



Gallei, M., Schmidt, B. and Barz, M. (2019) Trendbericht Makromolekulare Chemie. *Nachrichten aus der Chemie*, 67(10), pp. 40-49.

There may be differences between this version and the published version. You are advised to consult the publisher's version if you wish to cite from it.

This is the peer reviewed version of the following article:

Gallei, M., Schmidt, B. and Barz, M. (2019) Trendbericht Makromolekulare Chemie. *Nachrichten aus der Chemie*, 67(10), pp. 40-49. (doi: [10.1002/nadc.20194089949](https://doi.org/10.1002/nadc.20194089949))

This article may be used for non-commercial purposes in accordance with [Wiley Terms and Conditions for Self-Archiving](#).

<http://eprints.gla.ac.uk/210602/>

Deposited on: 05 March 2020

Enlighten – Research publications by members of the University of Glasgow_
<http://eprints.gla.ac.uk/>

Im Jahr 2018 wurde in der Makromolekularen Chemie eine Vielzahl interessanter Arbeiten publiziert, die mit großer Sicherheit zu weiteren Fortschritten in den kommenden Jahren beitragen werden. Dabei können die aktuellsten Forschungsergebnisse in fünf Teilgebiete unterteilt werden: Biopolymere und biomedizinische Anwendungen von Polymeren, Polymeranalytik und Simulation, Polymerhybride und kompositäre Materialien, Synthesestrategien und Herstellungsprozesse, sowie Erkenntnisse zur Selbstanordnung von Polymeren und deren Strukturbildung.

1. Biopolymere und biomedizinische Anwendungen

Im Bereich der Biopolymere, biologisch inspirierten makromolekularen Systeme und Polymere zur gezielten biomedizinischen Anwendung wurden drei Themenbereiche besonders fokussiert untersucht: Eine gezielte Nutzung von DNA-Origami, die Charakterisierung und kontrollierte Nutzung von Peptiden, Proteinen und Enzymen, sowie richtungsweisende Ansätze zur Nutzung von Polymermaterialien in der Diagnose und Therapie von Krankheiten. Die Forschung im Bereich der DNA-basierten Strukturen umfasst die Erweiterung der strukturellen Vielfalt, die Erhöhung der Stabilität, sowie die Anwendung dieser Technologie. Bisher wurde angenommen, dass die Bandbreite der möglichen Anwendungen durch die für die DNA-Origami-Faltung notwendigen hohen (nicht-physiologischen) Mg^{2+} -Konzentrationen stark eingeschränkt sein wird. Dagegen konnten Keller und Mitarbeiter nun erstmalig zeigen, dass DNA-Origami Nanostrukturen nach Synthese in rational ausgewählten Pufferlösungen auch bei Mg^{2+} -Konzentrationen im niedrigen mikromolaren Bereich stabil sein können, was Anwendungen in komplexen Lösungen, wie Serum oder Vollblut, möglich erscheinen lässt.¹⁾ (Abb. 1b)

Die Gruppe von Walther zeigte erstmals, dass es möglich ist, die supramolekulare Erkennung in DNA-Segmenten mit reversibler Phasenseparation zu kombinieren, um mesoskalige Strukturbildungsprozesse zu kontrollieren, welche über die bekannte Selbstassemblierung von Nanostrukturen mittels DNA-Origami hinausgeht.²⁾ Durch thermische Behandlung konnten erstmals vollständig DNA-basierte Kern-Schale-Mikrogele und -kapseln mit hierarchischer Strukturkontrolle hergestellt werden. (Abb. 1a)

Eine weitere Methode zur Nutzung der gezielten DNA-Hybridisierung wurde von Weil und Mitarbeitern vorgestellt.³⁾ Hierbei wurden DNA-Fliesen erst mit DNA-Faltungssträngen zu definierten Nanoröhren umgewandelt und ATRP-Initiatoren modifizierte DNA-Fragmente angebunden. Hier konnten monodisperse Nanoröhren als Makroinitiatoren zur Synthese von zylindrischen Polymerbürsten für den Zugang zu Polymer DNA-Hybriden genutzt werden.

Für eine mögliche Anwendung von DNA-basierten Systemen konnten die Arbeitsgruppen von Herrmann und Kros amphiphile Polynukleinsäuren auf der Oberfläche der Haut von Zebrafischembryos verankern.⁴⁾ Die Haut der Zebrafische konnte so durch Zugabe von Oligonukleotiden spezifisch und reversibel funktionalisiert werden. Weiterhin waren auf diesem Wege DNA Hybridisierungskettenreaktionen (HCR) möglich, die es erlauben die Funktionalitäten zu Amplifizieren was ein breites Spektrum an Oberflächenmodifikation im lebenden Organismus ermöglicht. (Abb. 1c)

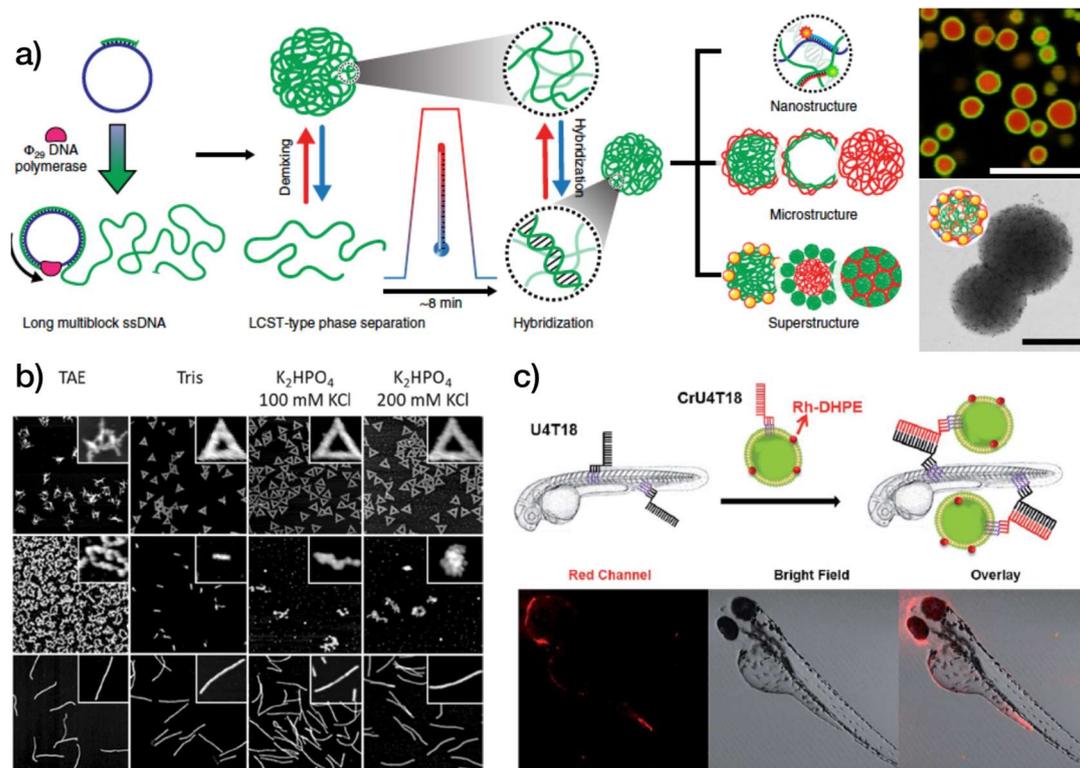


Abbildung 1: a) Konzept der kinetischen Kontrolle der Selbstassemblierung von langen Multiblock-ssDNAs zum kontrollierten Aufbau von komplett-DNA-basierten Strukturen mit hierarchischer interner Struktur; b) Stabilisierung von DNA-Origami-Strukturen bei niedrigen Mg²⁺-Konzentrationen durch Adaptierung der Synthesebedingungen; c) Spezifische Modifikation von DNA Sequenzen im lebenden Organismus des Zebrafisches durch spezifische DANN Hybridisierung (Reproduziert von Referenzen ¹⁻³). Copyright Nature Publishing Group, John Wiley & Sons 2018 und RSC Publishing Group)

Im Bereich der Synthese und Charakterisierung peptidischer Materialien und deren Anwendung fassten Landfester und Morsbach aktuelle Fragestellungen des Themenbereiches mit Bezug auf Proteinen an Grenzflächen detailliert zusammen.⁵⁾

Um die Effizienz von Enzymen an Grenzflächen zu verbessern, haben Böker, Wu und Mitarbeiter Pickering-Emulsionen mit Enzym-Polymer-Konjugaten entwickelt.⁶⁾ Durch die angebondenen Polymere sind die Enzyme nicht nur grenzflächenaktiver, sondern auch gegen die Denaturierung an der Grenzfläche stabilisiert.

Die kontinuierliche Biokatalyse im Fluss gewinnt in der industriellen Biotechnologie konstant an Bedeutung, da durch Fixierung von Enzymen in Flusskanälen deren katalytische Aktivität synthetisch genutzt werden kann, ohne das Produkt zu kontaminieren.⁷⁾ Niemeyer und Mitarbeiter beschrieben die Synthese von Hydrogelen basierend auf der stereoselektiven Dehydrogenase (LbADH) und Glukose-1-Dehydrogenase (GDH), wobei GDH den Cofaktor regeneriert.⁷⁾ Durch rekombinante Modifikation der Enzyme mit SpyTag und SpyCatcher-Domänen konnten die Enzyme zu Hydrogelen aggregieren, ein quantitativer Umsatz und eine exzellente Stereoselektivität in der Reduktion prochiraler Ketone erreicht werden.

Die Verkapselung von einzelnen Proteinen und Enzymen zur Kontrolle von Stabilität und Aktivität ist biotechnologisch ebenfalls von großem Interesse und wurde von Dellaitre und Mitarbeitern eingehend untersucht.⁸⁾ Eine quasi-universelle Methode für die direkte Verkapselung von Proteinen oder Enzymen auf molekularer Ebene wurde beschrieben, wobei

die Dicke der Hydrogelschicht an der Oberfläche des Proteins präzise eingestellt werden konnte, was es erlaubt, Stabilität und katalytische Aktivität direkt zu steuern.

Synthetische Peptide und Polypeptide zeichnen sich vor allem durch ihre vielfältige Strukturbildung in Lösung aus. Die Strukturbildung kann selbstständig oder durch Template erfolgen und bietet so ein breites Spektrum an potentiellen Anwendungen. In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Huck konnten Herrmann und Mitarbeiter hochgeladene kationische Polypeptide rekombinant herstellen und mit RNA komplexieren.⁹⁾ Diese bilden dabei kugelförmige Coacervat-Tröpfchen aus. In einer Umgebung, in welcher dynamische Microtubuli unter der Zugabe von biochemischem Treibstoff polymerisieren, werden die Polyelektrolytkomplex-Kompartimente zu länglichen Fibrillen deformiert und schließlich geteilt. Hierbei handelt es sich um eines der ersten Beispiele von funktionalen artifiziellen Nanosystemen, welche durch Selbst-Assemblierung im Nicht-Gleichgewichtszustand hervorgehen.

Die Gruppe von Besenius konnte zeigen, dass ABA' Triblock-Peptid-Polypeptoid-Peptid-Konjugate, mit zwei komplementären Phenylalanin-Histidin-Pentapeptidsträngen (A/A'), die Stimuli-responsive Selbstassemblierung zu Nanostäbchen in wässrigen Medien ermöglichen.¹⁰⁾ Die Peptidsequenz kodiert jeweils für antiparallele β -Faltblattstrukturen und unterstützt die Bildung von Kern-Schale-Architekturen, die aufgrund der proteinresistenten Polysarkosin-Schale nicht nur sterisch stabilisierte Aggregate bilden, sondern auch keinerlei Aggregation im menschlichem Blutplasma induzieren.

Börner und Mitarbeiter beschreiben wie polypeptidische Strukturen als höchst effiziente Haftvermittler eingesetzt werden können.¹¹⁾ Hierbei wurde eine Muschel-inspirierte Proteinvernetzung verwendet, welche eine stabile Adhäsion auf diversen Oberflächen (inkl. Teflon) zeigte und eine hohe Salzwasserresistenz aufwies. Voit und Mitarbeiter beschrieben Hohlkapseln mit multiresponsiven Kanälen zur Kontrolle von enzymatischen Reaktionen.¹²⁾

Im Bereich der Diagnose und therapeutischen Nutzung von Polymeren und polymeren Nanopartikeln lieferten verschiedene Gruppen interessante Beiträge in den Bereichen zur Therapie bakterieller Infektionen wie Tuberkulose oder neue Behandlungsansätze zur lokalen Therapie von Krebserkrankungen. In Zusammenarbeit mit der Gruppe Griffith konnten die Gruppen um Haag, De Geest und Barz in Zebrafisch- und Mausmodellen zeigen, dass nanopartikuläre Wirkstoffträger sich nach intravenöser Gabe in Granulomen anreichern und somit als eine vielversprechende Basis zur Entwicklung neuer Behandlungsmethoden der Tuberkulose angesehen werden können z.B. für die Verringerung von Behandlungszeitraum und Wirkstoffdosis.¹³⁾

Eine Kombinationstherapie für Krebserkrankungen beschrieben Kabanov und Jordan.¹⁴⁾ Sie konnten zeigen, dass sich Polyoxazolin-Triblockcopolymeren mit verschiedenen Verhältnissen von Etoposid und Cisplatin-Derivaten formulieren lassen und wurmartige Mizellen ausbilden. Interessanterweise konnte in diesen Wirkstoffformulierungen die Freisetzungskinetik und somit die Pharmakokinetik der Wirkstoffe verbessert werden und eine Reduktion des Tumorwachstums in Mausmodellen des kleinzelligen und nicht-kleinzelligen Lungenkrebs.

Einen anderen Weg zur Erhöhung der therapeutischen Effizienz mittels lokaler Bestrahlung von polymeren Systemen in malignen Gewebe nutzen die Gruppen um Wu. Dafür wurden amphiphile Blockcopolymeren hergestellt, die den Wirkstoff Chlorambucil tragen, der über einen photolabilen Rutheniumkomplex an das Polymer gebunden ist und gezielt freigesetzt werden konnte.¹⁵⁾ Auf diesem Weg konnte das Wachstum solider Tumore signifikant reduziert werden, ohne dass systemische Toxizität beobachtet werden konnte.

Haag und Mitarbeiter beschrieben die Synthese von mehrfach funktionalisierten Graphen-Nanoschichten mit einer Beschichtung von hyperverzweigtem Polyglycerin.¹⁶⁾ Diese Partikel akkumulieren nach zellulärer Aufnahme in Mitochondrien von Tumorzellen und blockieren bei

Laserbestrahlung die mitochondriale Funktion, was zu einer vermehrten Freisetzung von Doxorubicin (DOX) führt und die Toxizität erhöht.

Die Gruppe von De Geest zeigte säurelabile Nanogele als Wirkstoffträger für Imidazochinolin-basierte Toll-like Rezeptor 7/8-Agonisten.¹⁷⁾ Nach subkutaner Verabreichung ermöglichten diese Systeme eine lokale Aktivierung antigenpräsentierender Zellen, die auf den drainierenden Lymphknoten beschränkt ist, um prophylaktische Immunisierung gegen Tumore zu erreichen.

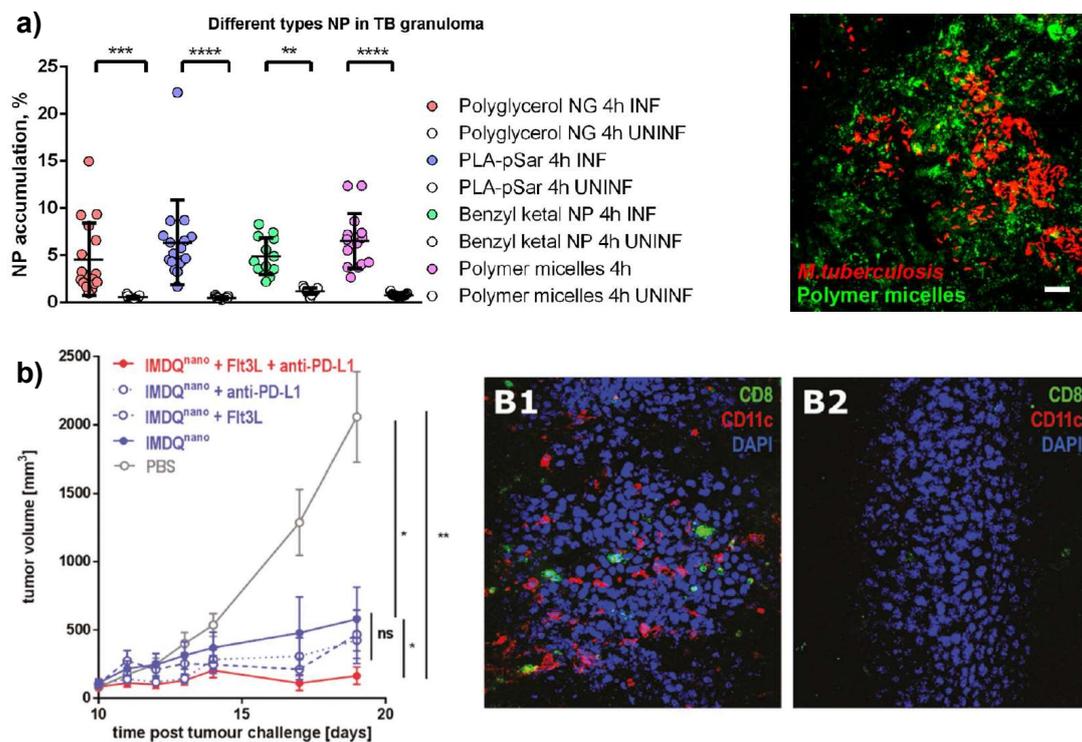


Abbildung 2: a) Passive Anreicherung von polymeren Nanopartikeln in Bereichen mit entzündungsbedingter, knotenartiger Gewebeneubildung (Granulomas), die bei Tuberkuloseinfektion auftreten, eröffnet neue Therapieansätze zur lokalen Behandlung von Tuberkulose; b) Eine Kombinationsimmuntherapie aus mit TLR7/8-Antagonisten (IMDQ) beladenen Nanogelen, Tyrosinkinase-3-Ligand und Immun-Checkpoint-Inhibitor (anti-PD-L1) führt zur Einwanderung von Immunzellen (Dendritische Zellen (rot) und CD8⁺ T Zellen (grün)) in Melanome (B16-Hautkrebsmodell) und unterdrückt das Tumorwachstum. (Reproduziert von Referenzen^{13,17}). Copyright American Chemical Society 2018 und John Wiley & Sons 2018)

2. Polymeranalytik und Simulation

Einen fundamentalen Bestandteil der Makromolekularen Chemie stellt die Polymeranalytik dar, die Hand in Hand mit den synthetischen Herausforderungen geht. Auch im letzten Jahr wurden signifikante Neuerungen präsentiert, wie z.B. verbesserte Detektoren für die Größenausschlusschromatographie (GPC). In den letzten Jahren wurde die GPC-Detektion erweitert, um die chemische Zusammensetzung Molekularmassen-abhängig darzustellen. Wilhelm und Mitarbeiter haben einen neuen Trend in der IR-Spektroskopie aufgegriffen.¹⁸⁾ Neue, durchstimmbare und leistungsstarke Quanten-Kaskaden-Laser ermöglichen eine deutliche Verbesserung der Messleistung, was besonders für die on-line Messung im GPC-Betrieb förderlich ist und eine Korrelation von Molekularmassendaten mit chemischer

Information ermöglichte. Eine der wichtigsten Methoden in der Welt der Polymere ist die NMR-Spektroskopie. Hier wurden Neuerungen im Bereich der Desktop-NMR-Geräte von Blümich und Singh zusammengefasst.¹⁹⁾ Koynov, Butt und Mitarbeiter verwendeten Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie, um Wirkstofftransporter in menschlichem Blut zu verfolgen.²⁰⁾ Hierfür wurden polymerbasierte Wirkstofftransporter mit Fluoreszenzfarbstoffen markiert und deren Größe wie auch deren Wirkstoffbeladung in fließendem Blut direkt analysiert.

Ein wachsendes Gebiet in der Analytik stellt die Superauflösungsfluoreszenzmikroskopie dar. Wöll, Richtering und Mitarbeiter haben diese Methode verwendet, um die innere Struktur von Mikrogelen zu untersuchen.²¹⁾ Hierbei wurde ein fluoreszierender Vernetzer in die Mikrogele eingeführt und dessen Dichte mit Fluoreszenzmikroskopie abgebildet, um die Vernetzungsdichte in Abhängigkeit von der Entfernung zum Partikelzentrum aufzutragen (Abb. 3).

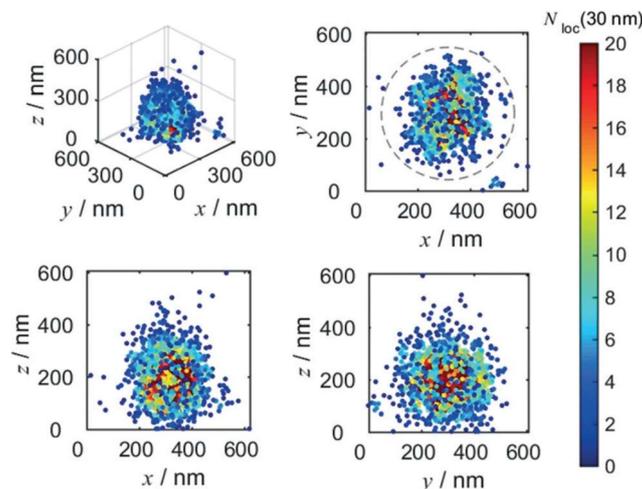


Abbildung 3: Vernetzerverteilung innerhalb eines Mikrogels abgebildet durch Superauflösungsfluoreszenzmikroskopie. Reproduziert mit Erlaubnis von Referenz ²¹⁾. Copyright John Wiley & Sons 2018.

Blank und Mitarbeiter verwendeten Einzelmolekülkraftmikroskopie und Molekulardynamiksimulationen, um die mechanischen Struktur-funktionsbeziehungen von Protein-basierten heterodimeren Superhelices zu untersuchen.²²⁾ Die Studie zeigte, dass diese supramolekulare Struktur mit der Entfaltung der einzelnen Helices auf eine in Schergeometrie angelegte Kraft reagiert. Massenspektrometrie ist eine weitere Methode, um ein tiefergehendes Verständnis über Polymerstrukturen zu erhalten, besonders mittels Hochauflösung wie von Barner-Kowolik und Mitarbeitern beschrieben.²³⁾ Hier wurde ein Programm generiert, welches eine sehr schnelle Analyse und Zuordnung von Massenspektren ermöglichte. Auf dem Gebiet der Simulationen wurden ebenfalls viele Fortschritte gemacht. Berau, Kremer und Mitarbeiter zeigten den ersten Bericht zur Computer-gestützten Studien über Polymer-Kristall Polymorphismus darstellt.²⁴⁾ Es wurde die Kristallisation von syndiotaktischem Poly(styrol) mittels coarse-grained und atomistischem Modeling simuliert.

3. Polymerhybride und -kompositmaterialien

Ein viel beachtetes Forschungsgebiet der letzten Jahre umfasst die Kombination von Polymeren mit anorganischen Materialien. Hierbei eröffnen sich vollkommen neue und teils unerwartete Materialeigenschaften, die z.B. für Katalyse, Gasadsorption oder

Hochleistungsmaterialien verwendet werden können. Im letzten Jahr wurden auf dem Gebiet der Polymerhybride verschiedenste Materialkombinationen beschrieben, wobei ein starker Fokus auf Systemen in wässrigem Medium lag.

Mikrogele sind von besonderem Interesse, da verschiedenste Anwendungen vor allem im biomedizinischen Bereich vermutet werden. Plamper und Mitarbeiter demonstrierten eine Copolymerisationstrategie von Vinylferrocen und *N*-Isopropylacrylamid zur Herstellung von metallhaltigen Mikrogelen.²⁵⁾ Mittels einer Fällungspolymerisation konnten direkt elektroaktive Kern-Schale-Mikrogele hergestellt werden, die für die Einlagerung eines hydrophoben Antibiotikums sowie dessen elektrochemische Freisetzung verwendet wurden. Der Ladungstransport innerhalb des Mikrogels erfolgte auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen, da ein Großteil des Ferrocens im Kern des Mikrogels lokalisiert ist und nur wenige Ferroceneinheiten an der Oberfläche der Mikrogele vorliegen.

Die Kombination von Mikrogelen mit Goldnanopartikeln wurde von Pich und Mitarbeitern beschrieben.²⁶⁾ Hierbei wurden Kern-Schale-Mikrogele mit *b*-Diketongruppen hergestellt, die für Gold(III) Ionen Komplexierung und Reduktion genutzt wurden. So konnten die Nukleation und das Wachstum der Goldnanopartikel mit Durchmessern um die 8 nm im Kern lokalisiert werden und weiteres Partikelwachstum bis zu einer Größe von 46 nm erreicht werden.

Eisenoxidnanopartikel wurden von Schacher und Kollegen mit einem Polyampholyten (Poly(dehydroalanin)) beschichtet.²⁷⁾ Die ampholytische Schicht erlaubte es, die Oberflächenladungen der Partikel mittels pH zu steuern und gezielt Polyelektrolyten sowie das Modellprotein BSA auf der Oberfläche zu adsorbieren. Interessanterweise kann die adsorbierte Polyelektrolyt- oder Proteinschicht mittels pH-Änderung reversibel desorbiert werden, was eine gezielte Einstellung der Oberflächenchemie ermöglichte.

Silicapartikel gehören zu den am meisten verwendeten Nanopartikeltypen und diese werden dementsprechend häufig in Polymerkompositen verwendet. Böker und Mitarbeiter haben μ m-große Silicapartikel mittels Mikrokontaktdruck mit dreidimensionalen Polymer-Patches versehen, wobei Poly(ethylenimine) gezielt räumlich kontrolliert angebracht wurden.²⁸⁾ Anzahl der Patches, deren Abstand und deren Funktionalität konnten durch die eingesetzten Stempel exakt eingestellt werden (Abb. 4).

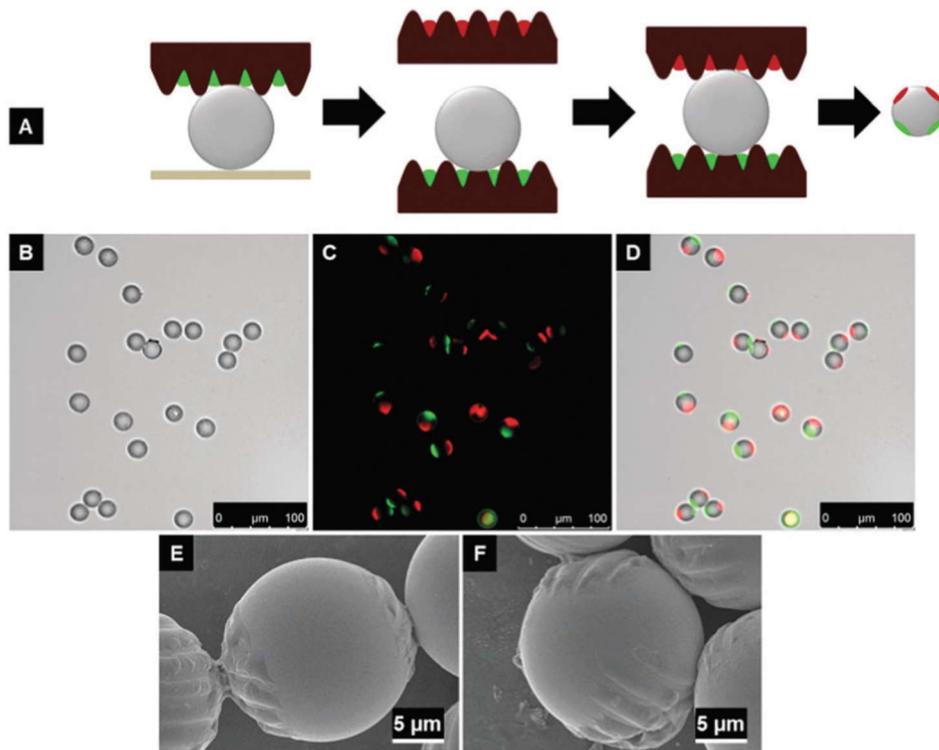


Abbildung 4: A) Schematische Übersicht für den Prozess zur Multi-Patch-Partikel Fabrikation, B) Hellfeldmikrogramm, C) Fluoreszenzmikrogramm, D) Überlagerung und E-F) Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der modifizierten Silicapartikel. Reproduziert von ²⁸⁾. CC BY-NC 3.0

Poröse Materialien sind ein weiterer wichtiger Forschungsbereich, z.B. im Falle der Metall-organischen Gerüste. Schmidt und Mitarbeiter verwendeten das doppelt hydrophile Blockcopolymer PEG-*b*-PMAA, um die Kristallmorphologie eines Metall-organischen Gerüsts zu modifizieren.²⁹⁾ Hierbei konnten hierarchisch aufgebaute Mesokristalle erhalten werden. Ein anorganisch-organisches Netzwerk wurde von Kickelbick und Mitarbeitern beschrieben.³⁰⁾ Hierbei wurde ein Copolymer basierend auf *n*-Butylmethacrylat, Diels-Alder-Funktionen und Wasserstoffbrückenbildnern hergestellt. Schließlich wurde Wasserstoffbrückenbildner-funktionalisiertes polymeres octahedrales Silsesquioxan (POSS) mit der Copolymermatrix für Netzwerke mit herausragendem Selbstheilungsvermögen kombiniert.

4. Neue Synthesestrategien und Prozesse

Im Bereich der schaltbaren weichen Materie stellt Licht als externer Reiz ein leistungsfähiges und viel verwendetes Werkzeug dar. Hecht und Mitarbeitern gelang die Synthese eines optischen Schalters, mit dessen Hilfe die Polymerisationskatalyse einer Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid gezielt durch Licht gesteuert wird und dynamische kovalente Gleichgewichte eingestellt werden können.³¹⁾ Den Gruppen von Abetz und Junkers gelang eine ultraschnelle Photo-RAFT-Polymerisation von Isopren und Styrol im kontinuierlichen Flussreaktor,³²⁾ die eine deutlich schnellere Synthese von Homopolymeren, statistischen Copolymeren und sogar Triblockcopolymeren ermöglichte. Frey und Kooperationspartnern gelang der Aufbau und die detaillierte mechanische Charakterisierung von Multiblockcopolymeren aus Polyisopren und Polystyrol mit Gradientenstruktur.³³⁾ Die Nutzung von *para*-Methylstyrol mit dem Comonomer Isopren in einem „One-Pot“ Verfahren

mittels lebender anionischer Polymerisation ergab Blockcopolymeren mit geringer Gradientenstruktur, die eine Konsequenz der stark unterschiedlichen Copolymerisationsparameter der lebenden anionischen Copolymerisation ist.³⁴⁾ Wurm und Mitarbeiter berichten über Multiblockcopolymeren von Sulfonamid-aktivierten Aziridinen und Ethylenoxid,³⁵⁾ wobei bei der direkten Copolymerisation ein amphiphiles Block-Copolymer gebildet wird. Die erneute Zugabe der Monomermischung liefert in zwei Schritten amphiphile Tetrablockcopolymeren (Abb. 5).

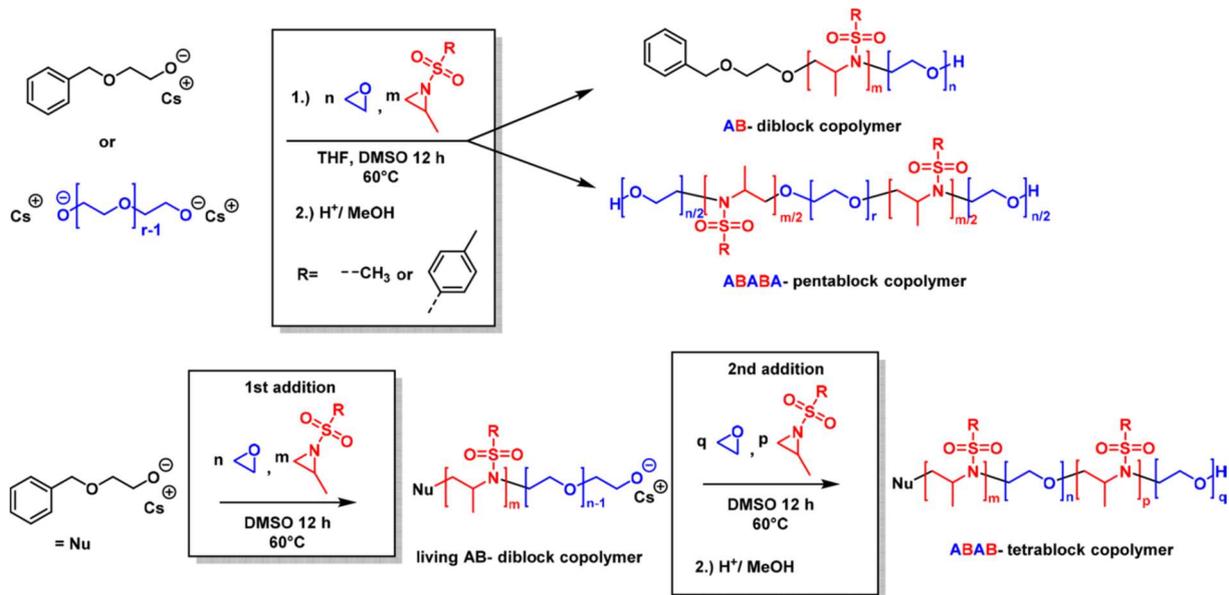


Abbildung 5: Synthesestrategie zur Darstellung von PEO und Poly(aziridin)-basierten Blockcopolymeren über die anionische Ringöffnungspolymerisation. Reproduziert mit Erlaubnis von ³⁵⁾. Copyright American Chemical Society 2018.

Im Gegensatz zu lebenden anionischen oder radikalischen Polymerisationen sind katalytische Polymerisationen auf unpolare Reaktionsmedien beschränkt. Mittels maßgeschneiderter Ni(II)-Katalysatoren gelang Mecking und Kenyon nun die lebende Polymerisation von Ethylen in Ethern, wie Tetrahydrofuran, zu ultrahochmolekularem Polyethylen, welche breite Möglichkeiten für die Kontrolle supramolekularer Strukturen eröffnet.³⁶⁾ Die Gruppe Jordan berichtet von der Synthese hochdefinierter hydrophober Polymerbürsten aus wasserunlöslichen Monomeren in wässrigem Medium. Durch die mittels Cu(0)-vermittelter kontrollierter Polymerisation gelang erstmalig die Synthese von Multiblockcopolymerbürsten höherer Ordnung (Decablöcke), was einen wichtigen Schritt zur sequenzdefinierten Synthese von Polymeren an Oberflächen mittels Kettenreaktion darstellt (Abb. 6).³⁷⁾

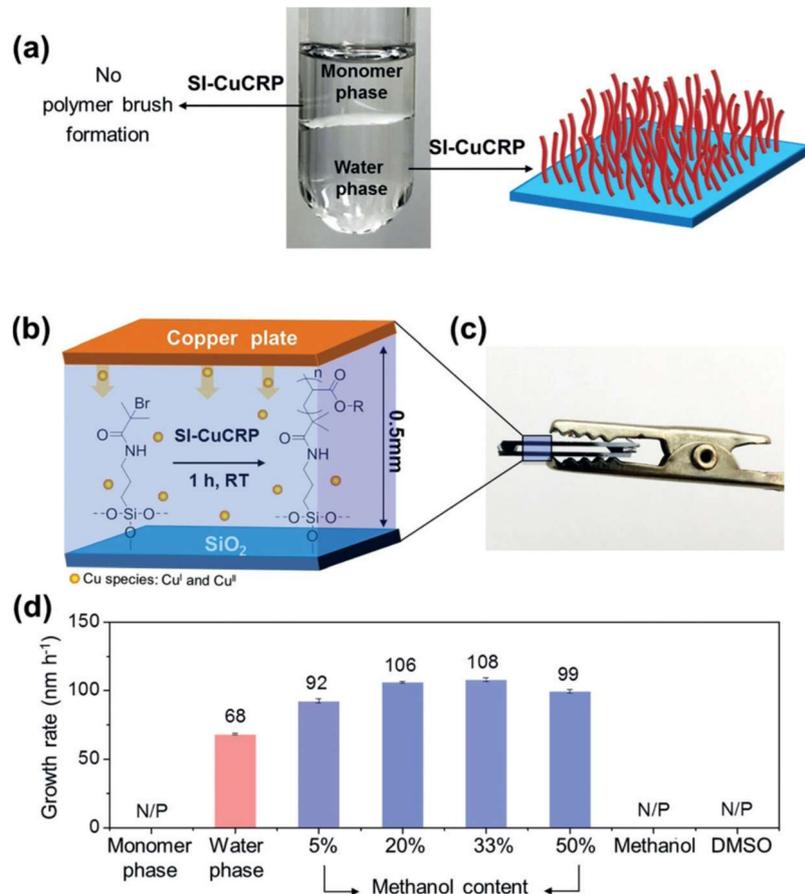


Abbildung 6: Schematische Strategie zur Cu(0)-vermittelten kontrollierten Polymerisation für die Darstellung von Polymerbürsten an der Wassergrenzfläche. Reproduziert mit Erlaubnis von ³⁷⁾. Copyright John Wiley & Sons 2018.

Seeberger und Mitarbeiter berichten über die kontrollierte Synthese von Oligo- und Polysacchariden über die automatisierte Glycan-Selbstanordnung,³⁸⁾ mit der neuartige Geometrien und Architekturen durch Kombination verschiedener funktionaler Kohlenhydrat-Bausteine erhalten wurden. Die regio- und stereospezifische Polymerisation ringgespannter Lactam-Derivate, wie bspw. 2-Azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-on, zur Synthese funktionaler, taktischer Präzisionspolymere wird von der Buchmeiser Gruppe berichtet.³⁹⁾ Die Variation der Molybdän- und Wolfram-basierten Schrock-Katalysatoren erlaubte hierbei eine genaue Einstellung der Taktizität. Neue polymere Kathodenmaterialien aus nachhaltigen Ausgangsstoffen werden von Liedel und Antonietti beschrieben.⁴⁰⁾ Durch die oxidative Copolymerisation von Dopamin und Pyrrol bilden sich dabei stäbchenförmige redox-aktive Polymer-Nanopartikel aus. Im Vergleich zu konventionellen anorganischen Elektrodenmaterialien haben diese biobasierten Copolymere insbesondere den Vorteil, dass die Herstellung ohne seltene Rohstoffe auskommt. Binder und Mitarbeiter berichten von polymeren ionischen Flüssigkeiten, hergestellt über eine RAFT-Polymerisation, die erstmals für das Ionic Liquid Gating in Transistoren verwendet werden konnten.⁴¹⁾ Dadurch kann die Information der Schaltprozesse in der Grenzschicht gespeichert werden, was einen ersten Schritt zu adaptiven Transistoren auf Basis ionischer Flüssigkeiten darstellt. Die erstmalige kontrollierte radikalische Polymerisation eines potenten Metallchelators auf Basis von Poly(2-acrylamido glykolsäure) und Darstellung von Blockcopolymer-Architekturen gelang der Gruppe von Schacher mittels RAFT-Polymerisation.⁴²⁾ Die ersten Beispiele für die Chelat-

Bildung mit verschiedenen Metall-Kationen wie Ca^{2+} und Cu^{2+} zeigten das Potenzial, zukünftig Polymertemplat-basierte metallhaltige Architekturen zu generieren.

Das Speichern von Informationen in Molekülen mit Anwendung in der Kryptographie bzw. der Steganographie, spielt in aktuellen Forschungstrends eine wichtige Rolle. Meier und Mitarbeitern gelang es unter Ausnutzung der Ugi-Reaktion, einen Datenspeicher mit 130 Komponenten, d.h. eine Anzahl von etwa 500.000 molekularen Schlüsseln aufzubauen. Der Einsatz perfluorierter Seitenketten erwies sich zur Vereinfachung der Analyse durch hochauflösende Tandem-Massenspektrometrie als vorteilhaft.⁴³⁾

Neue mikroporöse Polymernetzwerke auf Basis von Poly(aminoanthrachinonen) werden von Thomas und Mitarbeitern durch eine Buchwald-Hartwig-Kupplung hergestellt. Die im Polymer enthaltenen redox-aktiven Funktionalitäten führen zu einer hohen Pseudokapazität, wenn die Polymere als Elektroden in einem elektrochemischen Kondensator genutzt werden.⁴⁴⁾ Eine neue Methode zur Erzeugung von Polymernetzwerken über C,H-Insertionsreaktionen (Engl: CHic reaction) konnten Rühle und Mitarbeiter aufzeigen. Ohne mehrstufige Oberflächenreaktionen konnten unter Ausnutzung der Mikrofluidik-Technik und photochemisch-induzierter Benzophenonvernetzung Hydrogelpartikel für potentielle Anwendungen in der Bioanalytik in einem einstufigen Prozess generiert werden.⁴⁵⁾ Schubert und Mitarbeiter berichten über den Zugang zu Nanogelen aus einem neuen Monomer, welches über säurespaltbare Acetalgruppen verfügt und unter endo-/lysosomalen Bedingungen eine selektive Freisetzung von Wirkstoffen ermöglichen. Dazu wurde eine Fällungspolymerisation zur Herstellung einheitlicher Nanogele verwendet, deren vollständiger Abbau unter definierten Bedingungen beobachtet wurde.⁴⁶⁾ Seiffert und Mitarbeiter untersuchten das mikroskopische Kettendiffusionsverhalten sowie die makroskopische Relaxation von Poly(butylacrylat)schmelzen, in denen sowohl Wasserstoffbrückenbindungsmotive als auch Kettenverhakungen eine transiente Netzwerkstruktur erzeugten. Bei Abwesenheit von Cluster- und Aggregatbildung der nicht-kovalenten Vernetzungseinheiten ist deren Vernetzungseffekt nur schwach und Kettenverhakungen bilden maßgeblich die Netzwerkstruktur aus. Weitere Studien weisen umgekehrt darauf hin, dass hingegen Cluster- und Aggregatbildung der nicht-kovalenten Vernetzer diese Rollenverteilung genau umkehrt.⁴⁷⁾

Neue Einblicke in das Abbauverhalten von Poly(*p*-phenylen)-Derivaten, die als polymerbasierte LEDs für großflächige Displays zum Einsatz kommen, gewährt die Gruppe von Crăciun, Blom und Mitarbeitern.⁴⁸⁾ Eine Änderung der Spannung bei konstanter Stromzufuhr ist auf eine strahlungsunabhängige Rekombination freier Elektronen und der Lochfallen zurückzuführen, die durch das Zumischen eines Halbleitermaterials mit großer Bandlücke positiv hinsichtlich der Materialperformance beeinflusst werden konnte. Definierte konjugierte Oligomere mit unterschiedlichen Chromophoren wurden von Höger und Lupton synthetisiert und mittels Einzelmolekülspektroskopie untersucht.⁴⁹⁾ Es zeigte sich, dass der Transfer der Anregungsenergie vom konjugierten Rückgrat nicht-deterministisch auf die unterschiedlichen Endgruppen übertragen wird, die auf Grund der Polymerstruktur durch einen äußeren Parameter beeinflusst werden kann, z.B. der Polarisationssebene des Anregungslichts. Die hier beschriebenen Transferprozesse sind nicht nur für das Verständnis konjugierter Polymere von Interesse, sondern auch für das natürliche Lichtsammelsystem, das die Grundlage der Photosynthese darstellt (Abb. 7).⁴⁹⁾

Tinten für den 3D Druck sind bis jetzt nicht wieder auflösbar, was aber in einigen Fällen wünschenswert wäre. Barner-Kowolik und Mitarbeiter setzten erstmals eine unter sehr milden Bedingungen wiederauflösbare 3D-Tinte im mikroskaligen 3D-Druck ein, so dass Stützstrukturen gezielt entfernt werden können.⁵⁰⁾

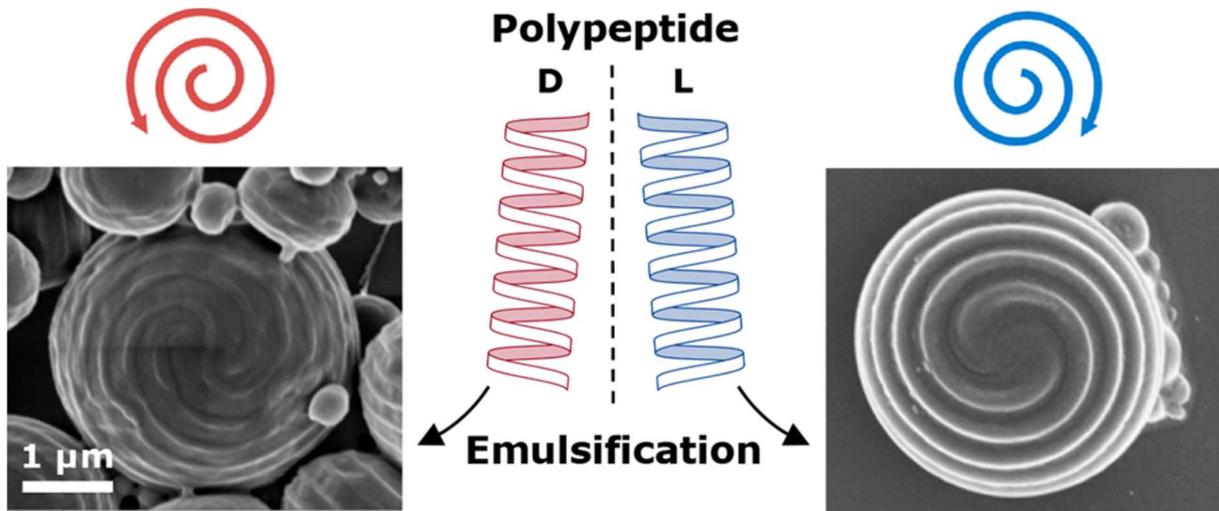


Abbildung 8: Spiralförmige Partikel aus α -helikalen Copolypeptiden von γ -Benzylglutamat und Allylglycin gebildet über einen Emulsionszugang. Reproduziert mit Erlaubnis von ⁵³. Copyright American Chemical Society 2018.

Ebenfalls in Emulsion stellten Delaittre und Mitarbeiter (PS-*b*-Poly(isopren)),⁵⁴ sowie Klinger und Kollegen (PS-*b*-P2VP),⁵⁵ ellipsoide Blockcopolymer-Nanopartikel mit komplexer interner Struktur her. In beiden Arbeiten wurden die Polymerdomänen gezielt vernetzt und durch Konjugationschemie modifiziert. Papadakis, Laschewsky und Mitarbeiter beschrieben eine orthogonale schaltbare Blockcopolymer-Selbstanordnung in wässrigem Medium, die unter milden Bedingungen möglich ist.⁵⁶ Durch Elektrolytkonzentration bzw. Elektrolytzusatz konnte die Umwandlung wahlweise heterogen unter prinzipiellem Erhalt der Aggregate oder homogen unter Auflösung in die Einzelketten und Neuaggregation mit invertierter Struktur eingestellt werden. Gröschel und Mitarbeiter verwendeten PS-*b*-Poly(2-vinylmethyl pyridiniumiodid) für die Herstellung von Mizellen mit ausgedehnter Korona.⁵⁷ Auf diesem Wege wurden photonische Flüssigkeiten und Kristalle durch die periodische Anordnung der Mizellen erhalten (Abb. 9).

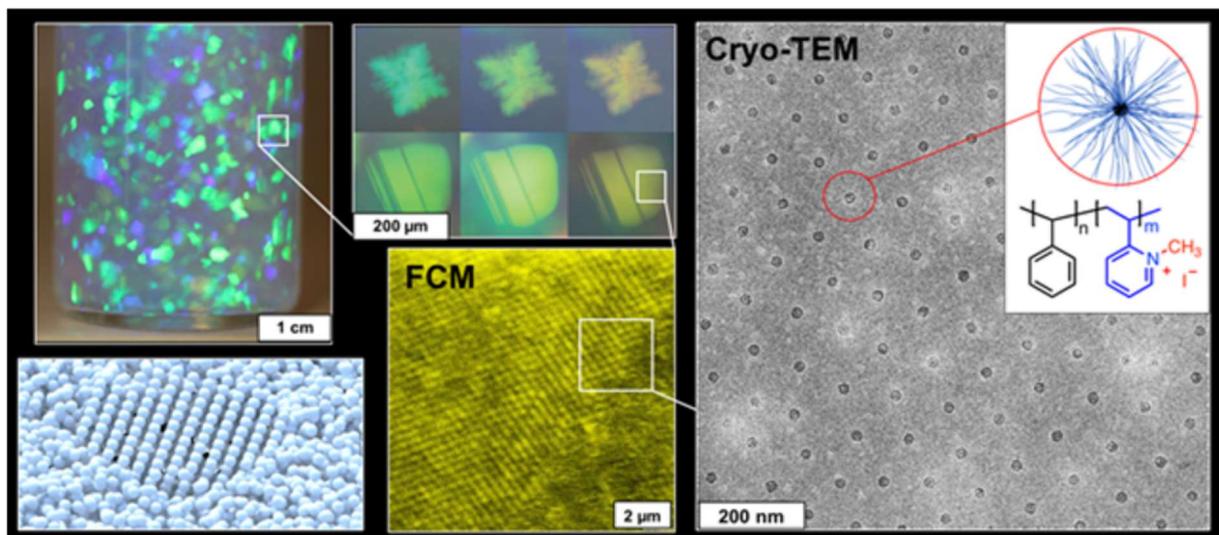


Abbildung 9: Mizellare photonische Kristalle basierend auf PS-*b*-Poly(2-vinylmethyl pyridiniumiodid). Reproduziert mit Erlaubnis von ⁵⁷. Copyright American Chemical Society 2018.

Kolloidale Monolagen aus monodispersen Polymerpartikeln werden oft als Masken für die Herstellung zweidimensionaler Strukturen verwendet. In der Arbeit von Retsch und Mitarbeitern wurde ein Konzept beschrieben, das es erlaubt, alle fünf zwei-dimensionalen Bravais-Gitter herzustellen.⁵⁸⁾ Der Schlüsselschritt dieser Synthese lag in dem eindimensionalen Verstrecken der kolloidalen Monolage an der Wasser-Luft Grenzfläche durch die Kontrolle des Kontaktwinkels des Zielsubstrats.

Die Selbstorganisation einer polymeren ionischen Flüssigkeit wurde von Binder und Mitarbeitern untersucht.⁵⁹⁾ Zunächst wurde eine acrylierte Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeit mit Trifluoroethylacrylat mittels reversiblen Additions-Fragmentierungskettentransfer (RAFT) copolymerisiert und ein Triblockcopolymer mit Pentafluorostyrol hergestellt. Im Falle des Copolymers wurden Partikel aufgrund der mesoskopischen Organisation der ionischen Gruppen erhalten und globulare Aggregate von Partikeln im Falle des Triblockcopolymers. Saalwächter, Thurn-Albrecht und Mitarbeiter untersuchten die Verbindung von Verschlaufung und Kristallisation von PCL mittels Multiquanten-NMR in der Zeitdomäne.⁶⁰⁾ Im Fall hoher Molekularmassen und ausreichend schneller Kristallisation erhöhte sich die Verschlaufungsdichte in den amorphen Bereichen und es trat keine Entschlafung ein. Die limitierte Kristallinität von PCL (ca. 50%) wurde auf den damit verbundenen "entropischen Druck" zurückgeführt.

- [1] C. Kielar, Y. Xin, B. Shen, M. A. Kostianen, G. Grundmeier, V. Linko, A. Keller, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 9470.
- [2] R. Merindol, S. Loescher, A. Samanta, A. Walther, *Nature Nanotechnology* 2018, 13, 730.
- [3] Y. Tokura, S. Harvey, X. Xu, C. Chen, S. Morsbach, K. Wunderlich, G. Fytas, Y. Wu, D. Y. W. Ng, T. Weil, *Chem. Commun.* 2018, 54, 2808.
- [4] J. Yang, Z. Meng, Q. Liu, Y. Shimada, R. C. L. Olsthoorn, H. P. Spaink, A. Herrmann, A. Kros, *Chemical Science* 2018, 9, 7271.
- [5] S. Morsbach, G. Gonella, V. Mailänder, S. Wegner, S. Wu, T. Weidner, R. Berger, K. Koynov, D. Vollmer, N. Encinas, S. L. Kuan, T. Bereau, K. Kremer, T. Weil, M. Bonn, H.-J. Butt, K. Landfester, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 12626.
- [6] Z. Sun, U. Glebe, H. Charan, A. Böker, C. Wu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 13810.
- [7] T. Peschke, P. Bitterwolf, S. Gallus, Y. Hu, C. Oelschlaeger, N. Willenbacher, K. S. Rabe, C. M. Niemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 17028.
- [8] A. Beloqui, A. Y. Kobitski, G. U. Nienhaus, G. Delaittre, *Chemical Science* 2018, 9, 1006.
- [9] E. te Brinke, J. Groen, A. Herrmann, H. A. Heus, G. Rivas, E. Spruijt, W. T. S. Huck, *Nat. Nanotechnol.* 2018, 13, 849.
- [10] R. Otter, K. Klinker, D. Spitzer, M. Schinnerer, M. Barz, P. Besenius, *Chem. Commun.* 2018, 54, 401.
- [11] J. Horsch, P. Wilke, M. Pretzler, M. Seuss, I. Melnyk, D. Remmler, A. Fery, A. Rompel, H. G. Börner, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 15728.
- [12] X. Liu, D. Appelhans, B. Voit, *Journal of the American Chemical Society* 2018, 140, 16106.
- [13] F. Fenaroli, U. Replik, Y. Xu, K. Johann, S. Van Herck, P. Dey, F. M. Skjeldal, D. M. Frei, S. Bagherifam, A. Kocere, R. Haag, B. G. De Geest, M. Barz, D. G. Russell, G. Griffiths, *ACS Nano* 2018, 12, 8646.
- [14] X. Wan, Y. Min, H. Bludau, A. Keith, S. S. Sheiko, R. Jordan, A. Z. Wang, M. Sokolsky-Papkov, A. V. Kabanov, *ACS Nano* 2018, 12, 2426.
- [15] W. Sun, Y. Wen, R. Thiramanas, M. Chen, J. Han, N. Gong, M. Wagner, S. Jiang, M. S. Meijer, S. Bonnet, H.-J. Butt, V. Mailänder, X.-J. Liang, S. Wu, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1804227.
- [16] Z. Tu, H. Qiao, Y. Yan, G. Guday, W. Chen, M. Adeli, R. Haag, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 11198.

- [17] L. Nuhn, S. De Koker, S. Van Lint, Z. Zhong, J. P. Catani, F. Combes, K. Deswarte, Y. Li, B. N. Lambrecht, S. Lienenklaus, N. N. Sanders, S. A. David, J. Tavernier, B. G. De Geest, *Advanced Materials* 2018, 30, 1803397.
- [18] S. Morlock, J. M. Kübel, T. F. Beskers, B. Lendl, M. Wilhelm, *Macromol. Rapid Commun.* 2018, 39, 1700307.
- [19] B. Blümich, K. Singh, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 6996.
- [20] I. Negwer, A. Best, M. Schinnerer, O. Schäfer, L. Capeloa, M. Wagner, M. Schmidt, V. Mailänder, M. Helm, M. Barz, H.-J. Butt, K. Koynov, *Nat. Commun.* 2018, 9, 5306.
- [21] E. Siemes, O. Nevskiy, D. Sysoiev, S. K. Turnhoff, A. Oppermann, T. Huhn, W. Richtering, D. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 12280.
- [22] M. Goktas, C. Luo, R. M. A. Sullan, A. E. Bergues-Pupo, R. Lipowsky, A. Vila Verde, K. G. Blank, *Chem. Sci.* 2018, 9, 4610.
- [23] K. De Bruycker, T. Krappitz, C. Barner-Kowollik, *ACS Macro Lett.* 2018, 7, 1443.
- [24] C. Liu, K. Kremer, T. Berau, *Advanced Theory and Simulations* 2018, 1, 1800024.
- [25] O. Mergel, S. Schneider, R. Tiwari, P. T. Kühn, D. Keskin, M. C. A. Stuart, S. Schöttner, M. de Kanter, M. Noyong, T. Caumanns, J. Mayer, C. Janzen, U. Simon, M. Gallei, D. Wöll, P. van Rijn, F. A. Plamper, *Chem. Sci.* 2019, 10, 1844.
- [26] S. Thies, P. Simon, I. Zelenina, L. Mertens, A. Pich, 2018, 14, 1803589.
- [27] M. von der Lühe, A. Weidner, S. Dutz, F. H. Schacher, *ACS Applied Nano Materials* 2018, 1, 232.
- [28] D. John, M. Zimmermann, A. Böker, *Soft Matter* 2018, 14, 3057.
- [29] J. Hwang, T. Heil, M. Antonietti, B. V. K. J. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 2947.
- [30] S. Schäfer, G. Kickelbick, *Macromolecules* 2018, 51, 6099.
- [31] F. Eisenreich, M. Kathan, A. Dallmann, S. P. Ihrig, T. Schwaar, B. M. Schmidt, S. Hecht, *Nature Catalysis* 2018, 1, 516.
- [32] F. Lauterbach, M. Rubens, V. Abetz, T. Junkers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 14260.
- [33] M. Steube, T. Johann, E. Galanos, M. Appold, C. Rüttiger, M. Mezger, M. Gallei, A. H. E. Müller, G. Floudas, H. Frey, *Macromolecules* 2018, 51, 10246.
- [34] E. Grune, T. Johann, M. Appold, C. Wahlen, J. Blankenburg, D. Leibig, A. H. E. Müller, M. Gallei, H. Frey, *Macromolecules* 2018, 51, 3527.
- [35] T. Gleede, E. Rieger, J. Blankenburg, K. Klein, F. R. Wurm, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 13407.
- [36] P. Kenyon, M. Worner, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 6685.
- [37] Y. Che, T. Zhang, Y. Du, I. Amin, C. Marschelke, R. Jordan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 16380
- [38] M. Delbianco, A. Kononov, A. Poveda, Y. Yu, T. Diercks, J. Jimenez-Barbero, P. H. Seeberger, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 5421.
- [39] M. J. Benedikter, G. Frater, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* 2018, 51, 2276.
- [40] C. Liedel, X. Wang, M. Antonietti, *Nano Energy* 2018, 53, 536.
- [41] S. Chen, F. Frenzel, B. Cui, F. Gao, A. Campanella, A. Funtan, F. Kremer, S. S. P. Parkin, W. H. Binder, *J. Mater. Chem. C* 2018, 6, 8242.
- [42] L. Volkmann, M. Köhler, F. H. Sobotta, M. T. Enke, J. C. Brendel, F. H. Schacher, *Macromolecules* 2018, 51, 7284.
- [43] A. C. Boukis, K. Reiter, M. Frolich, D. Hofheinz, M. A. R. Meier, *Nat. Commun.* 2018, 9, 1439.
- [44] Y. Liao, H. Wang, M. Zhu, A. Thomas, *Adv. Mater.* 2018, 30, e1705710.
- [45] J. N. Schonberg, M. Zinggeler, P. Fosso, T. Brandstetter, J. Ruhe, *ACS applied materials & interfaces* 2018, 10, 39411.
- [46] P. Wei, G. Gangapurwala, D. Pretzel, M. N. Leiske, L. Wang, S. Hoepfner, S. Schubert, J. C. Brendel, U. S. Schubert, *Biomacromolecules* 2019, 20, 130.
- [47] A. Jangizehi, S. R. Ghaffarian, W. Schmolke, S. Seiffert, *Macromolecules* 2018, 51, 2859.
- [48] Q. Niu, R. Rohloff, G. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom, N. I. Craciun, *Nat. Mater.* 2018, 17, 557.
- [49] P. Wilhelm, J. Schedlbauer, F. Hinderer, D. Hennen, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *PNAS* 2018, 115, E3626.
- [50] D. Grafe, A. Wickberg, M. M. Zieger, M. Wegener, E. Blasco, C. Barner-Kowollik, *Nat. Commun.* 2018, 9, 2788.
- [51] K. Sankhala, J. Koll, V. Abetz, *ACS Macro Lett.* 2018, 7, 840.

- [52] W. Wagner, M. Wehner, V. Stepanenko, S. Ogi, F. Würthner, 2017, 56, 16008.
- [53] C. D. Vacogne, C. Wei, K. Tauer, H. Schlaad, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 11387.
- [54] D. Varadharajan, H. Turgut, J. Lahann, H. Yabu, G. Delaître, 2018, 28, 1800846.
- [55] B. V. K. J. Schmidt, C. X. Wang, S. Kraemer, L. A. Connal, D. Klinger, Polymer Chemistry 2018, 9, 1638.
- [56] N. S. Vishnevetskaya, V. Hildebrand, M. A. Dyakonova, B.-J. Niebuur, K. Kyriakos, K. N. Raftopoulos, Z. Di, P. Müller-Buschbaum, A. Laschewsky, C. M. Papadakis, Macromolecules 2018, 51, 2604.
- [57] M. Poutanen, G. Guidetti, T. I. Gröschel, O. V. Borisov, S. Vignolini, O. Ikkala, A. H. Gröschel, ACS Nano 2018, 12, 3149.
- [58] M. E. J. Hummel, C. Stelling, B. A. F. Kopera, F. A. Nutz, M. Karg, M. Retsch, S. Förster, Langmuir 2019, 35, 973.
- [59] S. Chen, A. Funtan, F. Gao, B. Cui, A. Meister, S. S. P. Parkin, W. H. Binder, Macromolecules 2018, 51, 8620.
- [60] R. Kurz, M. Schulz, F. Scheliga, Y. Men, A. Seidlitz, T. Thurn-Albrecht, K. Saalwächter, Macromolecules 2018, 51, 5831.

Bernhard V. K. J. Schmidt

Jahrgang 1984, studierte Chemie an der Technischen Universität Darmstadt und promovierte im Jahr 2013 bei Christopher Barner-Kowollik am Karlsruher Institut für Technologie. Anschließend forschte er gefördert vom DAAD an der University California Santa Barbara mit Craig J. Hawker. Nach einer Position als Gruppenleiter am MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in der Abteilung von Markus Antonietti wechselte er kürzlich an die University of Glasgow. Seine Forschungsinteressen umfassen doppelt hydrophile Blockcopolymerer, Kohlenstoff-Nitrid/- und Metall-organische Gerüst/Polymerkomposite.

bernhard.schmidt@mpikg.mpg.de



Markus Gallei

Studierte Chemie an der Technischen Universität Darmstadt, an der er im Jahr 2010 zum Thema „Synthese funktionaler Metallo-Blockcopolymerer“ promovierte. Nach seiner Promotion arbeitete er am Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Gruppe Prof. Abetz) sowie im Zuge mehrerer Forschungsaufenthalte am Massachusetts Institute of Technology (Gruppe von Prof. T. A. Hatton). Seit April 2019 ist er Lehrstuhlinhaber der Professur „Polymerchemie“ an der Universität des Saarlandes. Seine wissenschaftlichen Schwerpunkte liegen in der Herstellung „reizbarer“ Polymere zum Schalten weicher Materie, hybrider Materialien und Metallopolymeren.

markus.gallei@uni-saarland.de

www.gallei-lab.com



Matthias Barz

Schloss Ende 2009 sein Promotion bei Rudolf Zentel in Mainz ab, bevor er zu Forschungsaufenthalten nach Valencia (CIPF) und Boston (Harvard Medical School) ging. Bevor er 2013 seine Habilitation in Mainz begann, die er Ende 2016 erfolgreich abschloss. Im Rahmen dieser Arbeit etablierte er Polypept(o)ide, Hybridmaterialien aus Polypeptoiden und Polypeptiden, zum Aufbau funktionaler nano- und makroskopischen Materialien. Ziel der Forschung ist die Entwicklung von Methoden, die es erlauben, komplexe Materialeigenschaften über funktionale oder reaktive Polymere direkt zu kontrollieren.



barz@uni-mainz.de

www.barzlab.com