

Blockcopolymere mit funktionellen anorganischen Blöcken: lebende Additionspolymerisation von anorganischen Monomeren

Ian Manners*

Stichwörter:

Anorganische Polymere · Blockcopolymere ·
Lebende Polymerisationen · Phosphaalkene ·
Selbstorganisation

Blockcopolymere sind Makromoleküle, die aus zwei oder mehr homopolymeren Abschnitten aufgebaut sind. Das große Interesse an Blockcopolymeren rührt von der Nichtmischbarkeit der Blöcke her. Diese Eigenschaft führt dazu, dass die Blöcke in dünnen Filmen spontane Selbstorganisationen eingehen und phasengetrennte nanometergroße Domänen mit unterschiedlichsten Morphologien (z. B. sphärische oder zylindrische Formen) oder auch gyroide und lamellare Phasen bilden. In bestimmten Lösungsmitteln entstehen sogar Micellen mit Kern-Schale-Struktur.^[1] Eindrucksvolle Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Blockcopolymere führten zu einer Vielzahl möglicher Anwendungen, einschließlich der Verwendung als Template zur Nanostrukturierung von Oberflächen (Abbildung 1) oder Silicium-Gates in Flash-Speichern sowie als Vesikel zum Wirkstofftransport mit einstellbarer Permeation.^[2,3]

Um definierte Blockcopolymere zu erhalten, braucht es Polymerisationsprotokolle, die eine exakte Reaktionssteuerung ermöglichen. Diese als lebende Polymerisationen bezeichneten Prozesse gestatten den Aufbau von Polymerketten durch Kettenwachstumsmethoden, ohne dass die Kontrolle über die Gesamtarchitektur verlorengeht. Letzteres tritt ein, wenn es zu merkli-

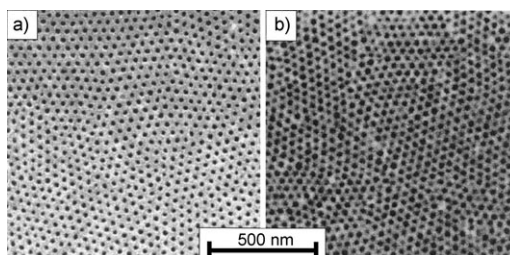


Abbildung 1. Nanomusterbildung mithilfe von Blockcopolymeremplaten. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM-Aufnahmen) eines selbstorganisierten dünnen Films eines Polystyrol-*b*-polyisopren (PS-*b*-PI)-Blockcopolymers, das sphärische PI-Partikel in einer PS-Matrix bildet. a) SEM-Aufnahmen einer Monoschicht nach Ätzung der sphärischen PI-Partikel mit Ozon; die nun leeren PI-Domänen erscheinen dunkel in der Aufnahme. b) SEM-Aufnahme, die hexagonale Anordnungen von Löchern in Siliciumnitrid auf einem Silicium-Wafer zeigen. Das Muster wurde durch Reaktivionenätzung mithilfe eines wie in (a) gezeigten Copolymerfilms als Ätzmaske übertragen. Die dunkleren Bereiche sind 20 nm tiefe Löcher im Siliciumnitrid, die durch die Löcher im Film (a) herausgeätzt wurden. Ähnliche Ansätze können zur Nanostrukturierung magnetischer Materialien für hochdichte Speichermedien und andere Anwendungen genutzt werden. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [3b].

chen irreversiblen Kettentransfers oder Kettenabbruchreaktionen kommt.^[4] Ohne störende Kettentransfers und Kettenabbrüche gelingt die sequenzielle Polymerisation der Monomere, und falls die Initiierungsschritte schnell sind, lassen sich definierte Blockcopolymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten.

Das Konzept der lebenden Polymerisation wurde ursprünglich anhand anionischer Polymerisationen in den 50er Jahren beschrieben,^[5] viele der aktuellsten Fortschritte stammen aber aus dem Gebiet der organischen Polymere. Besonders hervorzuheben sind die radikalische Polymerisation von Olefinen, die Gruppentransferpolymerisation von Methacrylaten und Acrylaten, die ringöffnende Metathesepolymerisation von cyclischen Olefinen und die metallka-

talisierte ringöffnende Polymerisation von cyclischen α -Aminosäure-*N*-carboxyanhydriden zur Bildung von Polypeptid-Blockcopolymeren.^[4] Lebende Polymerisationen sind heute weit verbreitet in der organischen Polymer-synthese von definierten makromolekularen Materialien mit kontrollierten Strukturen; Beispiele sind endfunktionalisierte Polymere sowie Block- und Sternblockcopolymere.

Ganz im Gegenteil zu den Fortschritten bei der lebenden Polymerisation von organischen Monomeren waren vergleichbare Prozesse für anorganische Spezies bis vor kurzem praktisch unbekannt. Solche Polymerisationen wären aber wünschenswert, da sich durch den Einbau von anorganischen Segmenten in Polymere zusätzliche Funktionalitäten ergeben.^[6] Ein Grund,

[*] Prof. I. Manners
School of Chemistry
University of Bristol
Bristol, B58 1TS (Großbritannien)
Fax: (+44) 117-929-0509
E-Mail: ian.manners@bris.ac.uk

weshalb sich dieses Gebiet nur sehr langsam entwickelt hat, besteht in der schwierigen Synthese anorganischer Makromoleküle. Die derzeit verfügbaren Methoden ermöglichen im Allgemeinen keine Steuerung des Molekulargewichts und ergeben Materialien mit breiter Molekulargewichtsverteilung; Methoden auf der Basis lebender Polymerisationen, die einen Zugang zu präzise definierten Strukturen ermöglichen, sind leider noch immer selten.

Die ersten Beispiele erfolgreicher lebender Polymerisationen von anorganischen Monomeren betrafen die Synthese von Polysiloxanen durch anionische ringöffnende Polymerisation (ROP). Hierbei wurden Diblockcopolymeren wie Polystyrol-*b*-polydimethylsiloxan (PS-*b*-PDMS) erhalten (Abbildung 2).^[7] Durch neuere Entwicklungen von Syntheserouten für Polysilan- und Polyphosphazenen-Blockcopolymeren (z.B. Polysilan-*b*-poly(methacrylsäure) (PSi-*b*-PMAA) und Poly(ethylenoxid)-*b*-polyphosphazenen (PEO-*b*-PP)) konnten weitere anorganische Blöcke zugänglich gemacht werden.^[8,9] Blockcopolymeren mit Polyferrocenylsilan (PFS) und Polyferrocenylphosphan (PFP)-Blöcken, wie PS-*b*-PFS bzw. PFP-*b*-PDMS, wurden ebenfalls durch lebende anionische ROP hergestellt.^[10,11]

Blockcopolymeren mit labilen metallosupramolekularen Linkern zwischen den Blöcken (z.B. **1**) oder im Kern von Sterncopolymeren (z.B. **2**) wurden in den Arbeitsgruppen von Schubert und Fraser ebenfalls durch lebende Polymerisationen erzeugt (Abbildung 3).^[12,13] Auch lebende Polymerisationen, die zu Blockcopolymeren mit anorganischen Substituenten in den Seitengruppen führen, wurden intensiv erforscht. So entwickelten die Arbeitsgruppen um Schrock, Weck, Chan, Sleiman und Grubbs Blockcopolymeren mit Koordinationskomplexen in den Seitenketten,^[14–18] und Jaekle und Mitarbeiter beschrieben Strukturen mit Lewis-sauren Boran-Blöcken.^[19] In allen Fällen ging es darum, durch Einführung von anorganischen Blöcken, Linkern oder Seitenketten zusätzliche Funktionalitäten zu erzeugen (Tabelle 1).

Trotz aller Fortschritte konnte die vielseitigste und wichtigste Methode zur Synthese organischer Polymere, die

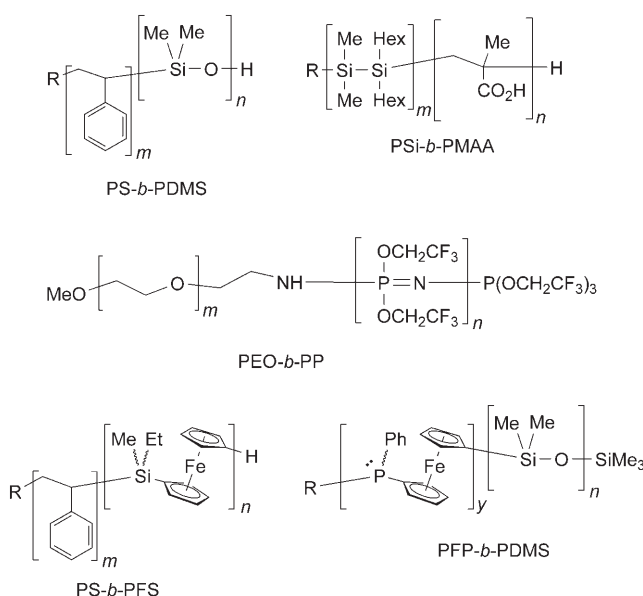


Abbildung 2. Blockcopolymeren mit anorganischen Blöcken in der Hauptkette.

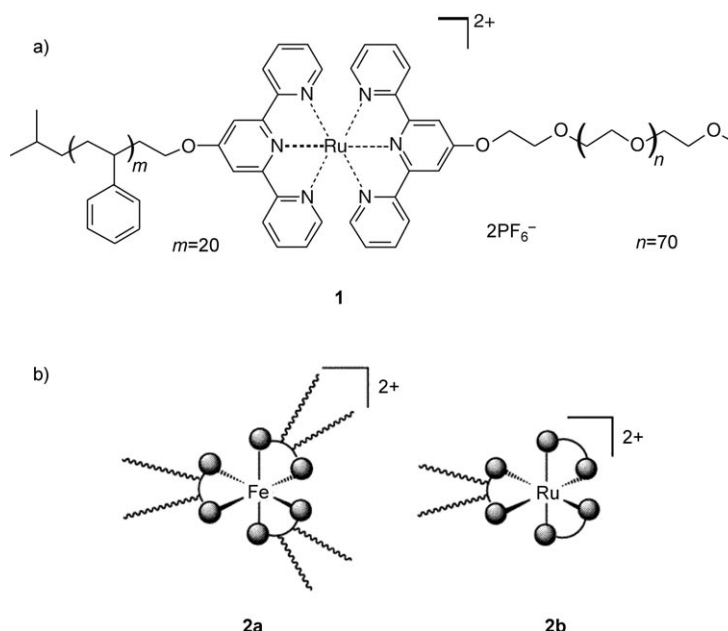
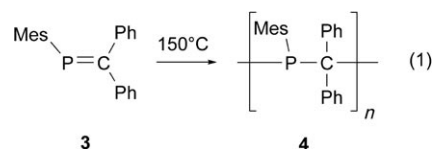


Abbildung 3. Block- und Sterncopolymeren mit Übergangsmetallkomplexen: a) als Linker zwischen Polymerblöcken (z.B. **1**); b) im Kern eines Sterncopolymeren (z.B. **2a** und **2b**; beide enthalten Bipyridinliganden mit oder ohne Polyoxalinketten).

Additionspolymerisation von Olefinen, bis vor kurzem nicht auf entsprechende anorganische Monomere angewendet werden. Das erste gut charakterisierte Beispiel eines solchen Prozesses wurde erst 2003 durch Gates und Mitarbeiter beschrieben [Gl. (1)].^[20] Es wurde gezeigt, dass das Phosphaalken **3** bei 150°C eine langsame thermische Polymerisation eingeht und nach 24 Stunden das Poly(methylenphosphan) **4** mit



Molekulargewichten um 30000 bei einer breiten Molekulargewichtsverteilung liefert.

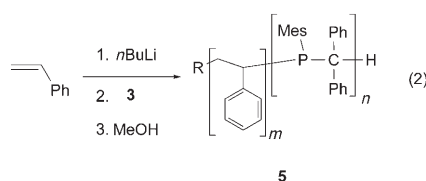
Ein entscheidender Durchbruch wurde kürzlich erzielt, als Noonan und

Tabelle 1: Besondere Funktionalitäten von Blockcopolymeren, die aus dem Einbau anorganischer Komponenten resultieren.

anorganische Komponente	Funktionalität	Lit.
anorganische Blöcke in der Hauptkette		
Polysiloxane, $[\text{SiR}_2\text{O}]_n$	niedrige T_g , ^[a] stabil gegen Thermooxidation und UV, Hydrophobie, widerstandsfähig gegen Strahlung und Plasma	[6, 7]
Polyphosphazene, $[\text{PR}_2=\text{N}]_n$	niedrige oder hohe T_g , Strukturen gezielt abzustimmen (hydrophil oder hydrophob), schwer entflammbar, stabil gegen Hydrolyse, Ionenleiter	[6, 8]
Polysilane, $[\text{SiR}_2]_n$	Leitfähigkeit (delokalisierte σ -Elektronen), Photoleiter, photosensitiv für Nah-UV (Anwendungen in der Nanomusterbildung), Vorstufe für keramische SiC-Nanodomänen	[6, 9]
Polyferrocenylsilane, $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{SiR}_2]_n$	redoxaktiv, Vorstufe für keramische Domänen mit magnetischen oder katalytisch aktiven Fe-Nanopartikeln, resistent gegen Plasma- und Elektronenstrahlätzung (Nanomusterbildung auf Oberflächen), Halbleiter, hoher Brechungsindex	[10]
Polyferrocenylphosphane, $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{PR}]_n$	Koordination von katalytisch aktiven Übergangsmetallspezies, hoher Brechungsindex	[11]
anorganische Komponenten als Linker zwischen Polymerblöcken und als Kerne von Sternpolymeren		
RuL_x -Linker	redoxgesteuerte Dissoziation der Polymerblöcke für Anwendungen in der Nanomusterbildung	[12]
FeL_x - oder EuL_x -Kerne	Fe: Abbaureaktion zu magnetischen Fe-Nanopartikeln; Eu: photolumineszent	[13]
anorganische Komponenten in der Seitenkette eines Blocks		
ZnX_2 oder PdL_x	Vorstufe von Quantenpunkten (z. B. ZnS) und Pd-Nanopartikeln	[14]
PdL_y	nichtkovalente Vernetzung	[15]
ReL_x	photolumineszentes Material	[16]
RuL_x	photolumineszentes Material	[17]
$\text{Co}_2(\text{CO})_x$	Vorstufe von Co-Nanopartikeln	[18]
BR_2	Lumineszenzsensoren für Lewis-Basen ($\text{R} = \text{Dithiophenyl}$), Elektrolumineszenz für Anwendungen als Photoemitter ($\text{R} = \text{Chinolat}$)	[19]

[a] T_g = Glasübergangstemperatur.

Gates nachweisen konnten, dass Phosphaalkene in Gegenwart von Organolithium-Initiatoren durch lebende anionische Polymerisation bei Umgebungsbedingungen umgesetzt werden.^[21] Die Reaktion ist völlig analog zur Polymerisation von Olefinen wie Styrol.^[21] Auf diese Weise gelang die Synthese von Poly(methylenphosphanen) mit kontrollierbaren Molekulargewichten (steuerbar über das Verhältnis Monomer/Initiator) und engen Molekulargewichtsverteilungen. Darüber hinaus wurden mit „lebenden“ Polystyrolanionen als Initiatoren erstmals Poly(methylenphosphan)-Blockcopolymere **5** erhalten [Gl. (2)].



Die lebende Polymerisation des Phosphaalkens **3** weist einige interessante Merkmale auf. 1) Die Polymerisation verläuft trotz der sperrigen Mes- und Ph-Substituenten ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2$) erfolgreich. Der Grund hierfür ist, dass die in der Hauptkette enthal-

ten Phosphoratome einen um ca. 40 % größeren Kovalenzradius aufweisen als Kohlenstoffatome, sodass den Substituenten mehr Raum zur Verfügung steht. Zum Vergleich geht selbst das Diphenylethylen $\text{CH}_2=\text{CPh}_2$, das nicht einmal den voluminösen Mes-Substituenten trägt, wegen eines ungünstigen Kettenwachstumsschritts keine Homopolymerisation ein. Allerdings führt die Gegenwart der sperrigen Substituenten in **3** zu einem extrem langsamen Kettenwachstum ($10^6\text{- bis }10^7\text{-mal}$ langsamer als beim Styrol). 2) Der Syntheseweg bietet Zugang zu Methylenphosphansegmenten, die einen neuen Typ von Blockcopolymersegmenten darstellen. Dialkylarylphosphangruppen lassen sich leicht funktionalisieren und bilden sehr stabile Komplexe mit Übergangsmetallen, was sie zu interessanten Spezies für Anwendungen in der Synthese macht. Tatsächlich wurde bereits über den Einsatz von statistischen Poly(methylenphosphan)-Copolymeren in Suzuki-Kupplungen berichtet. Das Polymer fungierte hier als Träger und ermöglicht so eine einfache Trennung von Produkt und Katalysator.^[22] 3) Es steht die Möglichkeit in Aussicht, selbstorganisierte Strukturen wie katalytisch aktive Micellen zu erzeugen.

4) Der prinzipielle Nachweis, dass anorganische Monomere in kontrollierten lebenden anionischen Polymerisationen umgesetzt werden können, sollte die Suche nach vielen weiteren anorganischen Monomeren mit Mehrfachbindungen anstoßen, die auf diese Weise polymerisiert werden können. Die Chemie der anorganischen Mehrfachbindungen ist mittlerweile gut erforscht, und man kennt Beispiele für fast alle Elemente des p- und d-Blocks.^[23] Wichtig wird sein, dass solche Monomere mit Seitenketten ausgestattet werden, die eine ausreichende kinetische Stabilität ermöglichen, sodass eine einfache Isolierung und Aufreinigung sowie thermodynamisch begünstigte Polymerisationen möglich werden. Dies ist eine interessante Herausforderung für die Zukunft, an der Schnittstelle zwischen anorganischer und makromolekularer Chemie.

Online veröffentlicht am 9. Februar 2007

[1] G. Krausch, R. Magerle, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1579.

- [2] M. Lazzari, M. A. López-Quintela, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1583.
- [3] a) C. J. Hawker, T. P. Russell, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 952; b) M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, *276*, 1401.
- [4] G. G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley, New York, **2004**.
- [5] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- [6] a) J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2004**; b) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602.
- [7] a) J. C. Saam, D. J. Gordon, S. Lindsey, *Macromolecules* **1970**, *3*, 1; b) G. Kinkelbick, J. Bauer, N. Huesing, M. Andersson, K. Holmberg, *Langmuir* **2003**, *19*, 10073; c) S. Ndoni, M. E. Vigild, R. H. Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13366.
- [8] a) H. R. Allcock, J. M. Nelson, S. D. Reeves, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1997**, *30*, 50; b) H. R. Allcock, S. D. Reeves, J. M. Nelson, C. A. Crane, I. Manners, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2213; c) K. Matyjaszewski, M. K. Moore, M. L. White, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6741.
- [9] a) T. Sanji, Y. Nakatsuka, S. Ohnishi, H. Sakurai, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8524; b) T. Sanji, K. Takase, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12690; c) E. Fossum, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1765.
- [10] a) D. A. Rider, K. A. Cavicchi, K. N. Power-Billard, T. P. Russell, I. Manners, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6931, zit. Lit.; b) I. Korczagin, R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, S. Golze, G. J. Vancso, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *200*, 91; c) I. Manners, *Science* **2001**, *294*, 1664.
- [11] a) T. J. Peckham, J. A. Massey, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2830; b) L. Cao, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3353.
- [12] C.-A. Fustin, B. G. G. Lohmeijer, A.-S. Duwez, A. M. Jonas, U. S. Schubert, J.-F. Gohy, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1162.
- [13] a) J. L. Bender, P. S. Corbin, C. L. Fraser, D. H. Metcalf, F. S. Richardson, E. L. Thomas, A. M. Urbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8526; b) C. Park, J. E. McAlvin, C. L. Fraser, E. L. Thomas, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1225.
- [14] a) V. Sankaran, J. Yue, R. E. Cohen, R. R. Schrock, R. J. Silbey, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1133; b) Y. N. C. Chan, G. S. W. Craig, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 885.
- [15] K. P. Nair, J. M. Pollino, M. Weck, *Macromolecules* **2006**, *39*, 931.
- [16] K. W. Cheng, W. K. Chan, *Langmuir* **2005**, *21*, 5247.
- [17] B. Chen, H. F. Sleiman, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5866.
- [18] L. A. Miinea, L. B. Sessions, K. D. Ericson, D. S. Glueck, R. B. Grubbs, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8967.
- [19] Y. Qin, V. Sukul, D. Pagakos, C. Cui, F. Jäkle, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8987.
- [20] C.-W. Tsang, M. Yam, D. P. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1480.
- [21] K. J. T. Noonan, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7271.
- [22] C.-W. Tsang, B. Baharloo, D. Riendl, M. Yam, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5682.
- [23] a) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, New York, **1998**; b) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578; c) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463.