

- [13] „Polyketides and Other Secondary Metabolites Including Fatty Acids and Their Derivatives“: G. Forkmann, W. Heller in *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: D. Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn, U. Sankawa), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 713–748.
- [14] W. G. Rathwell, D. S. Bendall, *Biochem. J.* **1972**, *127*, 125–132.
- [15] A. Sanchez-Ferrer, J. N. Rodriguez-Lopez, F. Garcia-Canovas, F. Garcia-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, *1247*, 1–11.
- [16] T. Nakayama, T. Sato, Y. Fukui, K. Yonekura-Sakakibara, H. Hayashi, Y. Tanaka, T. Kusumi, T. Nishino, *FEBS Lett.* **2001**, *499*, 107–111.
- [17] R. W. Joy IV, M. Sugiyama, H. Fukuda, A. Komamine, *Plant Physiol.* **1995**, *107*, 1083–1089.
- [18] H. Decker, R. Dillinger, F. Tucek, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1656–1660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1591–1595.
- [19] a) W. Heller, G. Forkmann in *The Flavonoids. Advances in Research Since 1980* (Hrsg.: J. B. Harborne), Chapman & Hall, London, **1988**, S. 399–425; b) W. Heller, G. Forkmann in *The Flavonoids. Advances in Research Since 1986* (Hrsg.: J. B. Harborne), Chapman & Hall, London, **1994**, S. 499–535.
- [20] A. B. Christensen, P. L. Gregersen, J. Schröder, D. B. Collinge, *Plant Mol. Biol.* **1998**, *37*, 849–857.

## Neue Wege zu porösen monolithischen Materialien mit einheitlicher Porenverteilung

Michael R. Buchmeiser\*

### Grundlagen poröser monolithischer Materialien

Porosität im weitesten Sinn ist ein wesentliches Strukturmerkmal vieler anorganischer und organischer Materialien. Mit ihrer Hilfe können nicht nur aktiv wesentliche Materialeigenschaften wie elektrische und thermische Leitfähigkeit, Brechungsindex, Dichte, Festigkeit oder Zähigkeit gesteuert werden, Porosität kann auch für diverse Transportprozesse sowie für alle Bereiche der molekularen Erkennung eingesetzt werden. So finden sowohl anorganische als auch organische poröse Materialien im Sinne von Membranen<sup>[1]</sup> breite Anwendungen in vielen Bereichen der Trennverfahren, z. B. der Membranfiltration zur Reinigung biochemisch relevanter Verbindungen und biologischer Fluide (Hämodialyse),<sup>[2]</sup> zur Reinigung von Gasen<sup>[3, 4]</sup> sowie in ionenselektiven Membranen.<sup>[5]</sup> Membranen für diese Anwendungen bestehen zum Teil aus isolierten Polymernetzwerken, zum Teil aus porösen Polymerfilmen,<sup>[6]</sup> wobei außer bei den Materialien zur Gastrennung vergleichsweise geringe Anforderungen an die Porenverteilung gestellt werden. Vor allem organische, poröse monolithische Materialien nehmen wegen ihrer spezifischen Eigenschaften in vielen Bereichen eine besondere Stellung ein.<sup>[7]</sup> Im weitesten Sinn umfasst der Begriff „Monolith“ eine durchgehende, aus einem Stück bestehende Struktur, die sich aus zusammenhängenden Substrukturen oder Kanälen zusammensetzt.<sup>[8]</sup>

Im Unterschied zu mesoporösen Monolithen sind die makroporösen Analoga dabei leicht durch Copolymerisation,

z. B. von Glycidylmethacrylat und Ethylendimethacrylat, zugänglich. Die Derivatisierung kann hier durch eine Polymertransformation z. B. an den Epoxidgruppen erzielt werden. Solche Oberflächenkompatibilisierungen sind vor allem bei biologischen Anwendungen von großer Bedeutung, da durch eine entsprechende Oberflächenbehandlung unspezifische Adsorptionen verhindert werden können. Monolithische Materialien werden hauptsächlich als Trennmedien vor allem für Makromoleküle und Biopolymere verwendet, aber auch als Bioreaktoren.<sup>[9]</sup> Vor allem die von Fréchet et al.<sup>[10]</sup> entwickelten Systeme auf Polymerbasis (PS-DVB, Polymethacrylat) sowie die parallel entwickelten Kieselgel-Monolithen setzten neue Maßstäbe in den Trenntechniken. Generell sind die Mikrostrukturen dieser Materialien durch eine vergleichsweise breite Mikro- und Makroporenverteilung gekennzeichnet, welche durch den gezielten Einsatz binärer Lösungsmittelgemische zur Steuerung der Phasentrennung erreicht werden. Das Problem der breiten Funktionalisierung konnte erfolgreich durch Imprinting-Verfahren,<sup>[11]</sup> aber vor allem durch eine Übergangsmetall-katalysierte Monolithensynthese mit nachfolgender Oberflächenpfropfpolymerisation gelöst werden.<sup>[12, 13]</sup>

### Materialien mit definierter Porosität

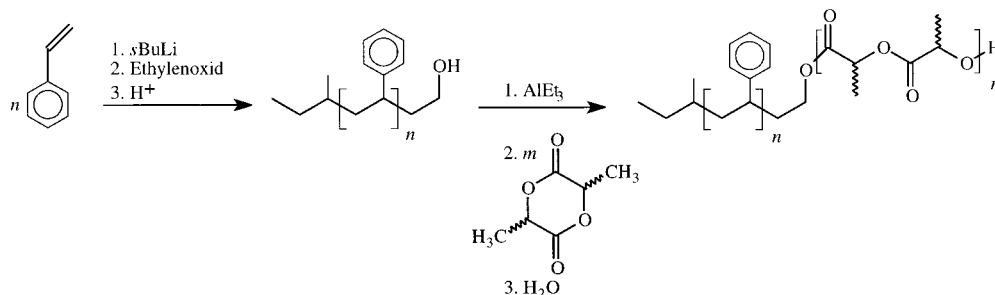
Verglichen mit der Synthese von Materialien mit kontinuierlicher Porenverteilung ist die Synthese mesoporöser Analoga mit *uniformen Porendurchmessern* durchaus nicht trivial. Solche Materialien mit *definierter* Porosität und einer Längendimension von zumindest einigen Mikrometern haben ein enormes Potential als „Advanced Materials“ für High-Tech-Anwendungen, z. B. für (Parallel-)Mikroelektrophorese-Systeme.<sup>[14–19]</sup> Ferner können definierte organische Porenstrukturen aufgrund der Zersetzbarkeit der Matrix zur

[\*] A. Univ.-Prof. Mag. Dr. M. R. Buchmeiser  
Institut für Analytische Chemie und Radiochemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2677  
E-mail: michael.r.buchmeiser@uibk.ac.at

Templat-synthese von Metallen, Halbleitern etc. mit nano- bzw. mesoskopischer Dimension genutzt werden.<sup>[20, 21]</sup> Anorganische Träger mit definierter Porosität wiederum finden aufgrund ihrer Temperaturbeständigkeit u. a. auch in der Katalyse Verwendung.<sup>[22–25]</sup> Sie sind vergleichsweise leicht durch Templat-synthesen zugänglich.<sup>[26]</sup> Somit können anorganische Metalloxide mit einer Vielzahl mesoskopischer Morphologien (z. B. hexagonal gepackte Zylinder) hergestellt werden.<sup>[26, 27]</sup> Als „Platzhalter“ dienen organische Polymere, die thermisch entfernt werden. In analoger Weise sind mesoporöse Strukturen auf Kohlenstoffbasis zugänglich.<sup>[28]</sup>

Umgekehrt werden bei organischen Materialien die anorganischen Domänen entweder in Form uniformer Teilchen oder aber über Sol-Gel-Verfahren in das System eingebracht.<sup>[29]</sup> Bei dieser Herstellungsmethode können jedoch aufgrund der Volumenkontraktion des Polymers bzw. wegen „chemischer“ Schäden an der Polymermatrix nach der Entfernung des Templats (z. B. Kieselgel) Probleme auftreten, die eine homogene Porosität de facto verhindern.<sup>[30]</sup> Bei ungenügender Polymerumhüllung und der daraus resultierenden Koagulation der Template kann es überdies zur Bildung größerer Poren kommen. Komplementär dazu werden daher in der Literatur Verfahren beschrieben, die auf der gezielten chemischen Zerstörung und nachfolgenden Entfernung einzelner organischer (Polymer-) Domänen zur Generierung definierter Porositäten beruhen. Dazu werden in einem ersten Schritt definierte Blockcopolymere synthetisiert, die z. B. nach Aufbringung auf einen Träger mittels (Spin-)Coating einer Selbstorganisation unterliegen. Im Zuge dieses hochdefinierten Organisationsprozesses wird die Positionierung der zu generierenden Poren bereits erzielt. Als Di- und Triblockcopolymere finden hier z. B. Poly(methylmethacrylat-*b*-styrol), Poly(isopren-*b*-penta-methyldisilylstyrol-*b*-isopren), Poly(styrol-*b*-isopren), Poly(styrol-*b*-butadien) sowie Poly(*tert*-butylacrylat-*b*-2-cinnamoylmethylmethacrylat) Anwendung.<sup>[31–34]</sup>

Ein gemeinsames Charakteristikum aller dieser Verbindungen ist, dass sie zur Phasentrennung befähigt sind. Im Zuge der Porengenerierung wird der (meist) größere Polymerblock quervernetzt, während der (meist) kleinere Copolymeranteil chemisch leicht (oxidativ, aber auch thermisch) zerstört wird und damit entfernt werden kann. Neben anderen Verfahren erwies sich das System MeOH/OsO<sub>4</sub> vor allem für Poly(butadien)- bzw. Poly(isopren)-haltige Materialien als praktikabel.<sup>[35–37]</sup> Dieses Verfahren kann zur Erzeugung dünner poröser Polymerschichten angewandt werden, jedoch ergeben sich bei der Generierung einer definierten Bulkporosität in größeren Dimensionen Probleme, bedingt durch eine schwer zu kontrollierende Oxidation im Inneren einer stark quervernetzten Matrix. Weiterhin ist generell bei diesem Verfahren eine kontrollierte bzw. variable Funktionalisierung der Oberfläche nur schwer möglich.



Schema 1. Synthese von P(S-*b*-LA).

## Ein Durchbruch?

Eine interessante Entwicklung stellt die kürzlich beschriebene Synthese mesoporöser Monolithen aus Poly(styrol-*b*-milchsäure)(P(S-*b*-LA))-Vorstufen dar.<sup>[38]</sup> Die Synthese dieser Blockcopolymere beginnt mit einer anionisch gestarteten Polymerisation von Styrol. Die lebende Polymerisation wird mit Ethylenoxid terminiert. Aufarbeitung des hydroxytelechelischen Polystyrols (PS) und Reaktion mit AlEt<sub>3</sub> erlauben die Ringöffnungs-Polymerisation von Milchsäure (Schema 1).

Die exzellente Kontrolle der Blockgrößen im Sinne des mittleren Polymerisationsgrades sowie der Polydispersität sind Grundvoraussetzungen für die nachfolgende Verwendung als Monolithen-bildende Matrix. Die Polymilchsäure-(PLA)-Segmente bilden zylindrische Domänen, die nachträglich in eine (nahezu perfekte) parallele Anordnung gebracht werden können. Basische Hydrolyse der PLA-Einheiten oberhalb der Glasstemperatur des PLA-Segments, jedoch unterhalb der Glasstemperatur des PS-Segments ( $T_{\text{Hydrolyse}} = 65^\circ\text{C}$ ) resultiert in der Bildung eines Polystyrol-Monolithen mit definierter Porosität. Durch die geschickte Wahl der Temperatur wird hierbei ein Aufweichen der PS-Segmente, das eine Deformation der Matrix zur Folge hätte, vermieden. Gleichzeitig wird jedoch eine genügend hohe Flexibilität der PLA-Segmente gewährleistet, welche eine Hydrolyse stark erleichtert.

Ungeachtet einiger weniger Defekte liegt die besondere Attraktivität dieses Konzeptes zum einen im chemisch vergleichsweise sehr milden Verfahren, welches im porenbildenden Schritt zur Anwendung kommt, als auch in der prinzipiellen Uniformität der funktionellen Gruppen, welche an der Oberfläche des gesamten Gerüsts gebildet werden. Diese Vorteile rechtfertigen die Tatsache, dass die Porengröße im Wesentlichen durch die Blockgröße des PLA-Segments vorherbestimmt ist und damit das Konzept a priori den gleichen Restriktionen unterworfen ist, die bei ähnlichen „Leaching-Verfahren“ zu finden sind. Die von den Autoren beschriebene Transversalpenetration des Monolithen mit (gefärbten) Lösungsmitteln wie Methanol suggeriert prinzipiell eine ausreichend durchgehende Porosität. Im Lichte der mechanischen und auch chemischen Instabilität nicht vernetzter Polymerstrukturen wäre jedoch aus materialwissenschaftlicher Sicht zur Realisierung des einen oder anderen eingangs diskutierten potentiellen Systems die Herstellung analoger, vernetzter Systeme höchst wünschenswert. Da die Autoren jedoch in einem Abschlusssatz selbst auf die

Vorteile der nichtvernetzten Matrix und der damit verbundenen leichten Entfernbarkeit hinweisen, liegen die zu erwartenden Anwendungen sicherlich eher ausschließlich im Bereich der Templatsynthese.

- [1] A. Tավարո, E. Drioli, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 975–996.
- [2] M. J. Dunleavy, *Med. Device Technol.* **1996**, *5*, 14–21.
- [3] H. Odani, T. Masuda, *Design of Polymer Membranes for Gas Separation*, VCH, New York, **1992**.
- [4] G. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3128–3143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2960–2974.
- [5] J. D. R. Thomas, *Analyst* **1994**, *119*, 203–208.
- [6] W. J. Koros, G. K. Fleming, S. M. Jordan, T. H. Kim, H. H. Hoehn, *Prog. Polym. Sci.* **1988**, 339–401.
- [7] C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Fréchet, K. Irgum, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 744–750.
- [8] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 149–156.
- [9] S. Xie, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, *62*, 30–35.
- [10] E. C. Peters, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1169–1181.
- [11] J. Mathew-Krotz, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8154–8155.
- [12] F. Sinner, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1491–1494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1433–1436.
- [13] F. Sinner, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5777–5786.
- [14] D. J. Harrison, K. Fluri, K. Seiler, Z. Fan, C. S. Effenhauser, A. Manz, *Science* **1993**, *261*, 895–897.
- [15] S. C. Jacobson, R. Hergenroder, L. B. Koutny, R. J. Warmack, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1107–1113.
- [16] L. D. Hutt, D. P. Glavin, J. L. Bada, R. A. Mathies, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4000–4006.
- [17] D. Schmalzing, L. Koutny, A. Adourian, P. Belgrader, P. Matsudaira, D. Ehrlich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 10273–10278.
- [18] S. C. Jacobson, C. T. Culbertson, J. E. Daler, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 3476–3480.
- [19] S. Liu, H. Ren, Q. Gao, D. J. Roach, R. T. Loder, Jr., T. M. Armstrong, Q. Mao, I. Blaga, D. L. Barker, S. B. Jovanovich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 5369–5374.
- [20] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, *276*, 1401–1404.
- [21] C. R. Martin, *Science* **1994**, *266*, 1961–1966.
- [22] K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, K. K. Unger, R. Ulrich, A. Du Chesne, U. Wiesner, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1194–1198.
- [23] M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-López, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **1998**, *175*, 70–79.
- [24] H. Kosslick, G. Lischke, H. Landmesser, B. Parltitz, W. Storek, R. Fricke, *J. Catal.* **1998**, *176*, 102–114.
- [25] C. P. Mehnert, J. Y. Ying, *Chem. Commun.* **1997**, 2215–2216.
- [26] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [27] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.
- [28] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677–681.
- [29] N. A. Melosh, P. Davidson, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 823–829.
- [30] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* **1999**, *283*, 963–965.
- [31] T. Hashimoto, K. Tsutsumi, Y. Funaki, *Langmuir* **1997**, *13*, 6869–6872.
- [32] G. Liu, J. Ding, T. Hashimoto, K. Kimishima, F. M. Winnik, S. Nigam, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2233–2240.
- [33] T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 787–791.
- [34] V. Z.-H. Chan, J. Hoffman, V. Y. Lee, H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, R. D. Miller, E. L. Thomas, *Science* **1999**, *286*, 1716–1719.
- [35] J. S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1988**, *21*, 274–276.
- [36] C. V. Nguyen, K. R. Carter, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. L. Jaffe, R. D. Miller, J. F. Remenar, H. W. Rhee, P. M. Rice, M. F. Toney, M. Trollsås, D. Y. Yoon, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3080–3085.
- [37] J. L. Hedrick, K. R. Carter, R. Richter, R. D. Miller, T. P. Russell, V. Flores, D. Meccerreyes, P. Dubois, R. Jérôme, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 39–49.
- [38] A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, C. J. Taylor, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1519–1520.