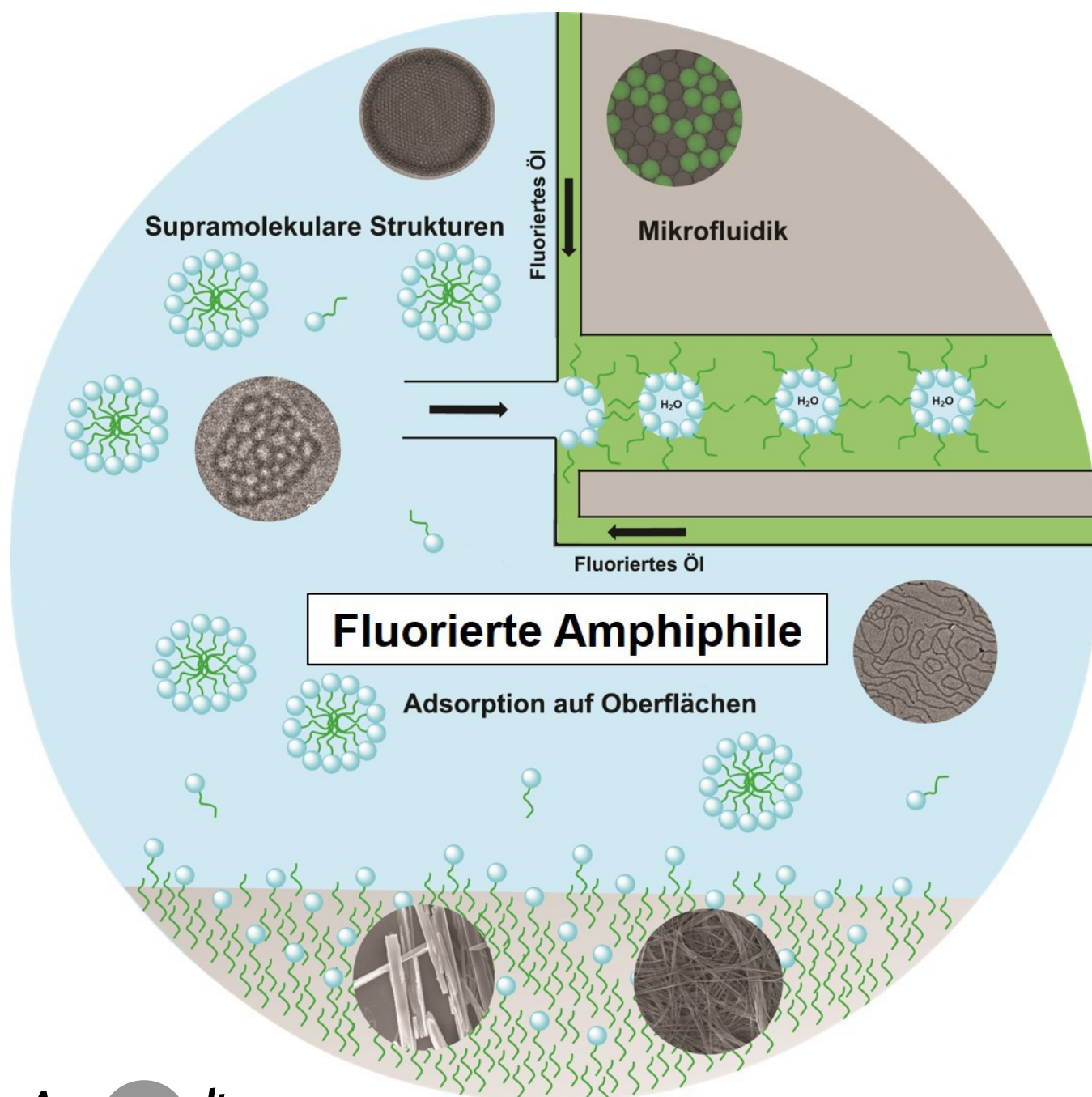


Grenzflächen

Grenzflächen mit fluorierten Amphiphilen: Überstrukturen und Mikrofluidik

Florian Junge, Pin-Wei Lee, Abhishek Kumar Singh, Janos Wasternack, Michał P. Pachnicz, Rainer Haag,* und Christoph A. Schalley*



Abstract: Der vorliegende Aufsatz diskutiert die jüngsten Entwicklungen in der Forschung zu Grenzflächenphänomenen fluoriert Amphiphile und konzentriert sich auf Anwendungen, die die einzigartigen und vielfältigen Grenzflächeneigenschaften dieser Amphiphile ausnutzen. Vor allem bilden fluorierte Amphiphile stabile Aggregate mit oft deutlich anderer Morphologie als ihre nicht fluorierten Analoga. Folglich finden fluorierte Tenside vielfältigen Einsatz in Hochleistungsanwendungen wie dem Mikrofluidik-unterstützten Screening. Darüber hinaus wird ihr fluorspezifisches Verhalten an der Fest/Flüssig-Grenzfläche thematisiert, wie zum Beispiel die Bildung superhydrophober Beschichtungen nach der Abscheidung auf Oberflächen. Da fluorierte Tenside und perfluorierte Materialien im Allgemeinen potenzielle Umweltbedrohungen darstellen, werden auch die jüngsten Entwicklungen der Schadstoffsanierung durch ihre Adsorption an fluorierte Oberflächen bewertet.

1. Einleitung

“Die vielen Fluor-Pioniere haben in der Tat ein erweitertes Universum geschaffen, mit [...] ungewöhnlichen Phänomenen und nutzbaren Eigenschaften, die in der Chemie der alten Welt ihresgleichen suchen”.^[1]

Dieses Zitat aus dem wegweisenden *Handbuch der Fluorchemie* unterstreicht die besonderen Eigenschaften von Fluorverbindungen, die sie zu einer einzigartigen Domäne an der Grenze zwischen organischer und anorganischer Chemie gemacht haben. Da der Fluoreffekt zu besonderen Grenzflächenphänomenen führt, haben hochfluorierte Verbindungen einen Forschungsschwerpunkt in einer Vielzahl von Disziplinen gebildet, die von der Katalyse bis hin zu den Materialwissenschaften reichen.^[2] Die Bildung überraschend stabiler und strukturell interessanter Überstrukturen fluoriert Amphiphile und die Herstellung superhydrophober und gleitfähiger Oberflächen durch einfache Beschichtung mit selbstorganisierenden fluorierten Gelatoren sind nur einige Highlights dieser Forschung.

Perfluoralkane (PFAs) haben viele einzigartige Eigenschaften.^[3] Aufgrund der größeren Fluoratome sind die durchschnittlichen Volumina der CF₂- und CF₃-Gruppen größer als die der CH₂- und CH₃-Gruppen. PFA-Ketten sind dadurch steifer und ihre Durchmesser sind größer ($\approx 30 \text{ \AA}^2$ vs. $\approx 20 \text{ \AA}^2$). Im deutlichen Gegensatz zu der bevorzugten Zickzack-Konformation der Alkane bilden längere PFA-Ketten 13₆-Helices. Nach neueren Berechnungsergebnissen ist der Hauptgrund für diese ungewöhnliche Struktur die Hyperkonjugation zwischen dem σ C–F-Orbital und den entsprechenden antiperiplanaren σ^* C–C-Orbitalen^[4] und nicht die sterische Abstoßung zwischen Fluoratomen entlang der Kette. Die starke C–F-Bindung macht PFAs chemisch ziemlich inert. Da Fluor stark elektronegativer ist,

haben C–F-Bindungen signifikante Dipole (C–H: 0.4 D, C–F: 1.39 D), aber eine geringe Polarisierbarkeit. Dies führt zu einer geringen intermolekularen attraktiven London-Dispersion und damit zu niedrigen Viskositäten, hohen Kompressibilitäten, niedriger Oberflächenspannung, geringer Verdampfungswärme und niedrigen Siedepunkten.

Für Grenzflächenphänomene ist vor allem wichtig, dass PFAs aufgrund ihrer geringen Polarisierbarkeit lipo- und hydrophob sind, wie die Trennung von drei Phasen aus Mischungen von Wasser, PFA und einem geeigneten organischen Lösungsmittel zeigt.^[5] Die Nichtmischbarkeit mit Wasser kann als solvophober Effekt verstanden werden, der hauptsächlich aufgrund von zwei Faktoren zu einer Phasentrennung führt: der starken Wasserstoffbindung zwischen den Wassermolekülen und dem Entropiegewinn der Wassermoleküle in der wässrigen Phase im Vergleich zu den höher geordneten Wassermolekülen, die die PFA-Ketten in einer Mischphase umgeben. Die Nichtmischbarkeit von PFAs mit lipophilen Lösungsmitteln resultiert ebenfalls aus einem Zusammenspiel mehrerer Faktoren. Eine Komponente ist sicherlich ein ähnlicher solvophober Effekt: Die Anziehungskräfte in einer reinen Alkan- und einer reinen PFA-Phase zusammen sind stärker als die intermolekularen Kräfte zwischen Alkanen und PFAs. Während zwischen den Alkanen die Dispersion die vorherrschende Anziehungskraft ist,^[6] sind zwischen den PFA-Molekülen die Dipolwechselwirkungen wichtiger. Das Stratified-Dipole-Array (SDA)-Modell von Hasegawa^[7] geht davon aus, dass sich die lokalen C-F-Dipole entlang der PFA-Kette fast vollständig aufheben, während Restdipole an den beiden terminalen CF₃-Gruppen verbleiben. Das GDA-Modell wurde für Aggregate von PFAs entwickelt und mit Monoschichten fluoriert Ketten an der Wasser/Luft-Grenzfläche getestet. Es erklärt nicht nur den Schmelzpunktsprung bei der kritischen Länge von perfluorierten C₇-Ketten, sondern auch, warum C₇-Ketten tetragonale Anordnungen eingehen, während C₉-Ketten hexagonale Anordnungen bilden – ein Ergebnis der helikalen Struktur und der relativen Orientierungen der beiden terminalen CF₃-Dipole (90° für C₇, 120° für C₉). Selbst wenn man davon ausgeht, dass flüssige PFAs weit weniger geordnet sind als solche Aggregate, tragen die Wechselwirkungen zwischen den restlichen Dipolen an den Kettenenden zu den Wechselwirkungen zwischen den PFA-Molekülen in der Flüssigkeit bei. Darüber hinaus deuten theoretische Studien^[8] darauf hin, dass Alkane beim Mischen mit PFAs kugelförmigere, gewundene Strukturen bilden müssen, um Größenunterschiede zu kompensieren.

[*] F. Junge, Dr. A. Kumar Singh, Prof. Dr. R. Haag
Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)
E-mail: haag@chemie.fu-berlin.de

P.-W. Lee, J. Wasternack, M. P. Pachnicz, Prof. Dr. C. A. Schalley
Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin
Arnimallee 20, 14195 Berlin (Deutschland)
E-mail: c.schalley@fu-berlin.de

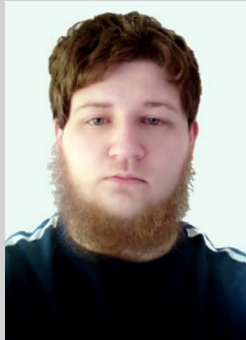
© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Infolge all dieser Effekte wird die Phasentrennung von Alkanen und PFAs normalerweise bei Raumtemperatur beobachtet. Die Beobachtung, dass oberhalb einer bestimmten kritischen Temperatur homogene gemischte PFA/Alkan-Phasen existieren, unterstützt die Theorie, dass die hier diskutierten enthalpischen Effekte das Phasenverhalten bei niedrigen Temperaturen dominieren, während eine

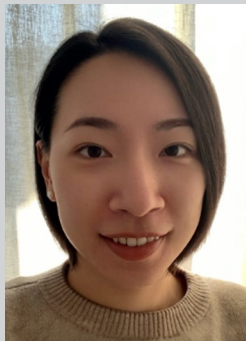
günstige Mischungsentropie diese Effekte bei höheren Temperaturen außer Kraft setzt, sofern $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} < 0$.



Florian Junge hat an der Freien Universität Berlin Chemie studiert und promoviert seit Anfang 2021 im Rahmen des Sonderforschungsbereichs "Fluorspezifische Wechselwirkungen" unter der Betreuung von Rainer Haag. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Herstellung und Analyse von fluorierten Oberflächenbeschichtungen und fluorierten kationischen Adsorbentmaterialien für fluorierte Amphiphile.



Michał Pachnicz erwarb 2022 einen Bachelor-Abschluss in Chemie an der Freien Universität Berlin. Der Schwerpunkt seiner Bachelorarbeit lag auf der Untersuchung der physikalischen und chemischen Grundlagen des Fluoreffekts. Derzeit studiert er an der Freien Universität Berlin im Masterstudiengang Chemie.



Pin-Wei Lee promoviert derzeit an der Freien Universität Berlin unter der Betreuung von Christoph Schalley und ist seit April 2021 Mitglied des Sonderforschungsbereichs "Fluorspezifische Wechselwirkungen" (SFB 1349). Ihre Forschungsschwerpunkte sind die Herstellung und Analyse von fluorierten Xerogel-Beschichtungen und die Kombination von supramolekularen Materialien mit polymeren Werkstoffen.



Rainer Haag ist Professor für Organische und Makromolekulare Chemie an der Freien Universität Berlin. Zu seinen Forschungsinteressen gehören dendritische und lineare Polyglycerine als multivalente Virusinhibitoren, makromolekulare Nanotransporter für DNA- und Wirkstofftransport sowie Fluor-spezifische Wechselwirkungen. 2022 erhielt er einen Advanced Grant des Europäischen Forschungsrats. Zusammen mit der Firma Dendropharm wurde er 2016 mit dem Innovationspreis Berlin-Brandenburg ausgezeichnet. Seit 2019 ist er

gewähltes Mitglied der Deutschen Akademie der Technikwissenschaften (acatech).



Janos Wasternack erwarb seinen Bachelor an der Humboldt-Universität zu Berlin mit einer BA-Arbeit zu photoschaltbaren Anionensensoren in der Gruppe von Stefan Hecht und seinen Master an der Freien Universität Berlin. Für seine Masterarbeit in der Gruppe von Christoph Schalley entwickelte er neuartige fluoridierte Diacetylen-Gelatoren als UV-responsive Oberflächenbeschichtungen. Derzeit arbeitet er an seiner Doktorarbeit bei Prof. Schalley auf den Gebieten fluorierter Materialien sowie photo- und redoxschaltbarer mechanisch ineinand-

ergreifender Spezies.



Christoph Schalley promovierte 1997 bei Helmut Schwarz an der Technischen Universität Berlin zur Gasphasenchemie von Peroxiden, mit anschließendem Postdoktorat über supramolekulare Verkapselung bei Julius Rebeck, Jr. am Scripps Research Institute in La Jolla. Seine derzeitigen Forschungsinteressen reichen von Selbstorganisation und Selbstsortierung durch multivalente molekulare Erkennung bis hin zu weichen Materialien wie supramolekularen Gelen. Für seine Arbeiten zur Gasphasenchemie nicht-kovalenter Komplexe wurde er 2006 mit dem Matthauch-Herzog-Preis der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie ausgezeichnet.



Abhishek Kumar Singh promovierte an der Fakultät für Chemie der University of Delhi, Indien, unter der Anleitung von Sunil K. Sharma. In seiner Doktorarbeit beschäftigte er sich mit amphiphilen Architekturen auf Glycerin- und Oligoglycerinbasis für biomedizinische Anwendungen. Derzeit arbeitet er als Postdoktorand in der Gruppe von Rainer Haag an der Synthese verschiedener Arten von Tensiden. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf der Synthese von Tensiden auf Oligoglycerinbasis für verschiedene biologische Anwendungen.

2. Flüssig/Flüssig-Grenzflächen

2.1. Supramolekulare Architekturen von fluorierten Amphiphilen

Amphiphile mit Fluoralkylketten sind chemisch und thermisch robust, besitzen eine außergewöhnliche Biokompatibilität und zeigen sowohl hydro- als auch lipophobe Eigenschaften. Aggregate aus fluorierten Amphiphilen bilden oft supramolekulare Strukturen mit geringer Krümmung und mit sehr stabilen, gut definierten Anordnungen wie Membranen, Filme, Vesikel, Mizellen und andere komplexe Morphologien wie perforierte zweischichtige Vesikel, Ringe, verzweigte Zylindermizellen und Netzphasen.^[9,10]

Fluorierte Amphiphile kombinieren in der Regel hydrophobe per- oder polyfluorierte Segmente und hydrophile nicht-fluorierte Segmente. Im Gegensatz zu ihrem Namen werden fluorierte Amphiphile nicht durch Fluorierung ihrer nicht-fluorierten Derivate synthetisiert. Zum einen ist eine Per- und Polyfluorierung durch nukleophile Substitution mit Fluorid oder anderen organischen Fluorierungsmitteln kaum möglich. Zum anderen ist die Behandlung von Amphiphilen unter stark fluorierenden Bedingungen gefährlich und weder kontrollierbar noch selektiv. Um diese Problematik zu überwinden, wird entweder die hydrophile Gruppe von einem per- oder polyfluorierten Vorläufer ausgehend schrittweise aufgebaut, oder die hydrophile Gruppe wird über Click-, Additions- oder Substitutionsreaktionen in einem konvergenten Ansatz an das per- oder polyfluorierte Segment gekuppelt. Somit bestimmen die verfügbaren funktionellen Gruppen für das gewünschte perfluorierte Segment den weiteren Syntheseweg. Zu den häufigsten funktionellen Gruppen für per- und polyfluorierte Vorstufen gehören: perfluorierte Alkyl iodide (für radikalische Telomerisierung und Additionsreaktionen), polyfluorierte Alkyl iodide (zur Kupplung mit Nucleophilen), Alkohole (zur Kupplung mit Elektrophilen)^[11] und Carbonsäuren (für Ester-^[12] und Amid-Kupplungen^[13–15]). Die Einführung von Propargylgruppen oder die Verwendung von fluorierten Thiolen (zugänglich über polyfluorierte Alkyl iodide)^[16] ermöglicht die Verwendung von Huisgen-Cycloadditions-^[12] und Thiol-En-Click-Reaktionen.^[17] Polymere fluorierte Amphiphile können zusätzlich durch Copolymerisation von nicht fluorierten mit fluorierten Monomeren (z.B. polyfluorierte Methacrylate) synthetisiert werden.^[11]

Ein positiver Nebeneffekt des Einbaus von Fluoratomen in supramolekulare Strukturen ist, dass sie aufgrund ihrer hohen Elektronendichte kontrastreich durch Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie (Kryo-TEM) abgebildet werden können. Von Berlepsch et al.^[17] synthetisierten eine Reihe nichtionischer Amphiphile mit verschiedenen dendritischen Oligoglycerin(G1–G3)-Kopfgruppen und einer oder zwei fluorierten Alkylketten, die durch Spacer unterschiedlicher Länge miteinander verbunden sind. Diese Amphiphile bilden einheitlich verzweigte und perforierte Überstrukturen. Die G3-Kopfgruppen, kombiniert mit den ein- und zweikettigen Alkylresten, und die G2-Kopfgruppe mit nur einer einzigen fluorierten Kette bilden kugelförmige Mizellen. Im deutlichen Gegensatz dazu führt die verringerte

Größe der hydrophilen G1-Endgruppe zu wurmartigen Anordnungen (mit C₃-Spacer), während mit C₆-Spacer sowohl perforierte Doppelschichtvesikel als auch planare netzartige Strukturen gefunden werden. Zu den bemerkenswertesten strukturellen Beobachtungen in dieser Studie gehören Stomatosen, d.h. perforierte Vesikel, die bei der Kombination aus G2-Kopfgruppen mit zwei fluorierten Ketten und verschiedenen Spacern (C₀, C₃ und C₆) beobachtet werden (Abbildung 1a, b). Diese Stomatose erwies sich als metastabil und wandelten sich in ein bikontinuierliches kubisches Netzwerk mit doppelter Rautensymmetrie um.

Ein ähnlicher Übergang von Überstrukturen von fluorierten dendritischen Amphiphilen vom Janus-Typ wurde in einer aktuellen Arbeit von Rosati und Mitarbeitern beobachtet.^[18] Das verwendete hydrophobe Segment enthielt einen superhydrophoben Teil mit einer hohen Dichte an Fluoratomen synthetisiert aus Perfluor-*tert*-butylgruppen (Abbildung 1a), während das hydrophile Segment ein 2,2-(Hydroxymethyl)propionsäure-basiertes Polyester-Dendron war. Während Amphiphile mit einer Polyesterkopfgruppe der 1. oder 2. Generation stabile kugelförmige Aggregate und Mizellen bildeten, entwickelten Amphiphile der 3. Generation zunächst mehrschalige Dendrimersomen. Innerhalb von 48 h bildeten sich röhrenförmige Überstrukturen durch ein planares Intermediat. Das intensive ¹⁹F-NMR-Signal verschwand nahezu während der Bildung der röhrenförmigen Strukturen, was auf stärkere Wechselwirkungen zwischen den fluorierten Einheiten und damit auf eine höhere Steifigkeit als bei den sphärischen Dendrimersomen hindeutet. Besonders bemerkenswert ist, dass dieser Übergang zu röhrenförmigen Strukturen nicht beobachtet wird, wenn Trifluorethanol anstelle von Ethanol als Lösungsmittel verwendet wurde. Coarse-grained- und andere Simulationen zeigten, dass dieser Effekt auf die Fluor-Wechselwirkungen zwischen den fluorierten Dendronen und dem Cosolvens zurückzuführen ist.

Singh et al.^[19] berichteten von zwei nichtionischen verzweigten Amphiphilen mit zwei unterschiedlichen chemischen Ansätzen (Amid- und Triazol-Kupplung), um das gleiche fluorierte Dendron mit einem G2-Oligoglycerin-Dendron zu verbinden. Beide Verbindungen zeigten die Bildung gut definierter Vesikel, aber bedingt durch die verschiedenen Linker ein leicht unterschiedliches Aggregationsverhalten. Das Amphiphil mit Amidbindung bildete multivesikuläre Vesikel (MVVs) und multilamellare Vesikel (MLVs) zusammen mit den kleineren unilamellaren Vesikeln (SUVs), während das Amphiphil mit Triazolanteil nur unilamellare Vesikel bildete (Abbildung 1a, c).

Rashmi et al.^[12] untersuchten zwei Serien von Amphiphilen mit entweder PEG-550- oder dendritischen G2-Oligoglycerin-Kopfgruppen und entweder zwei hydrophoben Alkylketten, zwei fluorierten Alkylketten oder einer Kombination aus beiden (Abbildung 1a, d), hier abgekürzt als PEG-HH, PEG-HF, PEG-FF und G2-HH, G2-HF und G2-FF). Eine morphologische Untersuchung mittels Kryo-TEM und Kryo-Elektronentomographie (Kryo-ET) sowie Coarse-grained-Molekulardynamikberechnungen unter Verwendung des Martini-Modells zeigen, dass G2-HH und

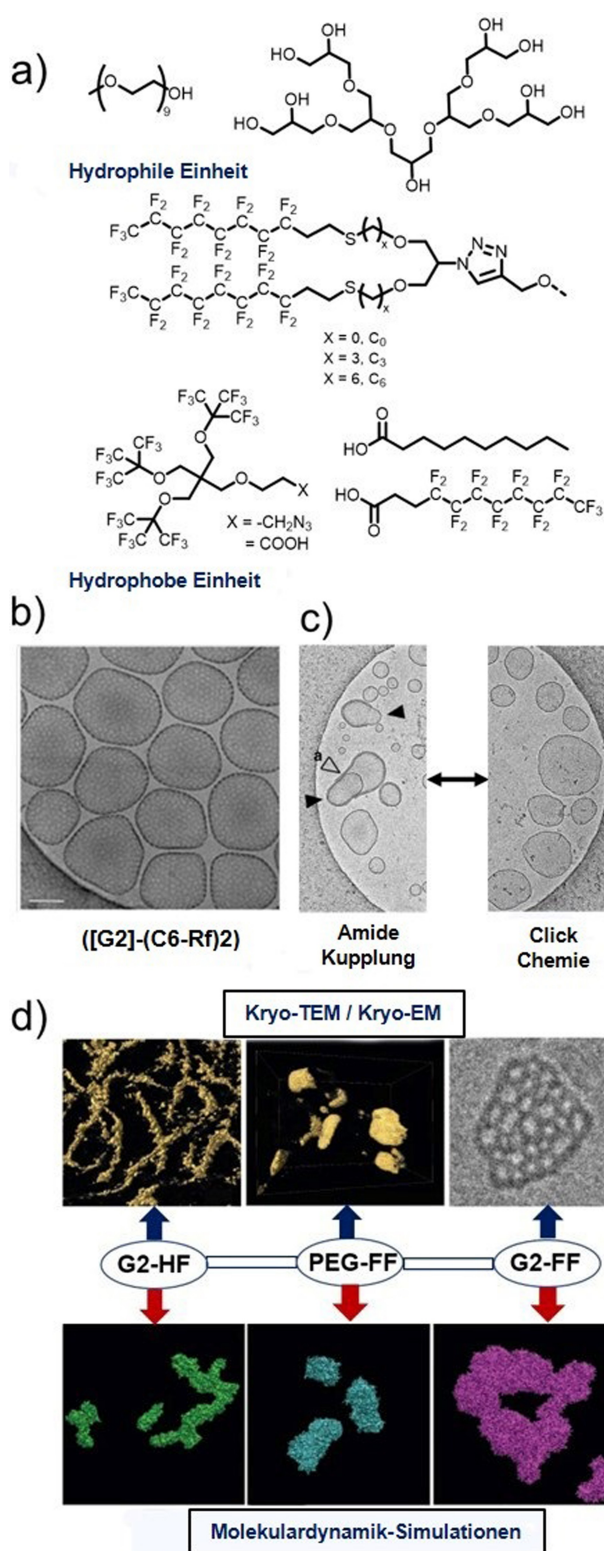


Abbildung 1. a) Hydrophile und hydrophobe Segmente fluorierter Amphiphile; b) Bildung von Stomatosomen aus [(G2)-(C6-Rf)₂]; c) Aggregationsverhalten von verzweigten fluorierten Amphiphilen, die mit zwei verschiedenen Ansätzen synthetisiert wurden; d) Amphiphile mit unterschiedlichen Verhältnissen von Alkyl- und Fluoralkylketten mit zwei verschiedenen polaren Kopfgruppen (PEG und Oligoglycerin G2). Abbildung nach von Berlepsch et al.,^[17] Singh et al.^[19] und Rashmi et al.^[12] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry und der jeweiligen Autoren.

Angew. Chem. 2023, 135, e202213866 (5 of 12)

PEG-HH Mizellen mit Durchmessern von 7.5 bzw. 6 nm bilden. Das Ersetzen einer der Alkylketten durch eine fluoridierte Kette führte zu fadenförmigen Mizellen (PEG-HF und G2-HF). Darüber hinaus zeigten die Amphiphile mit zwei Fluoralkylketten (PEG-FF und G2-FF) einen deutlichen Unterschied in ihrer Morphologie: PEG-FF aggregierte in scheibenartigen Strukturen unterschiedlichen Durchmessers, während G2-FF wurmartige Mizellen von Mikrometertlänge aufwies, eingebunden in stark verzweigte Netzwerke mit Strängen von ≈ 7.5 nm Durchmesser. Die Morphologie dieser Netzwerke ähnelte den zuvor erhaltenen Stomasom-Architekturen.

2.2. Stabilisierung von Mikrotröpfchen

Die Mikrofluidik hat sich in der Bioanalytik etabliert, wo Millionen von Tröpfchen in Pikoliter- und Nanolitergröße mit kHz-Raten produziert, überwacht und sortiert werden. Dieses Verfahren könnte das Hochdurchsatz-Screening revolutionieren, da es mit sehr kleinen Volumina arbeitet. Diese Eigenschaft hat spannende Forschungs- und Produktentwicklungen in Chemie und Biologie angestoßen, unter anderem organische Synthesen im kleinen Maßstab, Single-Cell-Barcoding, Einzelzell-Chromatin-Immunpräzipitationssequenzierung, kombinatorisches Wirkstoffscreening, Entdeckung therapeutischer Antikörper, gerichtete enzymatische Evolution und digitale enzymbasierte Immunadsorptionstests (ELISA).^[13,20] Oft sind diese Tröpfchen metastabil und neigen zu vorzeitiger Koaleszenz, was mit Fluortensiden, die ihre Stabilität erhöhen, vermieden werden kann. Zum Lösen dieser Fluortenside wird in der Regel ein biologisch inertes fluoridiertes Öl verwendet, das mit wässrigen und organischen Lösungen nicht mischbar ist und somit eine ideale Plattform für das Einfangen von Biomolekülen in Tröpfchen darstellt.^[13,20]

Darüber hinaus müssen Tenside sicherstellen, dass die Biomoleküle nicht an der Grenzfläche adsorbieren. Es wurden mehrere Tenside mit Fluortelomerketten verwendet (hauptsächlich C₆ bis C₁₀), die jedoch keine langfristige Emulsionsstabilität bieten. Es hat sich gezeigt, dass oligomere Perfluorpolyether (PFPEs), wenn sie als Hauptbestandteil des hydrophoben Teils von Copolymeren verwendet werden, eine sehr gute Löslichkeit in fluoridierten Ölen aufweisen und eine effektive sterische Stabilisierung bieten können, indem sie eine dichte Schicht auf der äußeren Tröpfchenoberfläche bilden. PFPE-basierte Tenside sind jedoch nur mit ionischen Kopfgruppen wie Poly(perfluorpropylenglykol)carboxylat ("Krytox") im Handel erhältlich. Aufgrund der geladenen Carboxylatgruppe in Krytox interagiert es mit entgegengesetzt geladenen Biomolekülen, die dadurch ihre Aktivität verlieren und an der Tröpfchengrenzfläche aggregieren.^[14]

Daher werden für biologische Tests Fluortenside mit nichtionischen Kopfgruppen benötigt. Holtze et al. berichteten über eine Reihe nichtionischer Triblock-Copolymer-Tenside, die Polyethylenglykol mit Perfluorpolyethern (PEG-PFPE2) kombinieren.^[21] Tenside mit 600 g mol⁻¹ PEG und 6000 g mol⁻¹ PFPE waren für die Tröpfchenbildung und

Stabilisierung am besten. Die Polydispersität von PEG und PFPE führt jedoch häufig zu Polymermischungen, wodurch die Endprodukte von Charge zu Charge variieren. Hinzu kommt, dass während der thermischen Zyklen z.B. einer Polymerase-Kettenreaktion eine beträchtliche Anzahl von Tröpfchen miteinander verschmilzt. Zudem sind PEG-Moleküle etwas hydrophob und thermoresponsiv, was biologische Assays beeinflussen kann.^[15] Fluortenside mit linearen und dendritischen Oligoglycerinen haben die Datenqualität bei tröpfchenbasierten Hochdurchsatz-Wirkstoffscreening-Assays und bei der Mikrotröpfchen-PCR im Vergleich zu handelsüblichen PEG-basierten Tensiden erheblich verbessert (Abbildung 2a). Eine systematische Studie über dendronisierte Fluortenside mit polaren Glycerin- und dendritischen Triglycerin-Kopfgruppen und fluorierten PFPE-Ketten dreier verschiedener Längen als unpolare Ketten ergab, dass eine Kombination aus dendritischem Triglycerin mit einer der beiden längeren PFPE-Ketten von 2 und 4 kDa die beste Wahl für die Mikrotröpfchen-PCR und die Retention kleinerer Moleküle in Tröpfchen war (Abbil-

dung 2b). Chowdhury et al.^[13] berichteten ebenfalls über vier Tenside mit linearen und dendritischen Strukturen mit drei und vier Hydroxygruppen und einer gemeinsamen PFPE-Kette mit einem niedrigeren Molekulargewicht von 2 kDa (Abbildung 2a). Im Vergleich zu dendritischem Triglycerin, Diglycerin und Tris scheint die polare Kopfgruppe mit einer linearen Triglycerinkette am effektivsten zu sein, um das Austreten des wasserlöslichen Fluoreszenzfarbstoffs aus den Tröpfchen zu minimieren (Abbildung 2c). Darüber hinaus wird durch eine mehrstufige Postmodifizierung der Hydroxygruppen der linearen Triglycerin-Tenside deren chemische Funktionalität durch die Einführung einer kleinen aktiven funktionellen Gruppe verändert. Dieses postfunktionalisierte Tensid stabilisiert die Tröpfchen immer noch effektiv und erzeugt eine reaktive Tröpfchengrenzfläche, was die Möglichkeit des "Tröpfchenfischens" ermöglicht und einen weiteren Vorteil der linearen Tenside zeigt, die eine chemische Modifikation zulässt, ohne die Stabilität und Monodispersität der Tröpfchen zu beeinträchtigen. Darüber hinaus wurden Fluortenside mit oxidierbaren Thio-

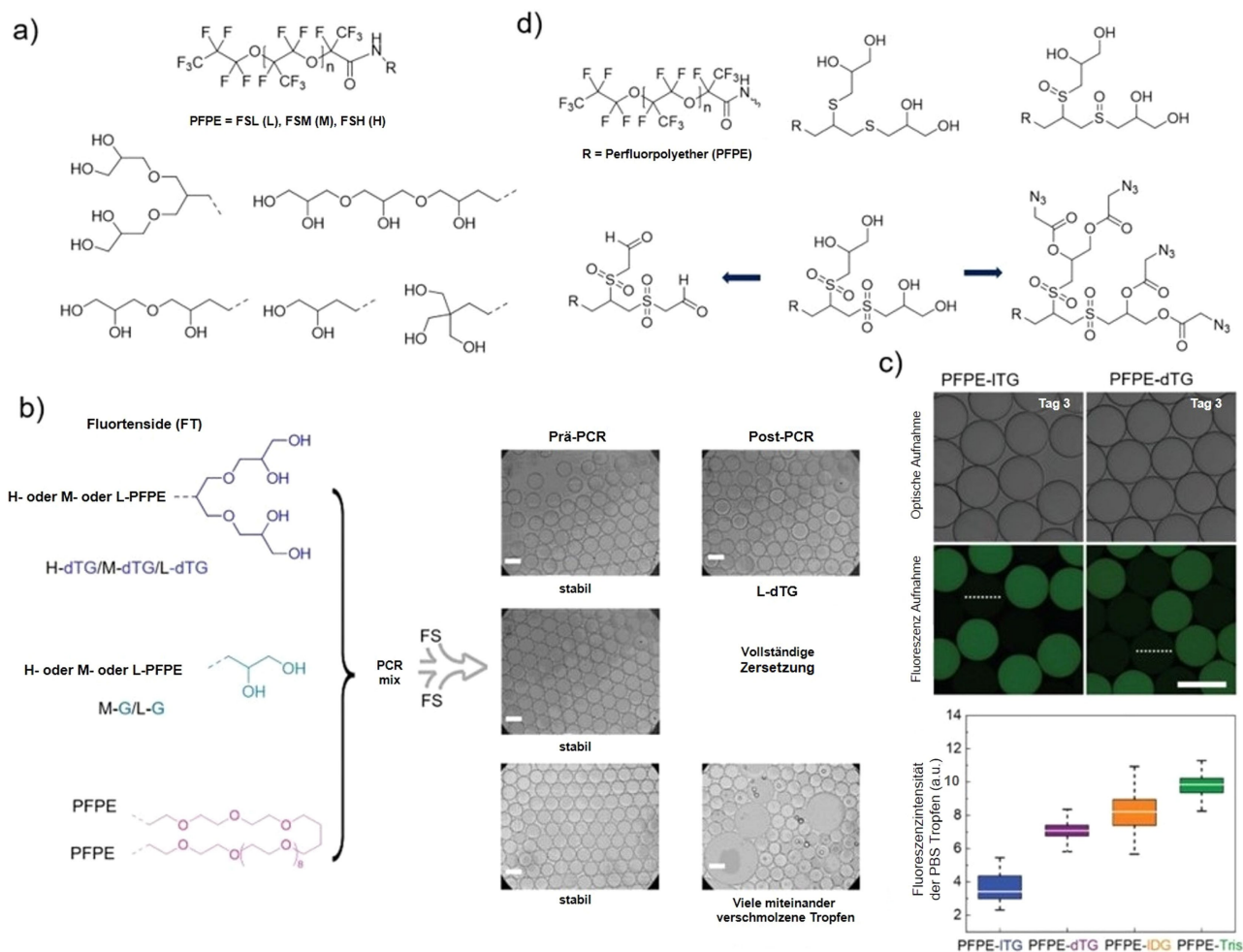


Abbildung 2. a) Arten von Fluortensiden mit verschiedenen Kopfgruppen; b) PCR-Stabilität von dendritischem Triglycerin mit niedrigem Molekulargewicht (L-dTG), Glycerin und PEG-PFPE2; c) mikroskopische Aufnahme, die die Intertropfchendiffusion eines des Fluoreszenzfarbstoffs Natriumfluoresceinsalz nach 72 h zeigt; d) funktionelle Tenside mit Redox-empfindlichen Kopfgruppen, z. B. Mehrfachthioether, Sulfoxide und Sulfone. Abbildung übernommen von Chowdhury et al.^[13,15] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry und der Autoren.

Entfernung von PFOS zeigte, entfernten ein handelsübliches, nicht fluoriertes Anionenaustauscherharz und pulverförmige Aktivkohle bei gleicher Dosis des jeweiligen Adsorbentmaterials nur 30 bis 35 % PFOS. Im Gegensatz dazu waren in künstlichen PFOS-Lösungen geringere Dosen des handelsüblichen, nicht fluorierten Anionenaustauscherharzes für die PFOS-Adsorption erforderlich. Dieses Experiment zeigte, dass die Adsorption von PFOS auf dem fluorierten Vermiculit weniger durch Verunreinigungen in der Abwasserprobe beeinträchtigt wurde als die Adsorption von PFOS auf nicht-fluorierten Adsorbentmaterialien. Ein Ergebnis, das auf einen Fluor-spezifischen Adsorptionsprozess auf der Oberfläche des fluorierten Vermiculits schließen lässt.

Ein ähnlicher Ansatz, bei dem fluorierte Gruppen mit positiven Ladungen für die Adsorption negativer PFAs kombiniert werden, wurde von Kumarasamy et al. angewandt.^[28] Als fluorierte Substanz wurde eine Perfluorpolyetherkette eines handelsüblichen Vernetzungsmittels verwendet. Kationische Ladungen wurden durch Methylierung des tertiären Amincopolymers eingefügt. Bei einem direkten Vergleich des fluorierten Hydrogels mit PAK und industriell eingesetzten nicht fluorierten Ionenaustauscherharzen wurde eine durchweg höhere Effizienz der PFA-Adsorption festgestellt. Interessanterweise zeigten Derivate des Hydrogels, die ausschließlich aus fluorierten Gruppen oder kationischen Amingruppen bestanden, keine konsistente PFA-Adsorption, was die Bedeutung des Zusammenspiels von Fluor-spezifischen und elektrostatischen Wechselwirkungen für eine effektive PFA-Adsorption unter den angewandten experimentellen Bedingungen aufzeigt.

Eine andere Studie berichtete von einem ungeladenen Hydrogel, das mit fluorierten Poly(methacrylamid)-Partikeln vernetzt war (Abbildung 3b).^[27] Infolge seiner Elektroneutralität war seine Abscheideeffizienz von kationischen, neutralen und zwitterionischen PFAs vergleichbar mit der Abscheideeffizienz der am häufigsten adressierten negativ geladenen PFOS. Eine Verbreiterung und eine leichte Verschiebung des ¹⁹F-NMR-Signals der CF₃-Gruppe der untersuchten PFAs wurde nur in Gegenwart von fluorierten Poly(methacrylamid)-Partikeln beobachtet. Es wurden keine Veränderungen in den ¹⁹F-NMR-Spektren der PFAs festgestellt, wenn die PFAs mit entsprechenden nicht-fluorierten Poly(methacrylamid)-Partikeln gemischt wurden, ein Ergebnis, das stattdessen auf eine Fluor-spezifische Wechselwirkung beim Adsorptionsprozess der PFAs an die fluorierten Partikel des Hydrogels hinweist. Das Hydrogel konnte durch Waschen mit einer Mischung organischer Lösungsmittel recycelt werden.

Die Ausstattung der Oberflächen von Adsorbentmaterialien mit Fluoralkylgruppen im Labormaßstab hat gezeigt, dass sie die selektive Entfernung amphiphiler fluorierter Schadstoffe aus kontaminiertem Wasser verbessern. Die PFA-Abscheideeffizienz aller hier vorgestellten fluorierten PFA-Adsorbentmaterialien wurde durch das Vorhandensein anderer organischer Substanzen oder Änderungen des pH-Werts, im Gegensatz zu den typischen Beobachtungen bei herkömmlichen nicht fluorierten PFA-Adsorbentmaterialien wie PAK oder Ionenaustauscherharzen, kaum beeinträchtigt.^[27–29]

Ungeachtet dieser ersten Berichte muss ein detailliertes Verständnis des Zusammenspiels von Fluor-spezifischen und elektrostatischen Wechselwirkungen sowie der kritischen Parameter, die die Adsorption fluorierter Amphiphiler beeinflussen, noch entwickelt werden. Die Wirkung der Art der Fluoralkylgruppe, die für die Oberflächenfunktionalisierung von PFA-Adsorbentmaterialien verwendet wird, auf die Fluor-Wechselwirkung mit PFAs wurde bisher noch nicht untersucht, könnte aber der Schlüssel zur Verbesserung der derzeit schwierigen selektiven Adsorption von kurzkettigen PFAs wie Perfluorbuttersäure (PFBS) sein.^[28,29] Aufgrund des hohen Preises von Fluoralkylierungsmitteln sind die Produktionskosten von fluorierten Adsorbentmaterialien deutlich höher als die ihrer nicht-fluorierten Analoga. Wenn jedoch die durchweg überlegene Selektivität fluorierter Adsorbentmaterialien gegenüber PFAs und damit höhere erwartete Wasservolumina bis zum Durchbruch im Vergleich zu klassischen nicht fluorierten Adsorbentmaterialien in industriellen Filtrationsanlagen aufrechterhalten werden können, könnten fluorierte Adsorbentmaterialien auch eine wirtschaftlich tragfähige Lösung für die Wasserreinigung werden.

3.2. Superhydrophobe und gleitfähige Grenzflächen basierend auf der Ablagerung von fluorierten Amphiphilen

Superhydrophobe Oberflächen können durch Selbstorganisation von fluoralkylkettenhaltigen Amphiphilen erreicht werden. Krafft und Mitarbeiter haben verschiedene partiell fluorierte amphiphile Bausteine hergestellt, die sich selbst zu verschiedenen zwei- oder dreidimensionalen Nanostrukturen zusammensetzen und auf feste Oberflächen aufgetragen werden können.^[30] So wurde beispielsweise festgestellt, dass Mizellen, die aus Fluoralkyl-Alkyl-Diblock-Amphiphilen gebildet wurden, sich selbst zu einer Schicht auf der Oberfläche zusammenlagern, die für die Oberflächenstrukturierung verwendet werden kann. Superhydrophobe Oberflächenbeschichtungen können auch sehr einfach durch die Abscheidung von niedermolekularen Gelatoren (LMWGs) mit fluorierten Seitenketten hergestellt werden. Die kleinen und leicht zu synthetisierenden fluorierten Gelatoren ordnen sich selbst zu einem supramolekularen Gel mit Mikrometerrauigkeit an, während die omniphoben fluorierten Seitenketten Wasser und Kohlenwasserstoffe abweisen. Wei et al. demonstrierten die Verwendung solcher LMWGs auf Basis von Cyclohexyldiamid zur Herstellung superhydrophober Beschichtungen mit dieser Methodik (Abbildung 4).^[29] Das molekulare Design des Gelators enthält einen Bis-Amid-Kern und zwei perfluorierte Alkylketten, die an die Amidgruppen gebunden sind. Das Bis-Amid-System ist im Bereich der niedermolekularen Gelatoren wegen seiner bekannten Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung weit verbreitet. Die Beschichtung wird durch Auftragen eines Sols des LMWG auf Objektträger aus Glas erhalten, woraufhin die Gelierung und anschließende Trocknung des Gels eine Schicht aus superhydrophobem Xerogel auf der Oberfläche hinterlässt.^[31]

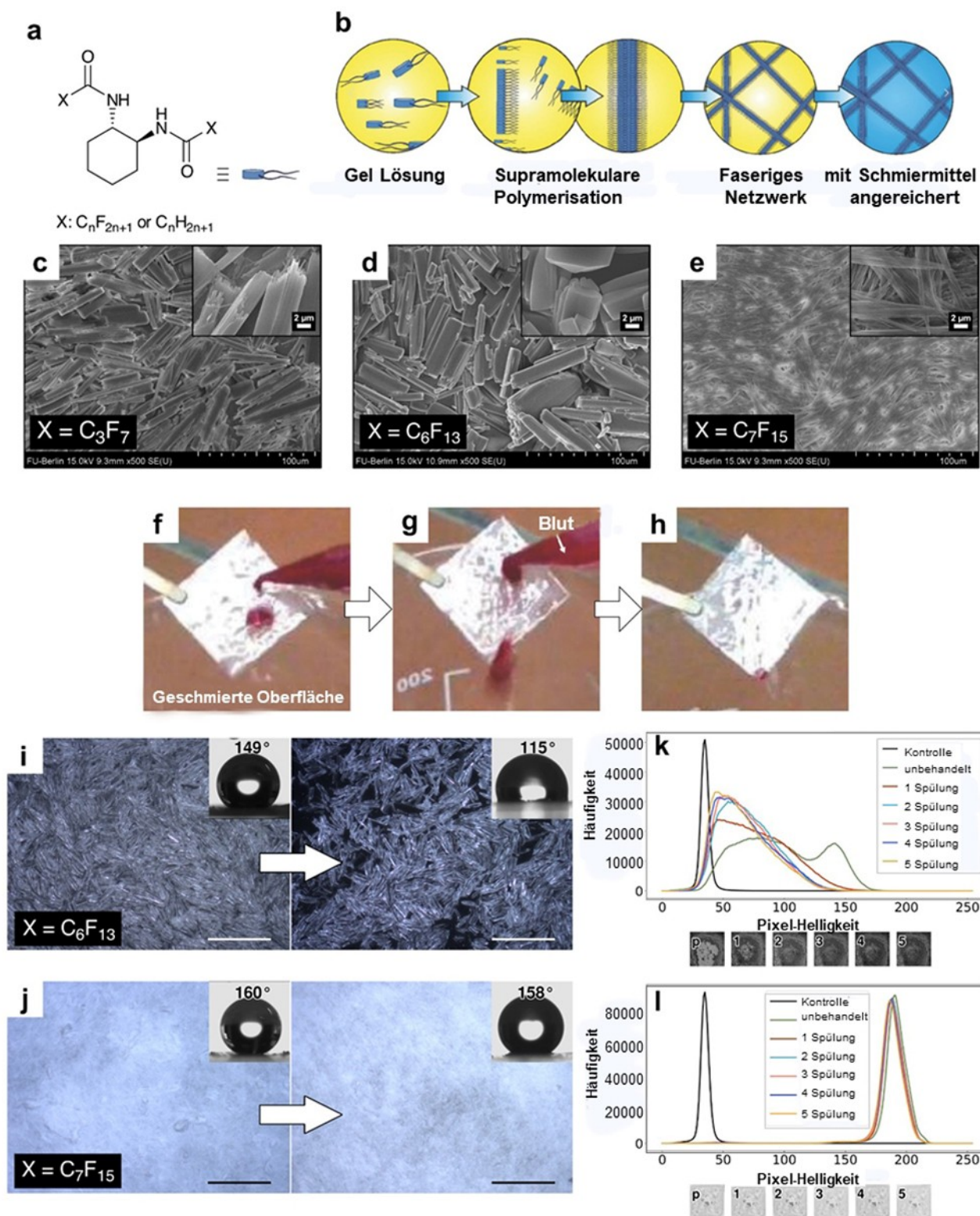


Abbildung 4. a) Allgemeine chemische Struktur der Gelatoren auf der Grundlage des Cyclohexyl-Diamid-Kerns. b) Vorgeschlagener Aufbaumechanismus für den C_7F_{15} -substituierten Gelator.^[31] c)–e) Zweistufige hierarchische Struktur der selbstorganisierten Strukturen von Gelatoren mit verschiedenen Seitenketten.^[31,32] f)–h) Selbstreinigung gegenüber Blut auf geschmierter gleitfähiger Oberfläche.^[31] i) und j) Lichtmikroskopische Aufnahmen, die das unterschiedliche Ausmaß der Beeinträchtigung während der Wasserflussstabilitätstests der hergestellten Beschichtungen zeigen.^[32] k) und l) Veränderung des makroskopischen Aussehens der Beschichtungen in (i) bzw. (j), analysiert anhand der Pixelhelligkeit.^[32] Abbildung adaptiert mit Genehmigung von Wei et al.^[31] und Lee et al.^[32] Copyright 2014 Wiley-VCH & 2021 American Chemical Society.

Um mechanisch stabile und hochgradig omniphobe Beschichtungen zu erhalten, muss das System aus Gelatoren, Lösungsmittel sowie Gieß- und Trocknungsbedingungen mehrere Kriterien erfüllen: Die Bildung einer gleichmäßigen Beschichtung erfordert das Screening geeigneter Lösungsmittel sowie der Gelatorkonzentration und der Gelatormenge pro Fläche. Sehr hohe Kontaktwinkel werden vor allem durch eine hierarchische Oberflächenstrukturierung erreicht, d. h. durch eine Mikrostruktur, die von einer Nanostruktur überlagert wird. Die hierarchischen Vorsprünge auf der Oberfläche führen zu niedrigen Oberflächenenergien, da die Kontaktfläche zwischen flüssiger und fester Phase durch Luft einschüsse in der festen Phase minimiert wird (Cassie-Baxter-Benetzungsmodell). Um diesen Strukturierungsgrad und damit eine ausgeprägte Omniphobie zu erhalten, ist auch ein sorgfältiges Screening der Gelbildungsparameter, z. B. der Länge der fluorierten Ketten, erforderlich, da das Packungsverhalten von Derivaten mit unterschiedlichen Kettenlängen stark variiert.^[32]

Die hierarchische Strukturierung ist eng mit den Aufbauvorgängen während der Gelierung verknüpft: Die beiden Amidgruppen der LMWGs ermöglichen starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den benachbarten Molekülen und bilden dünne Nanofasern, die sich zu Fibrillen bündeln und sich schließlich zu einem dreidimensionalen Netzwerk verflechten. Letzteres bleibt während der Trocknung erhalten und bildet die Xerogel-Beschichtung, die die für eine starke Omniphobie erforderliche Rauheit liefert. Die Ähnlichkeit der zweistufigen Rauheit der hierarchischen Struktur wird durch die Rasterelektronenmikroskopie bestätigt, bei der beobachtet werden konnte, dass die größeren Bündel aus dünneren Fasern gebildet werden. Die fluorierten Ketten waren ebenfalls wesentlich für die resultierende zusammengesetzte Struktur. Wurden die C_7F_{15} -Ketten (Wasserkontaktwinkel (WCA) $\approx 158^\circ$) durch C_7H_{15} -Ketten ersetzt, verloren die Aggregate die definierte zweischichtige hierarchische Struktur und die gebildete Beschichtung war nur leicht hydrophob (WCA $\approx 95^\circ$).^[31]

Die Länge der fluorierten Ketten beeinflusste die Xerogel-Eigenschaften erheblich. Wurden die C_7F_{15} -Ketten durch C_3F_7 -Ketten ersetzt, zeigte sich, dass die Struktur der selbstorganisierten Aggregate nicht faserig war. Auch wenn die Superhydrophobie erhalten blieb (WCA $\approx 155^\circ$), waren die resultierenden Beschichtungen weniger stabil. Diese Entdeckung führte zu weiteren Untersuchungen des Einflusses der Seitenkettenlängen auf die gebildeten Beschichtungen.^[32] Die Ergebnisse zeigen, dass die Länge der fluorierten Seitenketten des Gelators auf Bis-Amid-Basis eine dramatische Auswirkung auf verschiedene Aspekte der erzeugten Beschichtungen hat: Bei einer Länge der Seitenketten von drei bis zehn Kohlenstoffatomen bildeten die Verbindungen Strukturen, die von faserig bis kristallin reichten. Oberhalb einer Seitenkettenlänge von C_7F_{15} war ein deutlicher Abfall der Oberflächenenergien zu beobachten, der jedoch nicht durchgängig proportional war. Dennoch waren alle auf den Proben beobachteten Aggregatordnungen hierarchisch strukturiert, wie die Rasterelektronenmikroskopie zeigte, und somit geeignet, große Wasserkontaktwinkel zu erzielen. Die Morphologien der Beschichtungen waren homogener

mit weniger (mikro)kristallinen Anteilen. Die Beschichtungsstabilitäten waren ebenfalls sehr unterschiedlich, wie der Effekt von nur einer CF_2 -Gruppe zwischen C_6F_{13} und C_7F_{15} zeigt. Die Beschichtung aus ersterer (C_6F_{13}) wurde beim Spülen mit Wasser schnell beeinträchtigt, während die zweite Gruppe (C_7F_{15}) eine der stabilsten Beschichtungen in der getesteten Reihe ergab.

Die Verbindung zwischen der Stabilität der Beschichtungen und ihrer Oberflächenenergie, der Kristallinität und der Aggregatmorphologie ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Wider Erwarten folgen diese Korrelationen nicht linear der Kettenlänge.^[32]

Das bisherige System ahmt die Eigenschaften von Lotuspflanzen nach, doch ein weiteres interessantes Konzept lässt sich von der Nepenthes-Kannepflanze ableiten: Diese fleischfressende Pflanze fängt kleine Insekten, die in ihren Krug fallen und den steilen Wänden nicht entkommen können, weil das Innere der Falle rutschig ist und aus einer hierarchischen Struktur besteht, die mit einem Schmiermittel durchsetzt ist. Dieses Prinzip wurde übernommen, um die Gleitfähigkeit von omniphoben Beschichtungen zu verbessern. Wong et al. haben die Verwendung von fluoriertem Schmiermittel (z. B. Fluorinert FC-70) demonstriert, um besonders rutschige Oberflächen auf vorstrukturierten Materialien mit geringen Oberflächenenergien wie porösen Teflonmembranen und funktionalisiertem, strukturiertem Epoxidharz zu erzeugen.^[33] Das Schmiermittel wurde einfach auf dem strukturierten Substrat aufgebracht, um den Schmierfilm zu bilden. Dabei werden die vollständige Benetzung und Haftung des Schmierstoffs auf dem Substrat durch die große Oberfläche des Substrats und seine Affinität für den fluorierten Schmierstoff gewährleistet. Die Nanostruktur des Substrats spielt dabei eine entscheidende Rolle: Sie nimmt den aufgetragenen Schmierfilm nicht nur auf, sondern immobilisiert ihn vor allem. Im Vergleich zu nicht mit Schmiermittel angereicherten superhydrophoben Oberflächen weisen die mit Schmiermittel angereicherten Oberflächen eine extreme Flüssigkeitsabweisung sowie eine verbesserte optische Transparenz auf. Wei et al. demonstrierten ebenfalls die Zugabe eines fluorierten Schmiermittels zu einer texturierten Xerogel-Beschichtung, um die Gleitfähigkeit auf herkömmlichen superhydrophoben Oberflächen zu verbessern. Das mit Polyfluoralkylsilan funktionalisierte faserige Netzwerk des Xerogels wirkt als Falle, um die Schmierflüssigkeit zu binden, so dass sie weniger weggespült wird. Die gleitfähige Oberfläche zeigt eine Selbstreinigung nicht nur gegenüber Wasser, sondern auch gegenüber komplexeren Flüssigkeiten wie Blut und menschlichem Serum.^[31] Dies bestätigt, dass die Flüssigkeitsabweisung unabhängig von der Texturmorphologie ist, vorausgesetzt, die Schmiermittelschicht hat eine ausreichende Dicke und Deckkraft.

Derartige omniphobe Oberflächenbeschichtungen haben ein großes medizinisches Potenzial, wie Leslie et al. gezeigt haben.^[34] In dieser Studie wurde das Schmiermittel durch Silanisierung auf Proben mit einer kovalent bindenden Monoschicht aus Fluorkohlenwasserstoffen aufgebracht. Die fluororganische Monoschicht hält den Schmierstoff als mobile Schicht zurück, und die Oberfläche weist nur dann eine extreme Abstoßung gegenüber menschlichem Blut auf, so-

fern sowohl die Monoschicht als auch die Schmiermittelkomponenten vorhanden sind. Dieser Ansatz ist leicht auf jede Oberfläche mit unterschiedlichen Geometrien anwendbar und zeigt ein großes medizinisches Anwendungspotenzial.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die geringe Polarisierbarkeit und die Kompensation der meisten Dipole in den Perfluoralkylgruppen führen zu allgemein schwachen intermolekularen Kräften und ausgeprägter Hydro- und Lipophobie. So beeinflusst die Einführung von Perfluoralkylgruppen in Amphiphile deren Grenzflächenverhalten dramatisch. Beispiele hierfür sind die Bildung einzigartiger Aggregatmorphologien, die bemerkenswerte Stabilisierung von Mikrotröpfchen in Emulsionen aus Wasser und perfluorierten Ölen sowie superhydrophobe Oberflächenbeschichtungen auf Basis amphiphiler fluorierter Gelatoren. Trotz des beträchtlichen Potenzials fluorierter Moleküle für diese Anwendungen ist ihre Verwendung derzeit auf Anwendungen im Labormaßstab beschränkt – vor allem wegen ihrer schwierigen Herstellung, ihrer mangelnden Umweltverträglichkeit und des Mangels an detaillierten Kenntnissen über den Fluoreffekt.

Die meisten Fluor-spezifischen Grenzflächenphänomene wurden in Systemen untersucht, die Perfluorhexylketten oder noch längere Perfluoralkylgruppen enthalten. Trotz der im Allgemeinen starken Fluoreffekte dieser relativ großen Perfluoralkylgruppen scheint die Übertragung dieser Fluor-spezifischen Phänomene auf weniger fluoridierte Systeme mit geringerer Umweltpersistenz wichtig für eine breitere Anwendbarkeit zu sein.

In einigen der hier vorgestellten Anwendungen werden bereits alternative fluoridierte Gruppen verwendet, die weniger toxisch und weniger bioakkumulierbar sind. Beispiele hierfür sind das verzweigte System von Rosati et al.,^[18] bei dem die drei Perfluor-*tert*-butyl-Gruppen durch Etherbindungen getrennt wurden, um die biologische Abbaubarkeit zu verbessern, oder die PFPE-haltigen Amphiphile für die Mikrofluidik.^[13–15] Neben heteroatomhaltigen oder kurzen und verzweigten fluoridierten Gruppen^[35] wurden auch polyfluorierte Gruppen mit Wasserstoffatomen innerhalb der fluoridierten Kette als nachhaltigere Alternative zu linearen Perfluoralkylgruppen entwickelt.^[36] Trotz vielversprechender Oberflächeneigenschaften, die mit denen herkömmlicher fluorierter Amphiphile vergleichbar sind, ist die Synthese nachhaltiger fluorierter Gruppen schwieriger.^[11,37] Ein wichtiger Forschungsbereich der fluororganischen Chemie, welcher für den Ersatz herkömmlicher langlebiger fluorierter Amphiphile von entscheidender Bedeutung ist, ist das Bemühen, die Fluor-spezifischen Eigenschaften der vielen neuen nachhaltigen fluorierten Strukturen genauer zu verstehen und skalierbare Syntheseverfahren zu entwickeln.

Wenn dies erreicht wird, könnte dieses detailliertere Verständnis der Fluor-spezifischen Wechselwirkungen letztlich dazu dienen, Modelle für eine genauere Berechnung der Fluor-spezifischen Eigenschaften zu entwickeln. Eines von vielen interessanten Beispielen wäre sicherlich ein Modell

zur Vorhersage der Aggregatmorphologie auf der Grundlage der Molekülstruktur eines fluorierten Amphiphils, ähnlich den Packungsparametern von nicht fluorierten Amphiphilen.

Weitere Fortschritte auf dem noch recht unerforschten Gebiet der Chemie hochfluorierter Amphiphile könnten sich aufgrund der einzigartigen und herausragenden Eigenschaften der fluorierten Amphiphile als lohnend erweisen. Insbesondere ihre generell hohe Biokompatibilität, Aggregatvielfalt und chemische Stabilität können einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung von Hochleistungsmaterialien leisten.

Danksagung

Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – Projektnummer 387284271 – SFB 1349. Des Weiteren danken wir Wiebke Fischer und Anja Kerer für die Unterstützung bei der Übersetzung aus dem Englischen. Vier Einschübe des Titelbildes wurden aus Publikationen von von Berlepsch et al.,^[17] M. S. Chowdhury et al.^[15] und Rashmi et al.^[12] mit Genehmigung der jeweiligen Autoren und der Royal Society of Chemistry übernommen, zwei Einschübe mit freundlicher Genehmigung von Wei et al.^[29] Copyright 2014 Wiley-VCH. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Aggregation · Amphiphile · Fluor · Mikrofluidik · Tenside

-
- [1] J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horváth in *Handbook of fluorine chemistry* (Hrsg.: D. P. Curran, I. T. Horváth, J. A. Gladysz), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. XXI–XXII.
 - [2] R. Berger, G. Resnati, P. Metrangolo, E. Weber, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3496.
 - [3] “Fluorine Chemistry”: J. A. Gladysz, M. Jurisch in *Topics in Current Chemistry*, Bd. 308 (Hrsg.: I. Horváth), Springer, Berlin, **2011**, S. 1–23.
 - [4] R. A. Cormanich, D. O’Hagan, M. B. Bühl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7867–7870; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7975–7978.
 - [5] Für eine ausgezeichnete Tutorial-Übersicht über den Fluoreffekt, siehe: M. Cametti, B. Crouse, P. Metrangolo, R. Milani, G. Resnati, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 31.
 - [6] Besondere dispersive Wechselwirkungen vonperfluorierten Ketten wurden in einer kürzlich durchgeführten Analyse der Kristallpackung von Perfluorkohlenstoff-/aromatischen Cokristallen hervorgehoben. Siehe: M. Saccone, A. Pace, I. Pibri, G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *CrystEngComm* **2021**, *23*, 7324.
 - [7] T. Hasegawa, T. Shimoaka, N. Shioya, K. Morita, M. Sonoyama, T. Takagi, T. Kanamori, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1421.
 - [8] P. Morgado, A. R. Garcia, L. F. G. Martins, L. M. Ilharco, E. J. M. Filipe, *Langmuir* **2017**, *33*, 11429.

- [9] M. P. Krafft, J. G. Riess, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1714.
- [10] M. P. Krafft, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2001**, *47*, 209.
- [11] S. M. S. Hussain, A. A. Adewunmi, A. Mahboob, M. Murtaza, X. Zhou, M. S. Kamal, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2022**, *303*, 102634.
- [12] R. Rashmi, H. Hasheminejad, S. Herziger, A. Mirzaalipour, A. K. Singh, R. R. Netz, C. Böttcher, H. Makki, S. K. Sharma, R. Haag, *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43*, 2100914.
- [13] M. S. Chowdhury, W. Zheng, A. K. Singh, I. L. Hao Ong, Y. Hou, J. A. Heyman, A. Faghani, E. Amstad, D. A. Weitz, R. Haag, *Soft Matter* **2021**, *17*, 7260.
- [14] O. Wagner, J. Thiele, M. Weinhart, L. Mazutis, D. A. Weitz, W. T. S. Huck, R. Haag, *Lab Chip* **2016**, *16*, 65.
- [15] M. S. Chowdhury, W. Zheng, S. Kumari, J. Heyman, X. Zhang, P. Dey, D. Weitz, R. Haag, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4546.
- [16] S. Y. Dieng, B. Bertaína, A. Cambon, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *28*, 341.
- [17] H. von Berlepsch, B. N. S. Thota, M. Wyszogrodzka, S. de Carlo, R. Haag, C. Böttcher, *Soft Matter* **2018**, *14*, 5256.
- [18] M. Rosati, A. Acocella, A. Pizzi, G. Turtù, G. Neri, N. Demitri, Nonappa, G. Raffaini, B. Donnio, F. Zerbetto, F. B. Bombelli, G. Cavallo, P. Metrangolo, *Macromolecules* **2022**, *55*, 2486.
- [19] A. K. Singh, B. Schade, M. Rosati, R. Rashmi, V. Dichiarante, G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Haag, *Macromol. Biosci.* **2022**, *22*, 2200108.
- [20] T. S. Kaminski, P. Garstecki, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6210.
- [21] C. Holtze, A. C. Rowat, J. J. Agresti, J. B. Hutchison, F. E. Angl, C. H. J. Schmitz, S. Köster, H. Duan, K. J. Humphry, R. A. Scanga, J. S. Johnson, D. Pisignano, D. A. Weitz, *Lab Chip* **2008**, *8*, 1632.
- [22] M. S. Chowdhury, X. Zhang, L. Amini, P. Dey, A. K. Singh, A. Faghani, M. S. Henneress, R. Haag, *Nano-Micro Lett.* **2021**, *13*, 147.
- [23] F. Begum, M. Ikram, B. Twamley, R. J. Baker, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 28936.
- [24] G. Guday, P. Nickl, M. Adeli, R. Haag, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 1139.
- [25] Y. Kobayashi, S. Inukai, N. Kondo, T. Watanabe, Y. Sugiyama, H. Hamamoto, T. Shioiri, M. Matsugi, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1363.
- [26] N. Audic, P. W. Dyer, E. G. Hope, A. M. Stuart, S. Suhard, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2241.
- [27] Q. Quan, H. Wen, S. Han, Z. Wang, Z. Shao, M. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 24319.
- [28] E. Kumarasamy, I. M. Manning, L. B. Collins, O. Coronell, F. A. Leibfarth, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 487.
- [29] Z. Du, S. Deng, S. Zhang, W. Wang, B. Wang, J. Huang, Y. Wang, G. Yu, B. Xing, *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 8027.
- [30] M. P. Krafft, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *134*, 90.
- [31] Q. Wei, C. Schlaich, S. Prévost, A. Schulz, C. Böttcher, M. Gradzielski, Z. Qi, R. Haag, C. A. Schalley, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7358.
- [32] P.-W. Lee, T. Kaynak, D. Al-Sabbagh, F. Emmerling, C. A. Schalley, *Langmuir* **2021**, *37*, 14390.
- [33] T.-S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, J. Aizenberg, *Nature* **2011**, *477*, 443.
- [34] D. C. Leslie, A. Waterhouse, J. B. Berthet, T. M. Valentin, A. L. Watters, A. Jain, P. Kim, B. D. Hatton, A. Nedder, K. Donovan, E. H. Super, C. Howell, C. P. Johnson, T. L. Vu, D. E. Bolgen, S. Rifai, A. R. Hansen, M. Aizenberg, M. Super, J. Aizenberg, D. E. Ingber, *Nat. Biotechnol.* **2014**, *32*, 1134.
- [35] M. A. Miller, E. M. Sletten, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6850.
- [36] G. Kostov, F. Boschet, B. Ameduri, *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 1192.
- [37] R. Zhou, Y. Jin, Y. Shen, P. Zhao, Y. Zhou, *J. Leather Sci. Eng.* **2021**, *3*, 6.

Manuskript erhalten: 20. September 2022

Akzeptierte Fassung online: 22. November 2022

Endgültige Fassung online: 26. Januar 2023