

Pseudopolyanionen aus Poly(NIPAAm-co- β -Cyclodextrinmethacrylat) und ionischen Flüssigkeiten

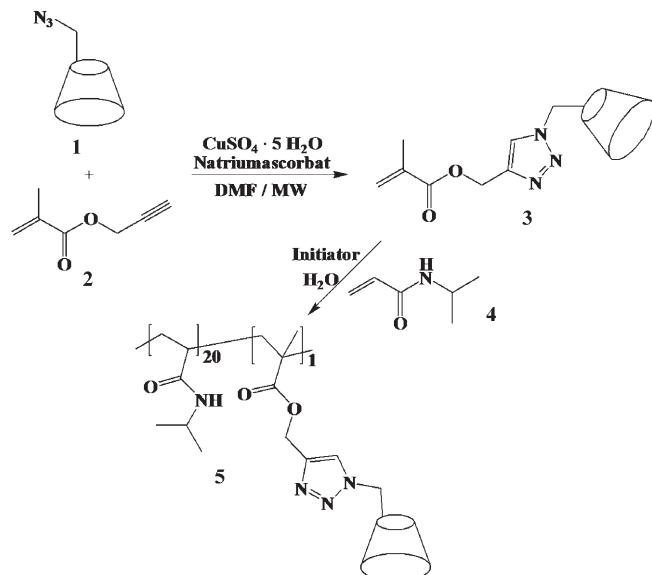
Sadik Amajjahe, Soowhan Choi, Maricica Munteanu und Helmut Ritter*

Cyclodextrine (CDs) sind aufgrund ihrer Fähigkeit, Einschlusskomplexe in wässrigen Lösungen zu bilden, Gegenstand intensiver Studien.^[1] Wir beschreiben hier die Synthese eines CD-haltigen Polymers unter Beteiligung einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, die auch als Klick-Reaktion bezeichnet wird. Diese verläuft ohne Nebenreaktionen und ermöglicht den Zugang zu komplexen Strukturen in hohen Ausbeuten. Die Reaktion ist experimentell ohne großen Aufwand durchführbar und hat eine enorme Anwendungsbreite.^[2]

Wir haben den Einfluss von drei ionischen Flüssigkeiten auf die untere kritische Entmischungstemperatur (LCST) und auf das hydrodynamische Volumen von Copolymeren aus *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) und methacryliertem CD untersucht. Das Methacrylat **3**, das eine Triazol-CD-Gruppe enthält, wurde durch Klick-Reaktion von Propargylmethacrylat (**2**) mit dem CD-Azid **1** unter Mikrowellenbedingungen erhalten.^[3] **3** und NIPAAm (**4**) wurden radikalisch in einem molaren Verhältnis von 1:20 unter Verwendung eines wasserlöslichen Azoinitiators in wässrigem Medium copolymerisiert (Schema 1). Die mittlere molare Masse (M_n) des erhaltenen Copolymers **5** betrug etwa 16000 g mol⁻¹ nach Gel permeationschromatographie (GPC; Polystyrol als Standard). Die weitere Charakterisierung von **5** erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie, Trübungsmessungen und dynamische Lichtstreuung (DLS).

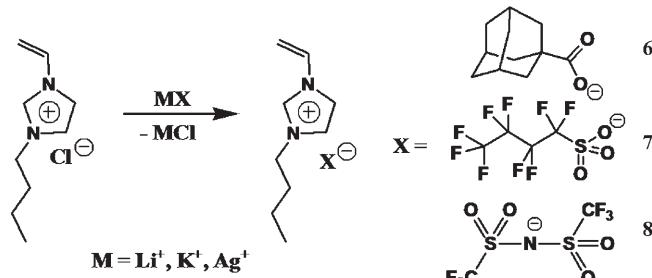
Die temperaturabhängige Löslichkeit von **5** in Wasser wurde anhand der Änderung der Transparenz als Funktion der Temperatur untersucht. Das Copolymer **5** zeigt eine leicht erhöhte LCST von 36 °C, die etwa um 3 °C höher ist als die LCST von reinem Poly(NIPAAm).^[4] Dieser erhöhte Wert wird durch den hydrophilen CD-Baustein im Copolymer verursacht, der, wie erwartet, zu einer besseren Wasserlöslichkeit führen.^[5]

Mit dem kovalent gebundenen CD-Ring sollte das Copolymer **5** in der Lage sein, durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen mit ionischen Gästen supramolekulare, polyelektrolytartige Strukturen zu bilden. Um dies zu bestätigen, haben wir das Copolymer **5** mit drei ionischen Flüssigkeiten^[6] (ILs) versetzt und deren Einfluss auf die LCST-Werte von **5** untersucht. Die ILs wurden durch Alkylierung von *N*-Vinyli-



Schema 1. Synthese des CD-NIPAAm-Copolymers.

midazol und anschließenden Austausch der Anionen synthetisiert (Schema 2). In Modelluntersuchungen haben wir kürzlich die Stabilitäten und Zusammensetzungen von



Schema 2. Synthese der drei flüssigen Vinylimidazoliumsalze mit den Anionen **6**, **7** und **8**.

Komplexen aus CD und den IL-Anionen **6**, **7** und **8** bestimmt (Tabelle 1).^[7] Bisher wurden in der Literatur zumeist Adamantyl-Gäste beschrieben, die ungewöhnlich stabile Komplexe mit CD bilden.^[8] Unsere Studien zeigen klar, dass auch die fluorierten Anionen **7** und **8** stabile Einschlusskomplexe mit CD bilden können (Tabelle 1).

Wie in Tabelle 2 gezeigt, ändern sich die Trübungspunkte (LCSTs) einer wässrigen Lösung des NIPAAm-CD-Copolymers **5** deutlich bei Zugabe der ILs. Die LCST-Werte des Copolymers **5** steigen bei Zugabe der ionischen Gäste **6** und **7**.

[*] S. Amajjahe, Dr. S. Choi, M. Munteanu, Prof. Dr. H. Ritter
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie II
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)
Fax: (+49) 211-8115-840
E-Mail: h.ritter@uni-duesseldorf.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1: Stabilitätskonstanten, ΔH - und $T\Delta S$ -Werte der Komplexe von **6**, **7** und **8** mit CD (25 °C).

IL-Anion	$K_s^{[a]}$ [kJ mol ⁻¹]	$-\Delta H$ [kJ mol ⁻¹]	$T\Delta S$ [kJ mol ⁻¹]
6	5300	9.75	11.52
7	21000	23.51	1.18
8	8100	32.25	-9.92

[a] Bestimmt durch mikrokalorimetrische Titrationen.

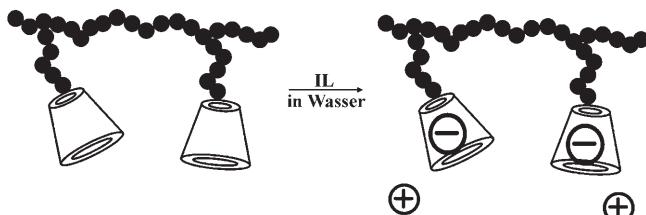
Tabelle 2: LCST des Copolymers **5** und seinen Komplexen mit **6**, **7** und **8** in Wasser.

Polymer:	5	5 + 6	5 + 7	5 + 8
LCST [°C] ^[a]	36	43	53	34

[a] Bestimmt durch Trübungsmessungen.

Diese erhöhte Hydrophilie der Pseudopolyanionen ist auf die freien Carboxy- (**6**) und Sulfonatgruppen (**7**) zurückzuführen, die bevorzugt in der wässrigen Phase lokalisiert sind und deshalb zu erhöhten LCST-Werten von 43 bzw. 53 °C führen.

Mit dem Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion **8** entsteht ein Komplex, bei dem die hydrophobe Trifluormethylsulfonylgruppe bevorzugt im Zentrum der CD-Kavität lokalisiert ist, was zu einem verminderten LCST-Wert führt. Die Trübungspunkte des Copolymers **5** sinken, wie erwartet, mit zunehmender Hydrophobie der IL (Tabelle 2).^[4] Dieser Einfluss der ILs auf die LCST-Werte ist eindeutig das Ergebnis der Komplexierung der negativ geladenen Gäste durch die CD-Kavität. Somit haben wir ausgehend von einem neutralen Polymer ein Pseudopolyanion erhalten (Schema 3).



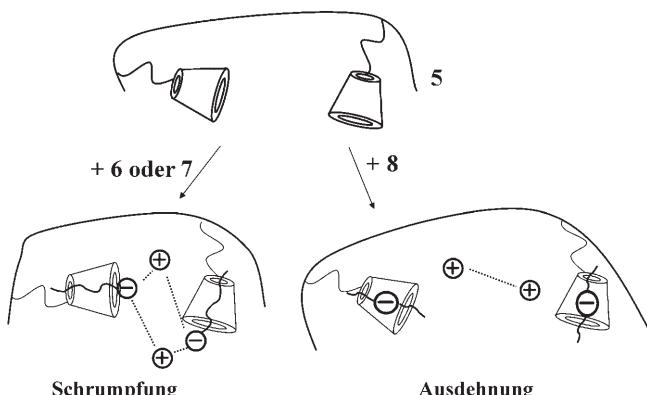
Schema 3: Bildung der Pseudopolyanionen.

Die hydrodynamischen Durchmesser des Copolymers **5** ohne und mit ionischen Gastmolekülen wurden durch DLS gemessen (Tabelle 3). Die Ergebnisse zeigen überraschenderweise, dass das Polymer **5** ein größeres Knäuelvolumen aufweist als seine Komplexe mit **6** und **7**. In beiden Fällen (**5 + 6** und **5 + 7**) befinden sich die negativen Ladungen der Anionen aufgrund der hydrophoben Kavität der CDs in Kontakt mit der Wasserphase. Ein möglicher Grund für die Abnahme des hydrodynamischen Radius ist die Zunahme der Ionenstärke, die zu intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den CD-komplexierten Anionen und den Kationen in der Lösung führt. Dieses Verhalten resultiert in einer verminderten intra- und intermolekularen Abstoßung der Ketten. Diese Anziehungskräfte führen offenbar zu einer Abnahme der hydrodynamischen Durchmesser der Komplexe.

Tabelle 3: Bestimmung der hydrodynamischen Durchmesser von **5** und seinen Komplexen mit **6**, **7** und **8** (25 °C in Wasser).

System	Durchmesser [nm]
5	15.1
5 + 6	11.5
5 + 7	9.8
5 + 8	16.5

Bei **5 + 6** und **5 + 7** (Schema 4). Wir können daraus schließen, dass die Elektrostatisik die Entropieeffekte übertönt.^[9]



Schema 4: Die intramolekulare Wechselwirkung von Gastmolekülen mit kovalent gebundenem CD führt zum Schrumpfen (im Fall der IL-Anionen **6** und **7**; links) oder zur Ausdehnung (im Fall des IL-Anions **8**; rechts) der Polymerkette.

Dagegen ist der hydrodynamische Durchmesser des Komplexes **5 + 8** größer als der von **5**, was eine Folge des vollständigen Einschlusses des Anions in den CD-Ring ist (Schema 4). Wie aus Tabelle 1 außerdem hervorgeht, ist die Entropieänderung bei der Komplexierung von **8** mit CD negativ. Dies bedeutet, dass ein nichtkoordinativer Charakter des eingeschlossenen Anions dominiert. Somit überwiegt die Kation-Kation-Abstoßung, die die vergrößerte Polymerknäuelstruktur verursacht.

Die Ergebnisse der DLS-Messungen stimmen mit denen der Trübungsmessungen überein. Die Komplexe **5 + 6** und **5 + 7** sind hydrophiler als das reine Copolymer **5**, was in einem Anstieg der LCST resultiert. Aufgrund von Gegenioneneffekten kommt es zu einer Verkleinerung der hydrodynamischen Durchmesser. Im Fall des IL-Anions **8** erhalten

wir einen niedrigeren Trübungspunkt, weil die Anionen vollständig von CD eingeschlossen werden und deshalb räumlich von den Kationen getrennt sind. Der größere hydrodynamische Durchmesser ist das Ergebnis der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Kationen. Diese ungewöhnlichen Ergebnisse resultieren aus der delokalisierten negativen Ladung des Anions **8**.

Der Einschluss von IL-Anionen in die CD-Kavität der neutralen Copolymeren aus NIPAAM und methacryliertem CD führt zu einer neuen Art von Polyelektrolyten, die wir als Pseudopolyanionen bezeichnen. Dieses Ergebnis könnte ein neues Forschungsgebiet im Bereich der Polyelektrolyten eröffnen.

Eine wichtige Anwendung wäre auf dem Gebiet der Hydrogele. Es könnte die Möglichkeit bestehen, das Schrumpf- und Ausdehnungsverhalten von CD-haltigen Netzwerken durch supramolekulare Wechselwirkung der CD-Bausteine mit ILs zu steuern, oder aber das Löslichkeitsverhalten von CD-haltigen Polymeren durch Komplexbildung mit ILs einzustellen.

Experimentelles

Synthese von **5**: Das Monomer **3** (0.174 g, 1.4 mmol, 0.118 mg) wurde zu einer Lösung von NIPAAM (**4**) (0.100 g, 0.07 mmol) in 0.7 mL H₂O gegeben. Die Lösung wurde 15 min mit Argon durchflutet und unter Argon mit 0.03 mmol des Polymerisationsstarters VA-044 (2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid) versetzt. Die Lösung wurde bei geeigneter Temperatur (50 °C) über Nacht gerührt und die Copolymeren durch Filtrieren der heißen Reaktionsmischung isoliert. Die erhaltenen Produkte wurden im Hochvakuum getrocknet.

Angaben zur Charakterisierung und weitere Synthesen sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Eingegangen am 29. Oktober 2007,
veränderte Fassung am 30. November 2007
Online veröffentlicht am 18. März 2008

Stichwörter: Cyclodextrine · Ionische Flüssigkeiten · Ionische Wechselwirkungen · Polymere · Wirt-Gast-Systeme

- [1] a) A. Harada, M. Furue, S. Nozakura, *Macromolecules* **1976**, *9*, 701–704; b) G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 782–817.
- [2] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708–2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599; b) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021; c) P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4018–4022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928–3932.
- [3] S. W. Choi, M. Munteanu, H. Ritter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] a) M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1968**, *2*, 1441–1455; b) O. B. Ptitsyn, A. K. Kron, Y. Y. Eizner, *J. Polym. Sci. Part C* **1968**, *16*, 3509–3517; c) H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163–249.
- [5] H. Ritter, O. Sadowski, E. Tepper, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3279–3281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3171–3173; Brichtigung: H. Ritter, O. Sadowski, E. Tepper, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6099.
- [6] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [7] S. Amajjahe, H. Ritter, *Macromolecules*, DOI: 10.1021/ma702271p.
- [8] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875–1917.
- [9] C. Gao, S. Loporatti, S. Moya, E. Donath, H. Möhwald, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 915–920.