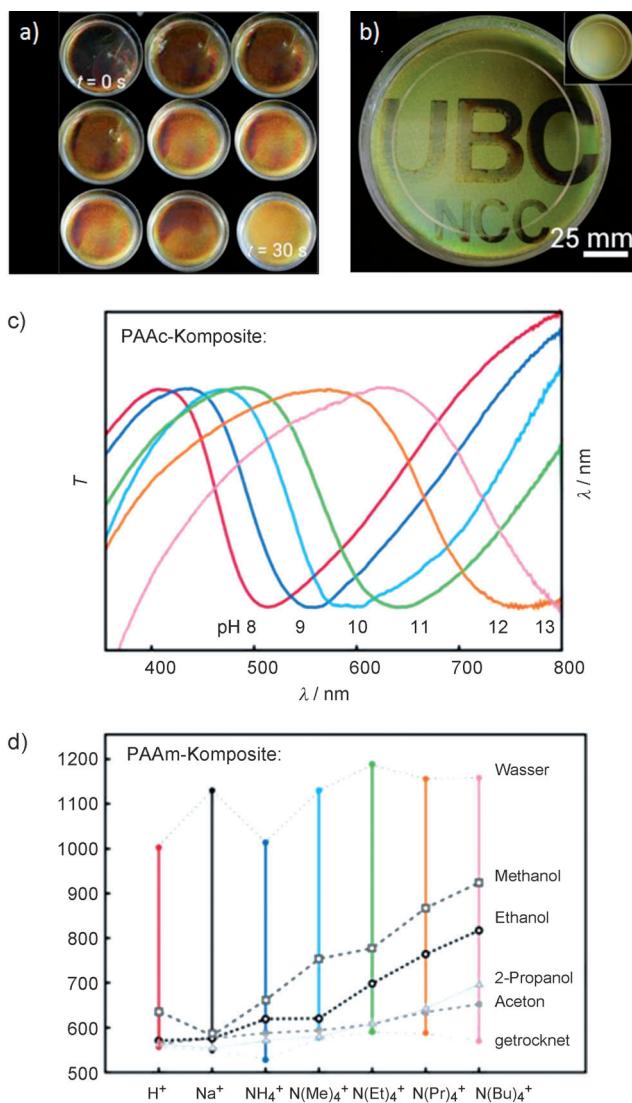


Abbildung 10. a) Zeitrafferaufnahmen der Kontraktion der Nanokomposithydrogelen (66% CNCs) in Ethanol; b) Photo eines photostrukturierten Hydrogelfilms, der bei Aufquellen des trockenen Films (Einschub) in Wasser ein latentes Bild sichtbar macht; c) Transmissionsspektren der sich verschiebenden Reflexion eines photonischen CNC/PAAc-Hydrogels bei Versetzen mit Base; d) graphische Darstellung der Reflexionsmaxima von Kationen-ausgetauschten CNC/PAAm-Kompositen in trockener Form und aufgequollen in verschiedenen Lösungsmitteln. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung von John Wiley and Sons und der American Chemical Society.^[65]

führt zu einer Reduktion der Ganghöhe der chiral-nematischen Struktur und damit zu einer deutlichen Blauverschiebung der reflektierten Farbe. Die Veränderung der Helixganghöhe kann durch UV/Vis- und CD-Spektroskopie (Abbildung 11 a) sowie durch SEM nachgewiesen werden. Durch thermisches Härteln bei 100 °C werden die Materialien strukturell fixiert, und das photonische Muster kann nicht weiter manipuliert werden. Postpräparatives Modifizieren der photonischen Eigenschaften von MUF-Proben ermöglicht das Einprägen photonischer Muster (Abbildung 11 b), die als Sicherheitsmerkmal von Dokumenten oder Geldscheinen verwendbar sein könnten.

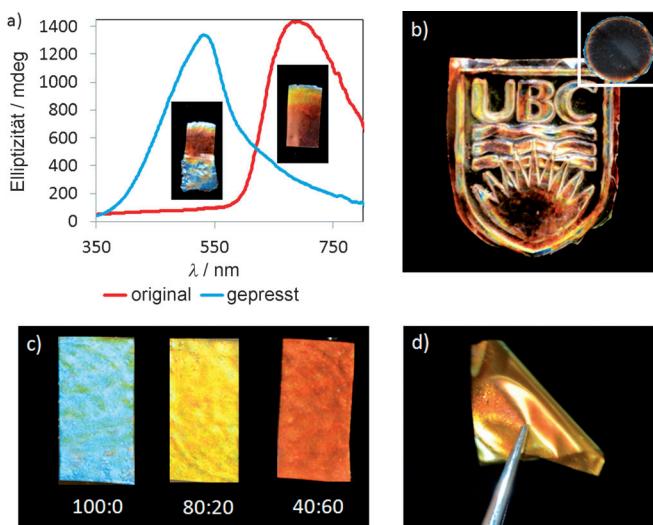


Abbildung 11. a) CD-Spektren mit Photos von MUF/CNC-Kompositstreifen vor und nach dem Pressen; b) Photo eines MUF/CNC-Kompositfilms mit einem eingeprägten photonischen Muster, wie aus dem im Einschub gezeigten Film erhalten; c) Photo von mesoporösen PF-Filmen nach dem Eintauchen in Ethanol/Wasser mit verschiedenen Verhältnissen; d) Photo eines mesoporösen PF-Harzes mit hoher Flexibilität. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung der American Chemical Society und von John Wiley and Sons.^[64, 93a]

Ähnlich können mesoporöse PF-Harze hergestellt werden, indem zuerst chiral-nematische PF-CNC-Komposite gebildet werden und anschließend das CNC-Templat extrahiert wird.^[93a] Diese Materialien weisen wegen ihrer mesoporösen Struktur ein überlegenes Quellverhalten auf und verändern ihre Farbe durch Aufquellen (in Wasser) oder Abquellen (in Ethanol) des Helixnetzwerks binnen Sekunden. Die Filme verändern bei Variieren des Anteils von Ethanol in Wasser systematisch ihre Farbe, was mit bloßem Auge gut verfolgbar (Abbildung 11c) und mit UV/Vis- und CD-Spektroskopie leicht zu quantifizieren ist. Das sehr schnelle Ansprechen der Proben auf Polaritätsveränderung des Lösungsmittels macht sie für Anwendungen in der Sensorik interessant. Wegen ihrer hohen Flexibilität (Abbildung 11d) können sie für die Entwicklung neuer Sicherheitsmerkmale verwendet werden. Unter links- und rechts-händigen Zirkularpolarisatoren zeigen die Filme einen sehr starken Kontrast (Abbildung 7d).

Durch schichtweise Abscheidung, gefolgt vom Entfernen des CNC-Templats, konnten zweischichtige mesoporöse photonische PF-Harze hergestellt werden.^[103] Die beiden Schichten der Filme unterscheiden sich in der Helixganghöhe der chiral-nematischen Struktur und können somit Licht zweier Wellenlängen reflektieren. Ferner zeigen diese Materialien ein interessantes Aktuatorverhalten: Während gewöhnliche doppelschichtige Aktuatormaterialien durch Kombination einer aktiven Schicht mit einem Substrat erhalten werden,^[104] bestehen die zweischichtigen mesoporösen PF-Harze aus zwei aktiven Schichten des gleichen Materials, die sich nur in ihrer Nanostruktur unterscheiden (Abbildung 12a). Die Strukturunterschiede der beiden Schichten hinsichtlich Porengröße und –dichte führen zu einem unsymmetrischen Quellverhalten, das den Materialien Aktua-

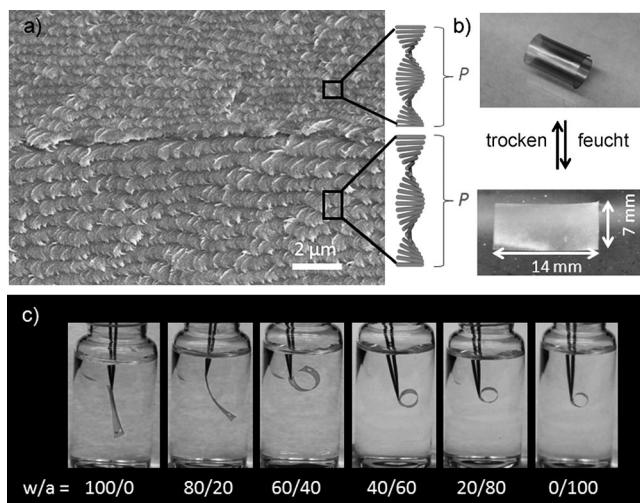


Abbildung 12. a) SEM-Aufnahme des Querschnitts einer mesoporösen Polymerdoppelschicht mit unterschiedlichen Helixganghöhen P der Schichten; b) Photos des Verwindens und Entwindens der doppelschichtigen mesoporösen Polymerfilme bei abwechselndem Tränken in Wasser und Trocknen; c) Photo der doppelschichtigen mesoporösen Polymerfilme in Gemischen von Wasser und Aceton (w/a). Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung von John Wiley and Sons.^[103]

toreigenschaften verleiht. In ausführlichen Quelluntersuchungen wurde gezeigt, dass die Schicht mit größerer Helixganghöhe und größerer Porengröße stärker aufquillt als die mit geringerer Helixganghöhe. Dies führt zu einem Aufrollen und Strecken der Materialien beim Trocknen und Quellen in polaren Lösungsmitteln. Durch Quellen in Wasser entfaltet sich eine trockene aufgerollte Probe innerhalb von 10 s vollständig. Anschließendes Eintauchen in Aceton stellt innerhalb von 14 s wieder den Ausgangszustand her, wobei eine unwesentliche mechanische Ermüdung beobachtet wird (Abbildung 12 b,c). Somit erfolgt die Reaktion des Materials auf veränderte Umgebungsbedingungen deutlich schneller als bei zuvor beschriebenen Aktuatoren auf HPC-Basis^[105] oder Polymermikrogelen, die Muskeln nachahmen.^[106] Die reversible Biegbarkeit sowie das photonische Verhalten der Proben wird dem Permeabilitätsunterschied der einzelnen Schichten und dem daraus folgenden Unterschied der Ausdehnung oder Kontraktion in der doppelschichtigen chiral-nematischen Struktur zugeschrieben. Die schnelle mechanische und photonische Reaktion der doppelschichtigen Materialien ist das erste Beispiel für ein mehrschichtiges Material mit dynamischen photonischen Eigenschaften und könnte zu Anwendungen in der Optik und der Robotik führen.

Die Behandlung von UF-CNC-Harzen mit alkalischen Lösungen führte zur Entfernung des UF-Harzes und ließ eine chiral-nematische mesoporöse Form von Cellulose, MPC, zurück. Aufgrund ihrer Mesoporösität reagiert MPC schnell auf Polaritätsveränderungen durch entsprechendes Aufquellen (Abbildung 13a–c), was aufgrund der photonischen Eigenschaften für das bloße Auge erkennbar ist. (Abbildung 13b). In reinem Ethanol erscheint der Film tiefblau mit einem Maximum der reflektierten Wellenlänge bei 430 nm. Allmähliches Erhöhen des Wassergehalts führt zu einer Rotverschiebung, die in reinem Wasser ihr Maximum bei 840 nm erreicht. Die Verschiebung der Signale in den UV/

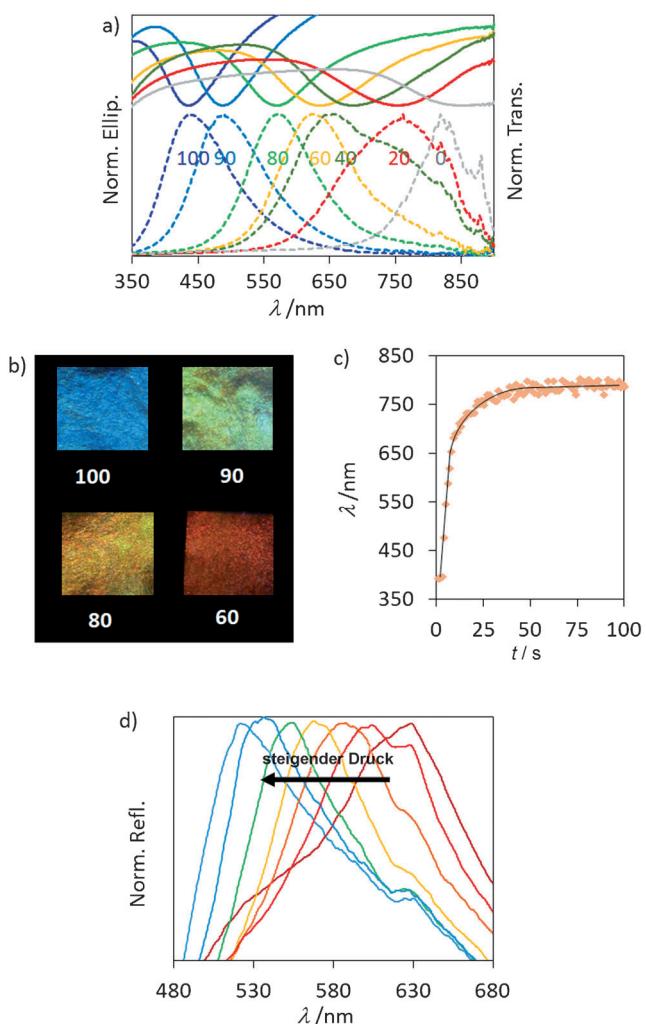


Abbildung 13. a) UV/Vis/CD-Daten und b) Photos von MPC-Proben, eingetaucht in verschiedene Wasser/Ethanol-Gemische (die Zahlenwerte geben den %-Anteil an Ethanol an); c) Quellkinetik von MPC bei Eintauchen in Wasser; d) Reflektionsspektren von wassergequollenen Proben unter Druck. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung von John Wiley and Sons.^[93b]

Vis- und CD-Spektren um ca. 400 nm (Abbildung 13 a) erfolgt innerhalb von 10 s, wodurch das Material interessant für Anwendungen in der Sensorik wird. Noch eindrucksvoller sind die hohe Flexibilität und das piezochrome Verhalten der in Wasser aufgequollenen Proben. Bei Kompression erfährt die Struktur eine reversible Stauchung der Helixganghöhe mit einer gut sichtbaren Blauverschiebung um mehr als 100 nm (Abbildung 13 d). Die anfänglich farblosen Proben reflektieren im Nah-IR-Bereich (große Helixganghöhe). Durch Kompression wird die chiral-nematische Struktur gestaucht, was zu einer Blauverschiebung der Reflexion in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums führt. Die systematische Verschiebung der reflektierten Wellenlänge bietet die Möglichkeit für eine neuartige Druckdetektion durch Nutzung der photonischen Eigenschaften der chiral-nematischen Struktur der MPC. Da MPC nur aus Cellulose besteht, ist dies eine originäre funktionelle Anwendung von Cellulosefilmen.

4.3. Chiralitätstransfer

Eine weitere interessante Funktion von chiral-nematischen Materialien außer der Einstellung der Ganghöhe oder des Brechungsindexes ist auch die Übertragung der chiralen Information auf Gastspezies. In den Mesoporen der chiral-nematischen Strukturen können Moleküle, Polymere und Nanopartikel als Gastspezies eingebracht werden. Für diese Hybridmaterialien gibt es Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse, Biosensorik und optoelektronischen Einheiten.

Das Harttemplatverfahren hat sich zu einer wichtigen Methode der Materialchemie für die Synthese neuer, hochgeordneter Materialien, wie photonischer Kristalle, entwickelt.^[107] Der mesoporöse Wirt wirkt als Schablone und überträgt ein Negativbild der Nanostruktur auf ein neues Material. Dabei ähnelt die Nanostruktur dieses neuen Materials der ursprünglichen Mesophase, die als Templat für den Wirt verwendet worden ist. Nach selektivem Ätzen des Wirttemplates wird ein neues nanostrukturiertes Material erhalten. Harte Template ermöglichen die Synthese nanostrukturierter Materialien, deren Vorstufen mit der Selbstanorganisation eines LLC-Templats unvereinbar sind.^[108] So verläuft die Hydrolyse von Titan(IV)-Vorstufen im Allgemeinen zu schnell für die Verwendung bei wässrigen LLC-Templatstrategien. In den vergangenen beiden Jahrzehnten wurden verschiedene Ansätze zur Synthese neuer mesoporöser Materialien über das Harttemplatverfahren genutzt.^[10b, 109]

2011 beschrieben MacLachlan und Mitarbeiter die Herstellung von Filmen aus chiral-nematischem mesoporösem Kohlenstoff (CNMC) mit sehr großen BET-Oberflächen von $1465 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Abbildung 14 a) durch das Harttemplatverfahren.^[80] Zuvor wurde mesoporöser Kohlenstoff^[110] durch Beladen von porösem Siliciumoxid mit einer geeigneten Kohlenstoffquelle, oft Saccharose, gefolgt von Karbonisieren und anschließendem Entfernen des Siliciumoxidtemplates durch Ätzen, hergestellt. Im Unterschied dazu wurde chiral-nematischer mesoporöser Kohlenstoff auf einem einfacheren Weg

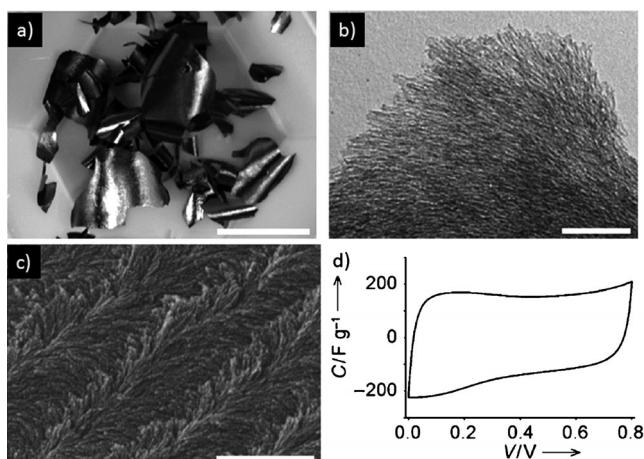


Abbildung 14. a) Photo einer CNMC-Probe (Maßstabsbalken: 2 cm); b) TEM-Aufnahme von CNMC (Maßstabsbalken: 200 nm); c) SEM-Aufnahme von CNMC (Maßstabsbalken: 500 nm); d) zyklisches Voltammogramm eines symmetrisch aufgebauten Kondensators in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (Vorschubgeschwindigkeit = 2 mVs^{-1}). Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung von John Wiley and Sons.^[80]

hergestellt, der das ursprüngliche CNC-Templat als Kohlenstoffquelle nutzte. So lieferte Pyrolyse eines Siliciumoxid-CNC-Kompositfilms in einer inerten Atmosphäre hochgeordnete CNMC-Filme mit chiral-nematischer Fernordnung. Die Untersuchung mit SEM und TEM (Abbildung 14 b,c) bestätigte die chiral-nematische Struktur des Kohlenstoffs. Der Kohlenstoff selbst wurde als hartes Templat für Siliciumoxid verwendet, das sich als chiral-nematisch erwies. Da mesoporöser Kohlenstoff ein interessantes Material für Anwendungen in elektrochemischen Kondensatoren, Katalysatorträgern und Feldeffekttransistoren ist,^[110a,111] wurden die elektrochemischen Eigenschaften der CNMCs untersucht. Durch temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen wurde gezeigt, dass der Kohlenstoff bei 20–180°C halbleitend ist. Zusätzlich erwies sich das Material als wirkungsvolle Elektrode für Superkondensatoren. Dazu wurde ein CNMC-Film zwischen zwei Elektroden mit 1 M H₂SO₄ als Elektrolyt gepresst. Das Zyklovoltammogramm (CV) zeigt eine Rechteckform mit einem leichten Anstieg, ein Hinweis auf faradaysche Prozesse an den Elektroden (Abbildung 14 d). Das galvanostatische Ladungs-/Entladungsprofil zeigt ein beinahe ideales Kondensatorverhalten mit einer Kapazität von 170 F g⁻¹ bei einer Stromlast von 230 mA g⁻¹. Diese Daten stimmen mit den Daten zuvor beschriebener Kohlenstoffmaterialien überein.^[112] Auch wenn das Potenzial der neuen CNMC-Filme für z.B. elektrochemische und Energiespeichereinheiten demonstriert wurde, steht die Funktionalität der Materialien nicht mit der chiral-nematischen Struktur in Beziehung. Weitere Studien sind erforderlich, um die Verwendung dieser Materialien bei der enantioselektiven Katalyse, der elektrochemischen Synthese und der Sensorik abzuklären.

Zum prinzipiellen Nachweis der Durchführbarkeit setzten Shopsowitz et al. mesoporöses Siliciumoxid als hartes Templat für die Synthese von chiral-nematischem Titanoxid ein. Peptisierte TiCl₄-Lösungen sind mit wässrigen CNC-Dispersionen inkompabil und gelieren sofort nach dem Mischen, ohne eine chiral-nematische Phase zu bilden. Wiederholtes Beladen von mesoporösen chiral-nematischen Siliciumoxidfilmen mit einer TiCl₄-Lösung ergab jedoch ein Siliciumoxid-Titanoxid-Kompositmaterial. Jedem Beladungszyklus folgte Trocknen bei 80°C und Wärmetempern bei 200°C. Das so erhaltene Kompositmaterial wurde bei 600°C kalziert und der Siliciumoxidträger durch Ätzen in 2 M NaOH entfernt, wodurch freistehende mesoporöse Titanoxidfilme erhalten wurden. Betrachtung der Proben unter invers-polarisierten Filtern zeigt, dass die chiral-nematische Struktur ausschließlich linkshändiges Licht reflektiert (Abbildung 15 a). Mesoporöses Titanoxid mit variierenden Porendurchmessern (2.5–7.9 nm), Porenvolumina (0.23–0.31 cm³ g⁻¹) und Oberflächen (234–149 m² g⁻¹) kann unter Verwendung von Siliciumoxidfilmen hergestellt werden, die durch Kalzinieren oder durch Säureextraktion von CNCs erhalten worden sind. Die Replikation der helikalen chiral-nematischen Struktur in Titanoxid durch das harte Templat wurde durch SEM bestätigt (Abbildung 15 b). Durch PXRD-Analyse wurde gezeigt, dass die Titanoxidfilme aus nanokristallinem Anatas bestehen und nicht aus der für Titanoxid thermodynamisch bevorzugten Rutilephase. Die Größenein-

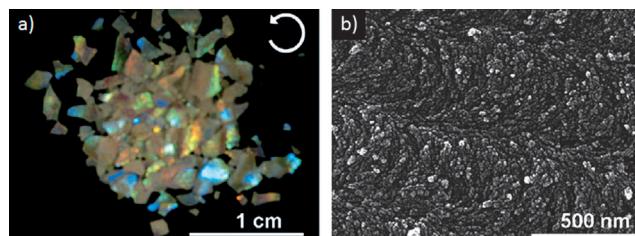


Abbildung 15. a) Photo von chiral-nematischen Titanoxidfilmen unter einem linkshändigen Zirkularisationsfilter; b) SEM-Aufnahme der gleichen Filme. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung von John Wiley and Sons.^[94]

schränkung auf Nanoebene bei der Kristallisation in den Mesoporen der Siliciumoxidtemplate begünstigte die Entstehung der Anatasmotifikation. Die Replikation der chiral-nematischen Phase in Titanoxid durch harte Template ebnet somit einen neuen Weg für die Synthese chiral-nematischer Materialien, die für direkte CNC-Templatverfahren unzügänglich sind. Diese neuen, hochporösen Titanoxidfilme sind für Anwendungen in den Bereichen farbstoffsensibilisierte Solarzellen, Photokatalysatoren, Sensoren und Batterien vielversprechend. Bein et al. stellten kürzlich mesoporöses Titanoxid mit direkter Verwendung von CNCs als Templat her, beobachteten aber keinerlei Chiralität.^[113] Sie demonstrierten, dass das poröse Material für farbstoffsensibilisierte Solarzellen verwendet werden kann.

Erst kürzlich beschrieben Chu et al. einen ähnlichen Harttemplatansatz für chiral-nematische Filme aus Zirconoxid (ZrO₂) und Europium-dotiertem Zirconoxid (ZrO₂/Eu³⁺).^[114] Die Filme wurden durch wiederholtes Beladen von chiral-nematischen mesoporösen Siliciumoxidfilmen mit wässrigen Lösungen von ZrOCl₂ oder ZrOCl₂/Eu(NO₃)₃ erhalten. Anschließendes Trocknen und Kalzinieren der Kompositproben und Entfernen des Siliciumoxids unter basischen wässrigen Bedingungen lieferten die gewünschten ZrO₂- und ZrO₂/Eu³⁺-Filme. Gasadsorptionsmessungen zeigten Mesoporosität mit BET-Oberflächen von 140–182 m² g⁻¹ und Porenvolume von 0.27–0.31 cm³ g⁻¹. Die Replikation der chiral-nematischen Ordnung der ursprünglichen Siliciumoxidfilme wurde durch SEM und CD-Spektren belegt. XRD-Analyse wies bei beiden Proben charakteristische Beugungsmuster von tetragonalem ZrO₂ auf, ein Hinweis auf isostrukturelle Substitution von Zr⁴⁺ durch Eu³⁺. Die ZrO₂/Eu³⁺-Filme zeigten die charakteristische Lumineszenz von Eu³⁺ in Kombination mit photonischen Eigenschaften, die vom chiral-nematischen Templat übertragen wurden. Dabei ist interessant, dass die Abklingzeiten der chiral-nematischen ZrO₂/Eu³⁺-Proben wesentlich höher sind als jene einer achiralen Referenzprobe. Gewöhnlich lässt diese Beobachtung auf Unterschiede in den lokalen Umgebungen der Eu³⁺-Ionen schließen.^[115] In diesem Fall wurde aber über XRD für die beiden Proben keine wesentlichen Unterschiede in der chemischen Umgebung gefunden, sodass die Autoren die Differenzen der Lumineszenz der chiral-nematischen Ordnung der ZrO₂/Eu³⁺-Probe zuschrieben.

Die oben beschriebenen Arbeiten (mit Kohlenstoff, Titanoxid und Zirconoxid) belegten die Eignung von chiral-nematischem mesoporösem Siliciumoxid für die Nutzung als

Harttemplat bei der Synthese von neuen Festkörpermaterialen, bei denen Lumineszenz, photonische Eigenschaften und Mesoporosität kombiniert sind. Außer der Anwendung von mesoporösen Siliciumoxidmaterialien im Harttemplatverfahren ist auch die Verwendung dieser Materialen als funktionelle Hybridmaterialien (Film + Gast) möglich. Qi et al. und Kelly et al. beschrieben die Synthese von mit Metall-Nanopartikeln (Metall-NPs) dekorierten mesoporösen Siliciumoxidschichten.^[116] Metall-NPs sind aufgrund ihrer Bioaktivität und katalytischen Aktivität sowie ihrer Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) für die chemische Sensorik interessant.^[117] Die Steuerung der supramolekularen Organisation von Metall-NPs ist entscheidend für die Nutzung ihrer Eigenschaften. Metall-NP-Aggregate in chiral-nematischem mesoporösem Siliciumoxid zeigten ein CD-Signal, das einer SPR zugeordnet wird, die durch helikale Organisation der Partikel entsteht. Zuvor wurde Chiralität von Metall-NPs nur durch Koordination chiraler Liganden induziert, und es schien fraglich, ob chirale Organisation von Metall-NPs überhaupt zu CD-Signalen führen kann.^[118]

Als Beweis, dass die chiral-nematische Struktur des porösen Siliciumoxids Chiralität in Metall-NP-Aggregaten induzieren kann, wurden Siliciumoxidfilme mit Silber-, Gold- und Platin-NPs auf zwei Wegen synthetisiert: in situ und postpräparativ. Beim ersten Verfahren wurden Silber-NPs im Inneren der Poren mesoporöser Siliciumoxidfilme synthetisiert, während beim zweiten das CNC/Siliciumoxid-Gel mit kleinen Mengen an NP-Vorstufen versetzt wurde, die nach EISA und Entfernen des Templat in das Siliciumoxid eingebettet waren. Ausführliche CD-Studien ergaben, dass die optische Aktivität des SPR-Signals ausschließlich aus der chiral-nematischen Fernordnung des Siliciumoxidwirts resultiert (Abbildung 16a,b). Da die SPR von Metall-NPs sehr empfindlich auf Oberflächenbindungsprozesse reagiert, sind diese Materialien interessant für die Sensorik von Biomolekülen (wie DNA oder Proteine) oder Schwermetallionen.^[119] Zum Untersuchen der sensorischen Leistungsfähigkeit der chiral-nematischen NP/Siliciumoxid-Hybride wurden Dodecanthiol und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Modellverbindungen geprüft. Die CD-Spektren (Abbildung 16c) zeigen Rotverschiebungen für das negative Signal von CTAB (ca. 25 nm) und das positive Signal von Dodecanthiol (ca. 15 nm). Im Unterschied dazu erfahren die Absorptionsspektren (Abbildung 16d) der mit Gold-NPs funktionalisierten mesoporösen Siliciumoxidfilme eine Rotverschiebung mit Dodecanthiol, während das CTAB zu einer Blauverschiebung führt. Diese einfachen Experimente weisen darauf hin, dass kleine Veränderungen der lokalen Umgebung der chiralen Nanoaggregate zu einer erheblichen Veränderung ihrer CD- und Absorptionsspektren führen, und belegen so ihre Eignung für die Biosensorik. Diese Hybridnanomaterialien sind auch von Interesse für die Katalyse.

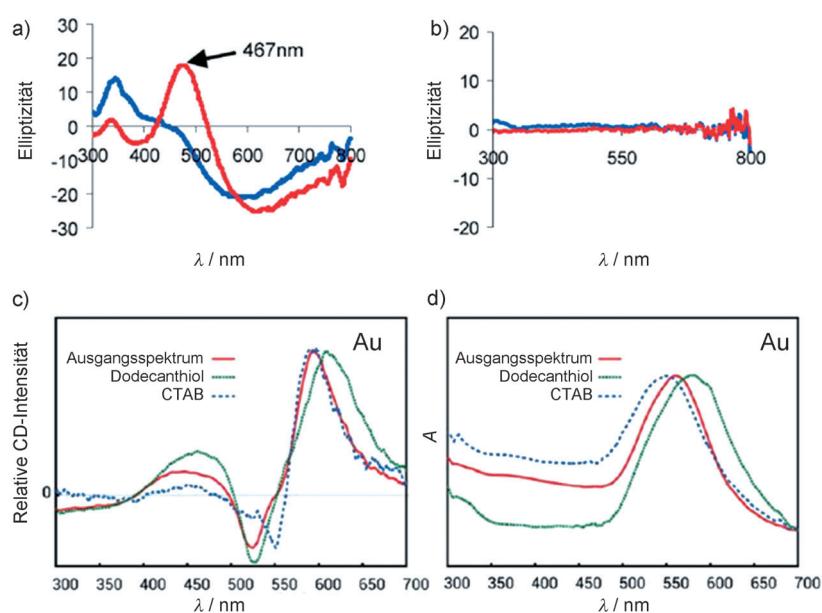


Abbildung 16. a) CD-Spektren von Silber-NP-dotierten chiral-nematischen mesoporösen Siliciumoxidschichten; b) CD-Spektren von Silber-NP-dotierten achiralen mesoporösen Siliciumoxidschichten (blau vor und rot nach Tränken mit Wasser); c) CD- und d) UV/Vis-Spektren von Gold-NP-dotierten chiral-nematischen Siliciumoxidschichten, die die Veränderungen bei Eintauchen der Proben in Lösungen mit Dodecanthiol und CTAB zeigen. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung der American Chemical Society.^[116]

Ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet ist die Herstellung von Quantenpunkt(QD)-Hybridmaterialien.^[120] Die Kombination der optischen Eigenschaften photonischer Kristalle mit den elektronischen Eigenschaften halbleitender QDs könnte zu neuen Funktionsmaterialien mit Anwendungen in der Optoelektronik und der Sensorik sowie bei optischen Verstärkern oder Lasern führen.^[121] 2013 beschrieben Nguyen et al. erstmals ein Hybridmaterial ausgehend von einem LC-Templat, das die strukturelle Farbe aufgrund der chiral-nematischen Ordnung des Siliciumoxids (Abbildung 17a) mit der Lumineszenz von CdS-QDs (Abbildung 17b) vereinte.^[122] Die Synthese dieser Materialien erforderte eine Oberflächenmodifikation der QDs, die die Lumineszenz der QDs gewährleistet und zugleich mit der chiral-nematischen Mesophase der CNCs in der Suspension kompatibel ist. Ferner mussten die Kompositfilme kontrolliert kalziniert werden, um die Integrität der QDs zu bewahren und das CNC-Templat zu entfernen. Unter geeigneten Bedingungen konnte dann chiral-nematisches mesoporöses Siliciumoxid mit eingebetteten QDs hergestellt werden. Die Materialien zeigen die charakteristische Lumineszenz der QDs und die strukturelle Farbigkeit des chiral-nematischen mesoporösen Siliciumoxids. Die Lebensdauer der Lumineszenz vor und nach dem Kalzinieren beträgt 1.55 bzw. 1.75 ns, was bestätigt, dass die Lumineszenz nach dem Kalzinieren bewahrt bleibt (Abbildung 17c). Dies ist im Einklang mit verwandten Materialien.^[123]

Zum Prüfen der Eignung der Hybridmaterialien für praktische Anwendungen wurde die Auslöschung der QD-Lumineszenz durch 2,4,6-Trinitrotoluol(TNT)-Lösungen und -Dämpfe untersucht. Eintauchen eines CdS-dotierten Siliciumoxidschichts in eine Lösung von 5.5×10^{-3} mm TNT in Toluol

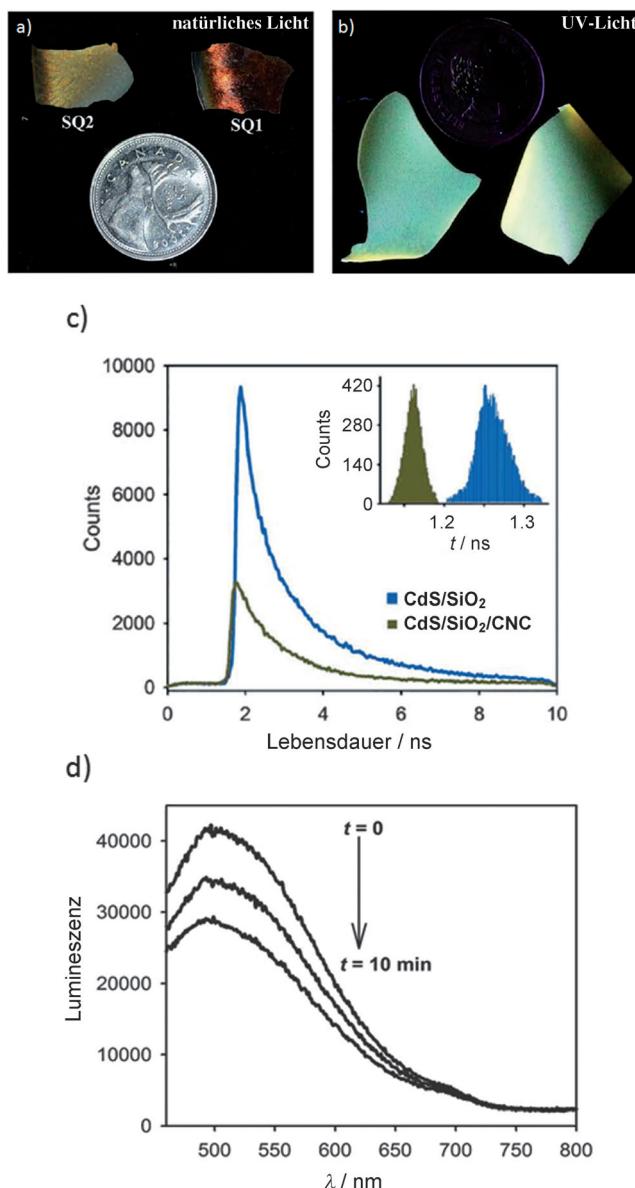


Abbildung 17. a) Photos von CdS-QD-dotierten chiral-nematischen Siliciumoxidfilmen mit zunehmendem Dotierungsgrad (SQ1, SQ2) mit dem charakteristischen Schillern des Wirtsmaterials unter natürlichem Licht; b) Lumineszenz der QDs unter UV-Beleuchtung; c) Abklingkurven der Lumineszenz von CdS/Siliciumoxid/CNC-Kompositen und CdS/Siliciumoxid-Hybridmaterialien; d) zeitabhängige Abnahme der Lumineszenz von CdS/Siliciumoxid bei Exposition gegenüber TNT-Dämpfen. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung von John Wiley and Sons.^[122]

führte zu vollständigem Verlust der Lumineszenz. Die Auslöschung resultiert aus Elektronenübertragung von den CdS-QDs auf das elektronendefiziente π -System von TNT.^[124] Nach Entfernen der TNT-Lösung wird die Lumineszenz wieder hergestellt. Exposition der CdS/Siliciumoxid-Filme gegenüber TNT-Dämpfen führt zu einer allmählichen Abnahme der Emissionsintensität, die nach 10 min einen stationären Wert bei einer 30-prozentigen Lumineszenzauslösung erreicht (Abbildung 17d). Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Einstellung eines Donor/Akzeptor-Komplex-Gleichgewichts. Die hohe Porosität und die

ausgezeichnete Stabilität der CdS/Siliciumoxid-Hybridmaterialien gewährleisten eine gute Zugänglichkeit der QDs, die ihnen günstige Eigenschaften für die Verwendung in Sensoren für Explosivstoffe geben könnten.^[125]

Ähnlich wurden 2013 Kompositmaterialien aus chiral-nematischem mesoporösem Organosilikat und Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) für die Detektion von TNT eingesetzt.^[126] PPV ist ein konjugiertes organisches Polymer, das für Anwendungen in der organischen Elektronik,^[127] in Lasern,^[128] in der Sensorik^[129] und in Nanokompositen^[130] beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat. Bei den meisten Anwendungen mit konjugierten Polymeren sind Ausrichtung und Organisation entscheidende Faktoren für die Verbesserung der elektrochemischen und optischen Leistungsfähigkeit.^[131] Mehr et al. untersuchten die Organisation von PPV im Inneren der Poren von chiral-nematischen Organosilikatfilmen.^[126] Das PPV wurde durch oberflächenaktivierte Polymerisation in den Kanälen des Siliciumoxids hergestellt. Die erhaltenen Hybridmaterialien sind immer noch mesoporös und kombinieren die schillernde Farbigkeit des chiral-nematischen Wirts mit der Lumineszenz von PPV (Abbildung 18a). CD-spektroskopische Untersuchungen belegen die Übertragung der chiral-nematischen Struktur vom Wirt auf das konjugierte Polymer durch ein neues Signal bei etwa 430 nm. Um eine mögliche Anwendung der Kompositmaterialien zu demonstrieren, wurden sie in eine Lösung von TNT in Ethanol getaut und auf ihre Lumineszenz untersucht. Die charakteristische Lumineszenz von PPV wird sofort ausgelöscht, und die Filme erscheinen leicht rot schillernd. Die Auslöschung kann bei UV-Bestrahlung mit bloßem Auge verfolgt werden (Abbildung 18a,b). Nach Waschen der Proben mit Ethanol wird die Fluoreszenz beinahe vollständig wiederhergestellt (Abbildung 18c). Obwohl das reversible Auslöschen der Fluoreszenz gut durch Lumineszenzspektroskopie beobachtet werden kann, zeigt das CD-Signal (Abbildung 18d) keine wesentliche Veränderung, was ein Beleg dafür ist, dass die optische Veränderung ausschließlich dem

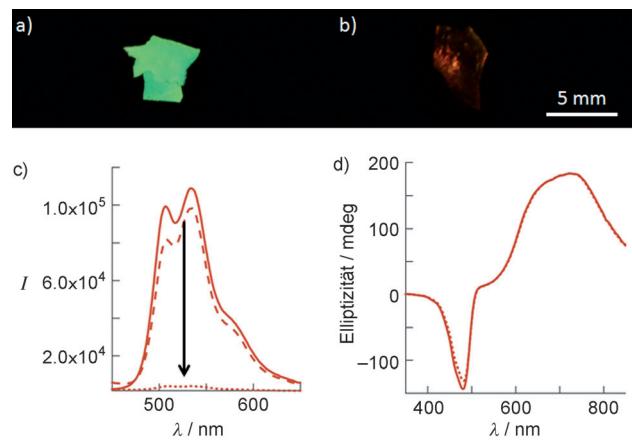


Abbildung 18. Photos von chiral-nematischen PPV/Organosilicate-Kompositfilmen a) unter natürlichem Licht und b) unter UV-Licht; c) Fluoreszenzauslösung einer Probe bei Exposition gegenüber einer TNT-Ethanollösung (siehe Pfeil); d) die CD-Spektren vor und nach der Fluoreszenzauslösung sind identisch. Wiedergabe und Adaption mit Genehmigung der American Chemical Society.^[126]

Förster-Resonanzenergetransfer vom angeregten Zustand des konjugierten Polymers auf TNT zuzuschreiben ist.

Es ist anzumerken, dass die Funktionalität der CdS-QDs und der PPV-dotierten Organosilicatfilme keinen Nutzen aus der chiral-nematischen Struktur zieht, sondern lediglich auf der Mesoporosität und der freistehenden Beschaffenheit der Filme beruht. Dennoch zeigen diese Experimente, dass die Luminophore in diesen Hybridmaterialien für Analyten zugänglich sind und für Sensorik und optoelektronische Anwendungen nützlich werden könnten. Zum Nachweis der Eignung dieser Materialien für die Lösungs- und Gasphasensensorik sind weitere ausführliche Untersuchungen notwendig.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Dieser Aufsatz zeigt, dass Cellulose und ihre Derivate ausgezeichnete flüssigkristalline Template für vielfältige neue poröse Materialien mit interessanten Strukturen sind. Cellulose ist leicht zugänglich, erneuerbar und nichttoxisch und bietet damit ein kostengünstiges Templat, das für Anwendungen im gewerblichen Maßstab geeignet ist. Für HPC und EC gibt es Anwendungsmöglichkeiten als strukturell neue Templatmaterialien, Cellulose-Nanokristalle haben sich aber als das wichtigste Templatmaterial auf Cellulosebasis erwiesen. Die schnelle Selbstorganisation von CNCs ist mit zahlreichen anorganischen Vorstufen vereinbar und bietet eine perfekte Grundlage für Sol-Gel-Reaktionen. Die Chiralität konnte auf mehrere anorganische Replikate übertragen werden und blieb sogar nach Entfernen des Cellulosetemplates, zur Einführung von Porosität, bewahrt. Freistehende Filme aus Siliciumoxid und anderen Materialien ausgehend von CNC-Templaten zeigen interessante Eigenschaften, einschließlich einstellbarer Porengrößen, kontrollierbarer Oberflächenchemie und einer chiral-nematischen Anordnung der Poren, die den Materialien kontrollierbare photonische Eigenschaften verleiht. Durch Aufnahme von Gastspezies in die chiralen Mesoporen wird das Gebiet der erhältlichen Funktionsmaterialien noch weiter ausgedehnt.

Chiral-nematische Materialien ausgehend von Cellulose-templaten, insbesondere CNC-Templaten, bieten vielzählige faszinierende Entwicklungsmöglichkeiten für die Grundlagen- und angewandte Forschung. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen konnte bereits ihre prinzipielle Verwendbarkeit als Reflektoren, Polarisatoren, Elektrodenmaterialien, Photokatalysatoren und Sensoren demonstriert werden; bevor diese Materialien gewerblich genutzt werden können, sind aber noch erhebliche technische Fortschritte nötig. Die beschriebenen Materialien verfügen über großes Potenzial für die Sensorik, Katalyse, Trennmembranen, Sicherheitsmerkmale, Kondensatoren, Aktuatoren oder als Harttemperate an sich. Noch sind grundlegende Fragen zum Verständnis dieser Materialien zu beantworten: Wie entstehen sie? Wie verhalten sich Stoffe in den chiralen Kanälen? Liegt in diesen Materialien eingeprägte Chiralität auf mehreren Skalengrößen vor? Können die Templatverfahren an Siliciumoxid und Organosilicat auf exotischere Materialien erweitert werden, z.B. Halbleiter? Kann mit den chiralen Kanälen enantiose-

lektive Adsorption oder Katalyse erzielt werden? Es gibt also noch viele Möglichkeiten, die Wissenschaft der chiral-nematischen mesoporösen Materialien voranzubringen!

Abkürzungen

(E-CE)C	Ethylycyanethylcellulose
8CB	4-Cyan-4'-octylbiphenyl
AAc	Acrylsäure
AAm	Acrylamid
avg	Mittelwert
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bis	<i>N,N'</i> -Methylenbisacrylamid
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CD	Zirkulardichroismus
CNC	Cellulose-Nanokristall
CNC-H	Säureform von CNCs
CNC-X	Salzform von CNCs (X = Kation)
CNMC	Chiral-nematischer mesoporöser Kohlenstoff
CP/MAS	Cross-Polarization-Magic-Angle-Spinning
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CV	Zyklisches Voltammogramm
DiPEGMa	Polyethylenglycoldimethacrylat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVB	Divinylbenzol
EC	Ethylcellulose
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EISA	Verdunstungsinduzierte Selbstorganisation
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HIM	Heliumionenmikroskopie
HPC	Hydroxypropylcellulose
LbL	Layer-by-Layer
LC	Flüssigkristall
LLC	Lyotroper Flüssigkristall
LLD	Lumineszenz-Lebenszeit-Abfall
MPTOS	3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilan
MUF	Melamin-Harnstoff-Formaldehyd
<i>n</i>	Brechungsindex
NCh	Nanokristallines Chitin
NIPAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NMF	<i>N</i> -Methylformamid
NMR	Kernmagnetresonanz
NP	Nanopartikel
<i>P</i>	Helixganghöhe
PC	Polycarbonat
PEGMa	Poly(ethylenglycol)methacrylat
PF	Phenolformaldehyd
PHEMA	Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
MPC	Mesoporöse photonische Cellulose
POM	Optische Polarisationsmikroskopie
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinyl)
PS	Polystyrol
PVK	Poly(9-vinylcarbazol)
PXRD	Pulver-Röntgenbeugung
QD	Quantenpunkt

SEM	Rasterelektronenmikroskopie
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
Tyzor-LA	Titan(IV)-bis(ammoniumlactat)dihydroxid
UF	Harnstoff-Formaldehyd
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung

Wir danken NSERC, FPInnovations, ArboraNano, NORAM und CelluForce für finanzielle Förderung dieser Arbeit. M.G. und L.K.B. danken dem DAAD bzw. der Alexander von Humboldt-Stiftung für Postdoktorandenstipendien. Wir danken allen früheren und aktuellen Mitarbeitern, die zu den in diesem Aufsatz besprochenen Arbeiten beigetragen haben; die meisten ihrer Namen finden sich in den Literaturangaben. Schließlich sind wir unseren Kooperationspartnern und Freunden Wadood Hamad und Richard Berry zu Dank verpflichtet, die uns CNCs nahe gebracht haben und die uns von Anfang an bei unserer Arbeit unterstützt.

Eingegangen am 12. Juli 2014

Online veröffentlicht am 17. Dezember 2014

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] W. Lu, C. M. Lieber, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 841–850.
- [2] Y. Fang, B. M. Phillips, K. Askar, B. Choi, P. Jiang, B. Jiang, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6031–6047.
- [3] E. Burstein, M. L. Cohen, D. L. Mills, P. J. Stiles, *Nanomagnetism: Ultrathin Films, Multilayers and Nanostructures*, Elsevier, London, **2006**.
- [4] Q. Zhang, E. Uchaker, S. L. Candelaria, G. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3127–3171.
- [5] a) J. Wang, *Electroanalysis* **2005**, *17*, 7–14; b) J. J. Gooding, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3049–3060.
- [6] A. Huczko, *Appl. Phys. A* **2000**, *70*, 365–376.
- [7] a) P. D. H.-G. Rubahn, *Basics of Nanotechnology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612–649.
- [8] Y. S. Lee, *Self-Assembly and Nanotechnology: A Force Balance Approach*, Wiley, Hoboken, **2008**.
- [9] K. Zhu, J. Sun, H. Zhang, J. Liu, Y. Wang, *J. Nat. Gas Chem.* **2012**, *21*, 215–232.
- [10] a) L. F. Giraldo, B. L. López, L. Pérez, S. Urrego, L. Sierra, M. Mesa, *Macromol. Symp.* **2007**, *258*, 129–141; b) A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738–755.
- [11] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2013**, *189*–190, 21–41.
- [12] a) D. Papapostolou, S. Howorka, *Mol. BioSyst.* **2009**, *5*, 723–732; b) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature* **2004**, *429*, 281–284; c) B. Liu, Y. Yao, S. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14186–14190; *Angew. Chem. 2013*, *125*, 14436–14440; d) Z. Huang, Y. Yao, S. Che, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3273–3276; e) Y. Yao, D. Wang, L. Han, S. Che, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15489–15492.
- [13] a) D. G. Shchukin, A. A. Yaremchenko, M. G. S. Ferreira, V. V. Kharton, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5124–5129; b) T.-Y. Ma, L. Liu, Z.-Y. Yuan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3977–4003.
- [14] a) C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 431–436; b) L. Han, S. Che, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3740–3752; c) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302–3308; d) Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147–1160; e) H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *381*, 589–592; f) G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366–368.
- [15] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 168–173.
- [16] R. Dabrowski, P. Kula, J. Herman, *Crystals* **2013**, *3*, 443–482.
- [17] G. J. T. Tiddy, *Phys. Rep.* **1980**, *57*, 1–46.
- [18] A. M. Donald, A. H. Windle, S. Hanna, *Liquid Crystalline Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [19] a) I. W. Hamley, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1863–1871; b) T. Z. Rizvi, *J. Mol. Liq.* **2003**, *106*, 43–53.
- [20] a) F. C. Bawden, N. W. Pirie, J. D. Bernal, I. Fankuchen, *Nature* **1936**, *138*, 1051–1052; b) Z. Dogic, S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 2417–2420; c) Z. Dogic, S. Fraden, *Langmuir* **2000**, *16*, 7820–7824; d) S.-W. Lee, B. M. Wood, A. M. Belcher, *Langmuir* **2003**, *19*, 1592–1598.
- [21] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [22] a) M. Antonietti, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2006**, *364*, 2817–2840; b) S. E. Friberg, C. C. Yang, R. Goubran, R. E. Partch, *Langmuir* **1991**, *7*, 1103–1106.
- [23] H. K. Bisoyi, S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 306–319.
- [24] G. N. Karanikolos, P. Alexandridis, R. Mallory, A. Petrou, T. J. Mountzaris, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2372–2380.
- [25] A. C. Neville, *Biology of Fibrous Composites: Development Beyond the Cell Membrane*, Cambridge University Press, New York, **1993**.
- [26] Y. Bouligand, *Tissue Cell* **1972**, *4*, 189–217.
- [27] Y. Bouligand, V. Norris, *Biochimie* **2001**, *83*, 187–192.
- [28] a) P. Fratzl, *Collagen: Structure and Mechanics*, Springer, New York, **2010**; b) D. Eglin, G. Mosser, M.-M. Giraud-Guille, J. Livage, T. Coradin, *Soft Matter* **2005**, *1*, 129–131.
- [29] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358–3393; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3422–3458.
- [30] E. Dujardin, M. Blaseby, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 696–699.
- [31] B. Alonso, E. Belamie, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8201–8204; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8377–8380.
- [32] E. Belamie, M. Y. Boltoeva, K. Yang, T. Cacciaguerra, B. Alonso, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16997–17006.
- [33] A. D. French, N. R. Bertoniere, R. M. Brown, H. Chanzy, D. G. Gray, K. Hattori, W. Glasser, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5. Aufl. (Hrsg. A. Seidel), John Wiley & Sons Inc., New York, **2004**.
- [34] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3941–3994.
- [35] Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3479–3500.
- [36] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5438–5466; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5550–5580.
- [37] a) B. G. Rånby, *Acta Chem. Scand.* **1949**, *3*, 649–650; b) B. G. Rånby, E. Ribi, *Experientia* **1950**, *6*, 12–14; c) B. G. Rånby, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 158–164.
- [38] B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu, K. C. Tam, *Can. J. Chem. Eng.* **2011**, *89*, 1191–1206.
- [39] J. F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R. H. Marchessault, D. G. Gray, *Int. J. Biol. Macromol.* **1992**, *14*, 170–172.
- [40] R. H. Marchessault, F. F. Morehead, N. M. Walter, *Nature* **1959**, *184*, 632–633.
- [41] a) J. F. Revol, D. L. Godbout, D. G. Gray, (Pulp and Paper Research Institute of Canada), US05629055, **1997**; b) J.-F. Revol, L. Godbout, D. G. Gray, *J. Pulp Pap. Sci.* **1998**, *24*, 146–149.
- [42] K. E. Shopsowitz, H. Qi, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Nature* **2010**, *468*, 422–425.
- [43] W. Y. Hamad, T. Q. Hu, *Can. J. Chem. Eng.* **2010**, *88*, 392–402.

- [44] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528–2554.
- [45] H. De Vries, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 219–226.
- [46] X. M. Dong, T. Kimura, J.-F. Revol, D. G. Gray, *Langmuir* **1996**, *12*, 2076–2082.
- [47] C. C. Y. Cheung, M. Giese, J. A. Kelly, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 1016–1020.
- [48] X. M. Dong, D. G. Gray, *Langmuir* **1997**, *13*, 2404–2409.
- [49] S. Beck, J. Bouchard, G. Chauve, R. Berry, *Cellulose* **2013**, *20*, 1401–1411.
- [50] J. Pan, W. Hamad, S. K. Straus, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3851–3858.
- [51] T.-D. Nguyen, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11296–11298.
- [52] Y. P. Zhang, V. P. Chodavarapu, A. G. Kirk, M. P. Andrews, *Sens. Actuators B* **2013**, *176*, 692–697.
- [53] a) E. Belamie, P. Davidson, M. M. Giraud-Guille, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14991–15000; b) J. F. Revol, R. H. Mar-chessault, *Int. J. Biol. Macromol.* **1993**, *15*, 329–335.
- [54] a) Q. Liao, Q. Shao, H. Wang, G. Qiu, X. Lu, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 2648–2654; b) G. S. Rekhi, S. S. Jambhekar, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1995**, *21*, 61–77; c) J. P. F. Lagerwall, C. Schutz, M. Salajkova, J. Noh, J. H. Park, G. Scalia, L. Bergstrom, *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e80.
- [55] a) L. Yan, Q. Zhu, T. Ikeda, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 2770–2774; b) R. S. Werbowyj, D. G. Gray, *Macromolecules* **1980**, *13*, 69–73.
- [56] F.-X. Xiao, J. Miao, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1559–1569.
- [57] S. Y. Choi, M. Mamak, G. von Freymann, N. Chopra, G. A. Ozin, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2456–2461.
- [58] H. K. Lee, Y. H. Lee, Q. Zhang, I. Y. Phang, J. M. R. Tan, Y. Cui, X. Y. Ling, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11409–11418.
- [59] a) K. Ariga, T. Nakanishi, J. P. Hill, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12*, 106–120; b) K. Sakakibara, J. P. Hill, K. Ariga, *Small* **2011**, *7*, 1288–1308.
- [60] M. Roman, D. G. Gray, *Langmuir* **2005**, *21*, 5555–5561.
- [61] D. A. J. Rouquerol, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739–1758.
- [62] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2004**.
- [63] T. Ohsuna, Z. Liu, S. Che, O. Terasaki, *Small* **2005**, *1*, 233–237.
- [64] M. Giese, M. K. Khan, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 818–821.
- [65] J. A. Kelly, A. M. Shukaliak, C. C. Y. Cheung, K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8912–8916; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9080–9084.
- [66] K. Ufuk, M. Min, R. Maren, J. Thomas, W. Gerhard, R. E. Alan, *Model Cellulosic Surfaces*, ACS Symposium Series, Bd. 1019 (Hrsg.: M. Roman), American Chemical Society, Washington, DC, **2009**, S. 137–155.
- [67] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [68] a) F. Schüth, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3184–3195; b) P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature* **1996**, *380*, 325–328; c) G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, J. H. Wang, *Science* **1997**, *278*, 838–840; d) K. A. Asghar, J. M. Elliott, A. M. Squires, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13311–13317; e) Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053–7059; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7215–7221; f) Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447–4464; g) D. Feng, Y. Lv, Z. Wu, Y. Dou, L. Han, Z. Sun, Y. Xia, G. Zheng, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15148–15156.
- [69] A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 763–766.
- [70] W. Wang, R. Liu, W. Liu, J. Tan, W. Liu, H. Kang, Y. Huang, *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 5567–5573.
- [71] H. Qi, X. Roy, K. E. Shopsowitz, J. K. H. Hui, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9740–9743; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9934–9937.
- [72] T.-D. Nguyen, K. E. Shopsowitz, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15148–15154.
- [73] Y. Shin, G. J. Exarhos, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2594–2597.
- [74] J. A. Kelly, M. Yu, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Adv. Opt. Mater.* **2013**, *1*, 295–299.
- [75] K. E. Shopsowitz, J. A. Kelly, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 327–338.
- [76] M. A. Brook, Y. Chen, K. Guo, Z. Zhang, J. D. Brennan, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1469–1479.
- [77] K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 867–870.
- [78] A. S. Terpstra, K. E. Shopsowitz, C. F. Gregory, A. P. Manning, C. A. Michal, W. Y. Hamad, J. Yang, M. J. MacLachlan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1645–1647.
- [79] M. Giese, J. C. De Witt, K. E. Shopsowitz, A. P. Manning, R. Y. Dong, C. A. Michal, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6854–6859.
- [80] K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10991–10995; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11183–11187.
- [81] J. A. Kelly, M. Giese, K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1088–1096.
- [82] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, *Polymer* **2010**, *2*, 728–765.
- [83] V. Favier, H. Chanzy, J. Y. Cavaille, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6365–6367.
- [84] A. Dufresne, *Int. Polym. Process.* **2012**, *27*, 557–564.
- [85] a) J. M. G. Cowie, G. I. Rodden, *Polymer* **2002**, *43*, 3415–3419; b) H. Song, Y. Niu, Z. Wang, J. Zhang, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1087–1096.
- [86] A. Cosutchi, C. Hulubei, I. Stoica, S. Ioan, *J. Polym. Res.* **2011**, *18*, 2389–2402.
- [87] S. N. Fernandes, Y. Geng, S. Vignolini, B. J. Glover, A. C. Trindade, J. P. Canejo, P. L. Almeida, P. Brogueira, M. H. Godinho, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 25–32.
- [88] F. RenChun, D. Jun, H. Hui, G. Zhong-Cheng, *High Perform. Polym.* **2014**, *26*, 27–33.
- [89] M. Tatsumi, Y. Teramoto, Y. Nishio, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 1584–1591.
- [90] M. Grunert, W. Winter, *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 27–30.
- [91] J. Araki, M. Wada, S. Kuga, *Langmuir* **2001**, *17*, 21–27.
- [92] L. Heux, G. Chauve, C. Bonini, *Langmuir* **2000**, *16*, 8210–8212.
- [93] a) M. K. Khan, M. Giese, M. Yu, J. A. Kelly, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8921–8924; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9089–9092; b) M. Giese, L. K. Blusch, M. K. Khan, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8880–8884; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9026–9030.
- [94] K. E. Shopsowitz, A. Stahl, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6886–6890; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6992–6996.
- [95] S. Kinoshita, *Structural Colors in the Realm of Nature*, World Scientific Publishing Co., Hackensack, **2008**.
- [96] a) J. Xu, Z. Guo, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *406*, 1–17; b) K. Yu, T. Fan, S. Lou, D. Zhang, *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58*, 825–873.
- [97] J. A. Kelly, C. P. K. Manchee, S. Cheng, J. M. Ahn, K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5093–5097.

- [98] K. Robbie, D. J. Broer, M. J. Brett, *Nature* **1999**, *399*, 764–766.
- [99] a) R. C. Schrodens, M. Al-Daous, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3305–3315; b) G. I. N. Waterhouse, M. R. Waterland, *Polyhedron* **2007**, *26*, 356–368; c) C. I. Aguirre, E. Reguera, A. Stein, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2565–2578; d) S. O. Klimonsky, V. A. Vera, S. S. Alexander, D. T. Yuri, *Russ. Chem. Rev.* **2011**, *80*, 1191.
- [100] a) H.-S. Kitzerow, A. Lorenz, H. Matthias (Hrsg.: H.-S. Kitzerow, A. Lorenz), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) H. S. Kitzerow, A. Lorenz, H. Matthias, *Phys. Status Solidi A* **2007**, *204*, 3754–3767.
- [101] a) J. Ge, Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492–1522; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1530–1561; b) Z. L. Wu, J. P. Gong, *NPG Asia Mater.* **2011**, *3*, 57–64; c) S. A. Asher, J. Holtz, J. Weissman, G. S. Pan, *MRS Bull.* **1998**, *23*, 44–50.
- [102] D. J. Broer, C. M. W. Bastiaansen, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7102–7109; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7210–7218.
- [103] M. K. Khan, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2323–2328.
- [104] W.-E. Lee, Y.-J. Jin, L.-S. Park, G. Kwak, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5604–5609.
- [105] Y. Geng, P. L. Almeida, S. N. Fernandes, C. Cheng, P. Palffy-Muhoray, M. H. Godinho, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1028.
- [106] M. R. Islam, X. Li, K. Smyth, M. J. Serpe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10330–10333; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10520–10523.
- [107] a) R. A. Caruso in *Colloid Chemistry I*, Topics in Current Chemistry Bd. 226 (Hrsg.: M. Antonietti), Springer, Berlin, **2003**, S. 91–118; b) H. Liu, G. Wang, J. Liu, S. Qiao, H. Ahn, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3046–3052; c) W.-C. Li, G.-Z. Nong, A.-H. Lu, H.-Q. Hu, *J. Porous Mater.* **2011**, *18*, 23–30; d) G. S. Armatas, A. P. Katsoulidis, D. E. Petrakis, P. J. Pomonis, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5739–5746; e) T. Waitz, B. Becker, T. Wagner, T. Sauerwald, C. D. Kohl, M. Tiemann, *Sens. Actuators B* **2010**, *150*, 788–793.
- [108] a) Y. Li, J. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3176–3205; b) D. Gu, F. Scüth, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313–344.
- [109] a) C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696–3717; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3754–3776; b) W. Yue, X. Xu, J. T. S. Irvine, P. S. Attidekou, C. Liu, H. He, D. Zhao, W. Zhou, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2540–2546.
- [110] a) J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177–2178; b) R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746; c) M. Tiemann, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 961–971; d) A. H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793–1805.
- [111] a) P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854; b) Y. S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1873–1878; c) S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *412*, 169–172; d) L. Liao, M. Zheng, Z. Zhang, B. Yan, X. Chang, G. Ji, Z. Shen, T. Wu, J. Cao, J. Zhang, H. Gong, J. Cao, T. Yu, *Carbon* **2009**, *47*, 1841–1845.
- [112] a) A. B. Fuertes, F. Pico, J. M. Rojo, *J. Power Sources* **2004**, *133*, 329–336; b) A. B. Fuertes, G. Lota, T. A. Centeno, E. Frackowiak, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2799–2805.
- [113] A. Ivanova, D. Fattakhova-Rohlfing, B. E. Kayaalp, J. Rathouský, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5930–5937.
- [114] G. Chu, J. Feng, Y. Wang, X. Zhang, Y. Xu, H. Zhang, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15321–15327.
- [115] I. S. Nikolaev, P. Lodahl, W. L. Vos, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7250–7254.
- [116] a) H. Qi, K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3728–3731; b) J. A. Kelly, K. E. Shopsowitz, J. M. Ahn, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Langmuir* **2012**, *28*, 17256–17262.
- [117] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [118] a) C. Noguez, I. L. Garzon, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 757–771; b) C. Gautier, T. Bürgi, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 483–492; c) V. Kitaev, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4745–4749.
- [119] a) K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, V. M. Rotello, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2739–2779; b) Z. Li, Z. Zhu, W. Liu, Y. Zhou, B. Han, Y. Gao, Z. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3322–3325.
- [120] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933–937.
- [121] a) K. Aoki, D. Guimard, M. Nishioka, M. Nomura, S. Iwamoto, Y. Arakawa, *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 688–692; b) A. C. Arsenault, T. J. Clark, G. von Freymann, L. Cademartiri, R. Sapienza, J. Bertolotti, E. Vekris, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, R. Z. Wang, S. John, D. Wiersma, G. A. Ozin, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 179–184; c) O. Painter, R. K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, I. Kim, *Science* **1999**, *284*, 1819–1821; d) S. Ogawa, M. Imada, S. Yoshimoto, M. Okano, S. Noda, *Science* **2004**, *305*, 227–229.
- [122] T.-D. Nguyen, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 777–783.
- [123] a) P. P. Jha, P. Guyot-Sionnest, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1011–1015; b) S. S. L. Sobhana, M. V. Devi, T. P. Sastry, A. Mandal, *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 1747–1757.
- [124] a) E. R. Goldman, I. L. Medintz, J. L. Whitley, A. Hayhurst, A. R. Clapp, H. T. Uyeda, J. R. Deschamps, M. E. Lassman, H. Mattoossi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6744–6751; b) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321–5322; c) R. Tu, B. Liu, Z. Wang, D. Gao, F. Wang, Q. Fang, Z. Zhang, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 3458–3465; d) K. Zhang, H. Zhou, Q. Mei, S. Wang, G. Guan, R. Liu, J. Zhang, Z. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8424–8427; e) Y. Ma, H. Li, S. Peng, L. Wang, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 8415–8421.
- [125] a) A. Rose, Z. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, V. Bulovic, *Nature* **2005**, *434*, 876–879; b) Y. Xia, L. Song, C. Zhu, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1401–1407; c) R. Freeman, T. Finder, L. Bahshi, R. Gill, I. Willner, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6416–6421; d) W. Wei, X. Huang, K. Chen, Y. Tao, X. Tang, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3765–3771; e) T. Pazhanivel, D. Nataraj, V. P. Devarajan, V. Mageshwari, K. Senthil, D. Soundararajan, *Anal. Methods* **2013**, *5*, 910–916; f) S. S. Nagarkar, B. Joarder, A. K. Chaudhari, S. Mukherjee, S. K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2881–2885; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2953–2957.
- [126] S. H. M. Mehr, M. Giese, H. Qi, K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Langmuir* **2013**, *29*, 12579–12584.
- [127] a) P. K. H. Ho, D. S. Thomas, R. H. Friend, N. Tessler, *Science* **1999**, *285*, 233–236; b) G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1183–1186; c) A. Teichler, R. Eckardt, C. Fribe, J. Perelaer, U. S. Schubert, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 3695–3702; d) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591–2611; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660–2682.
- [128] a) D. P. Puzzo, F. Scotognella, M. Zavelani-Rossi, M. Sebastian, A. J. Lough, I. Manners, G. Lanzani, R. Tubino, G. A. Ozin, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4273–4278; b) A. Furmanchuk, J. Leszczynski, S. Tretiak, S. V. Kilina, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6831–6840.
- [129] L. Feng, H. Li, Y. Qu, C. Lu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4633–4635.
- [130] a) R. C. Smith, W. M. Fischer, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4092–4093; b) H. Skaff, K. Sill, T. Emrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11322–11325; c) M. Kyotani, S. Matsushita, M. Goh, T. Nagai, Y. Matsui, K. Akagi, *Nanoscale* **2010**, *2*, 509–514.
- [131] S. Matsushita, K. Akagi, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 1075–1095.