

# Von ionischen Flüssigkeiten zu supramolekularen Polymeren\*\*

Stephen L. Craig\*

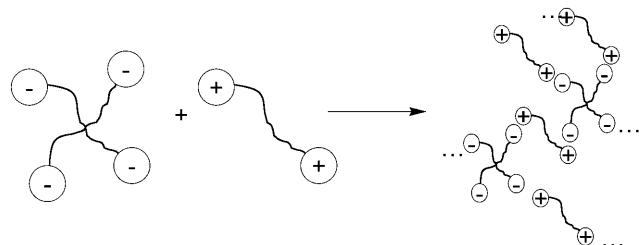
Coulomb-Wechselwirkungen · Ionische Wechselwirkungen · Mechanische Eigenschaften · Polymere · Supramolekulare Chemie

**D**as einfache Design von Polymeren ist weiterhin ein wichtiges Ziel grundlagenorientierter wie angewandter Forschung. Von daher gewinnen neue und verbesserte Verfahren zur Herstellung größerer Mengen dieser Materialien ständig an Bedeutung. Neben den immer leistungsfähigeren und robusteren kovalenten Polymerisationen haben sich supramolekulare Polymerisationen als attraktive und zunehmend praktikablere Alternative für die Herstellung von neuen Materialien entwickelt.<sup>[1,2]</sup>

Zusammen mit Wasserstoffbrückenbindungen,<sup>[3]</sup> Metall-Ligand-Koordination<sup>[4]</sup> und Wirt-Gast-Wechselwirkungen<sup>[5,6]</sup> steuern paarweise ionische Wechselwirkungen ein interessantes Designelement zum molekularen Engineering von supramolekularen Strukturen bei.<sup>[7]</sup> Ionische Wechselwirkungen werden hauptsächlich im Zusammenhang mit Polyelektrolyten (z.B. schichtweiser Aufbau<sup>[8–11]</sup>) und/oder der Phasentrennung von Makromolekülen<sup>[12–18]</sup> genutzt. Zu den Herausforderungen der Einbeziehung ionischer Wechselwirkungen zwischen niedermolekularen Verbindungen beim rationalen Engineering von supramolekularen Strukturen gehören unter anderem a) die vergleichsweise geringe Spezifität der Bindungspartner<sup>[7]</sup> und b) die Isotropie der Coulomb-Potentiale zwischen diskreten Ladungen, die selbst die Gültigkeit der Annahme einer paarweisen 1:1-Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Bindungspartnern in Frage stellt – man denke nur beispielsweise an die Kristallstruktur von Natriumchlorid.

Bedenkt man die Vorgeschichte des Einsatzes von ionischen niedermolekularen Verbindungen im supramolekularen Design und die Physik, die dabei eine Rolle spielt, ist eine kürzlich erschienene Arbeit von Wathier und Grinstaff<sup>[19]</sup> äußerst bemerkenswert. Die Autoren stellten eine ionische Flüssigkeit aus dem Tetraanion Ethylenediamintetraacetat (EDTA<sup>4-</sup>) und einem aus zwei kovalent verbundenen Tetra-

alkylphosphonium-Einheiten bestehenden Dikation her. Unter Bedingungen, unter denen die Coulomb-Wechselwirkungen hauptsächlich von paarweisen Wechselwirkungen zwischen positiven und negativen Gruppen bestimmt werden, würde man erwarten, dass die ionische Flüssigkeit eine Überstruktur annimmt, die als supramolekulares Netzwerk bezeichnet werden kann (Schema 1). Die dynamische Vis-



**Schema 1.** Schematische Darstellung eines supramolekularen ionischen Netzwerks.

kosität der ionischen Flüssigkeit aus Diphosphonium- und EDTA-Einheiten (12 kPa bei 1 Hz) erfüllt diese Erwartungen. Dieser Wert ist höher als derjenige des Diphosphoniumchlorids oder eines Diphosphoniumdicarboxylats (jeweils < 2 kPa), die beide aus Mangel an multivalenten Strukturlementen nicht in der Lage sind, ein ausgedehntes Netzwerk durch paarweise Wechselwirkungen zu bilden. Analoge ionische Flüssigkeiten aus monokationischen Phosphonium-Verbindungen und EDTA oder anderen Anionen haben eine geringere Viskosität als die neue „netzwerkartige“ ionische Flüssigkeit, was ebenfalls die Notwendigkeit einer ausgeprägten Vernetzung unterstreicht.

Derartige Interpretationen sind allerdings spekulativ, da die Struktur-Wirkungs-Beziehungen von ionischen Flüssigkeiten aus mehrfach geladenen Ionen noch unklar sind. Auf diesem Gebiet wird jedoch intensiv geforscht, und es werden derzeit große Fortschritte erzielt. In jüngsten Arbeiten von Armstrong et al.<sup>[20,21]</sup> beispielsweise werden ionenstrukturabhängige Viskositäten von aus Dikationen aufgebauten ionischen Flüssigkeiten in der Größenordnung der von Wathier und Grinstaff genannten Werte beschrieben. Diese Viskositätsunterschiede treten allerdings auf, ohne dass Strukturlemente vorliegen, die aufgrund ihrer Topologie ausgedehnte ionische Netzwerke durch paarweise ionische Wechselwir-

[\*] Prof. S. L. Craig  
Department of Chemistry  
Center for Biologically Inspired Materials and Material Systems  
French Family Science Center, Duke University  
124 Science Drive, Durham, NC 27708-0346 (USA)  
Fax: (+1) 919-660-1605  
E-Mail: stephen.craig@duke.edu

[\*\*] Ich danke dem NSF (CHE-0646670) für die Unterstützung und M. Grinstaff für das im Inhaltsverzeichnis verwendete Bild.

kungen bilden könnten. Daher lässt sich nicht ausschließen, dass weitere Effekte zusätzlich zur Netzwerkbildung zumindest für einen Teil der relativ hohen Viskosität der ionischen Flüssigkeiten aus Diphosphonium- und EDTA-Einheiten ursächlich sind.

Der Weg zu Polymeren über ionische Flüssigkeiten kann aber selbst dann getestet werden, wenn der Mechanismus noch Gegenstand intensiver Untersuchungen ist. Wathier und Grinstaff erkannten, dass die fehlende Spezifität dieser auf Ionen basierenden Methoden eine Möglichkeit zur Verallgemeinerung des Ansatzes bietet.<sup>[7]</sup> So kann eine Vielzahl an Ionen zum Aufbau dieser Materialien in Betracht gezogen werden. Beispielsweise mischten die Autoren das gleiche Diphosphonium-Ion mit einem Porphyrintetracarboxylat. Die Viskosität des so erhaltenen ionischen Materials betrug ca. 10<sup>6</sup> Pas bei 25 °C und war damit fast drei Größenordnungen größer als die Viskosität des mit EDTA gebildeten Netzwerks. Das neue ionische Material ähnelt sogar mehr einem Feststoff als einer Flüssigkeit, wie aus den relativen Werten der experimentell bestimmten Speicher- und Verlustmodule hervorgeht. Die mechanischen Eigenschaften dieser Porphyrinderivate gestatten das Ziehen von Fasern aus der Schmelze und das Gießen von formstabilen Strukturen. Betont werden muss dabei, dass diese Stoffe trotz ihrer feststoffähnlichen Eigenschaften zumindest einen Teil der Eigenschaften der ihnen zugrundeliegenden ionischen Flüssigkeiten beibehalten.<sup>[20]</sup> So sind diese Materialien nicht spröde wie die meisten herkömmlichen Salze; vielmehr wird berichtet, dass sie ähnlich wie Polymere biegsam sind und aufgrund ihrer Härte mechanischen Manipulationen mit Pinzetten standhalten. Weiterhin wird berichtet, dass die Porphyrine ihre Fluoreszeigenschaften in der Faser beibehalten, was diese Verbindungen beispielsweise für die Herstellung von Sensoren interessant macht.

Ionische Wechselwirkungen wurden vielfach genutzt, um Polymere physikalisch und/oder chemisch zu vernetzen: So wurde die calciumvermittelte Vernetzung von Alginaten,<sup>[22]</sup> Halatopolymeren<sup>[23]</sup> und einer Vielzahl an Ionomeren<sup>[24]</sup> bei vielen grundlegenden und praktischen Anwendungen eingesetzt. Die Arbeit von Wathier und Grinstaff deutet darauf hin, dass ionische Netzwerke aus nichtkoordinierenden, insbesondere in ionischen Flüssigkeiten vorhandenen Ionenpaaren interessante und nützliche ergänzende Strategien zur Herstellung von Netzwerkstrukturen bieten. Die Verzweigung multivalenter Ionen würde zur Bildung von Netzwerken führen, während die lose Koordination von „fetten“ Ionen Mobilität gewährte, was zu einfacherer Verarbeitung und Erhöhung der Härte der sich ergebenden Feststoffe beiträgt. Weitere Optimierung könnte so zu einer Reihe von Materialien führen, die die mechanischen Eigenschaften von Ionomeren mit der Homogenität und der für ionische Flüssigkeiten typischen hohen Ladungsdichte vereinen.

Einige interessante Fragen warten noch auf Antwort, z.B.: Wie ausgeprägt ist die Netzwerkbildung? Wie groß sind die Beiträge von Anbindung/Topologie im Vergleich zu Beiträgen von Strukturveränderungen bei den Basis-Ionenpaaren? Inwieweit ist es angebracht, diese Netzwerke im Sinne von paarweisen, allerdings temporären Wechselwirkungen zu betrachten? Die Vielfalt kombinierbarer Ionen bietet die

Möglichkeit, die Eigenschaften zahlreicher Kombinationen zu untersuchen und diese Fragen anhand der erhaltenen Daten zu beantworten. Die beträchtlichen Bemühungen, die der Charakterisierung und dem Verständnis von ionischen Flüssigkeiten, die keine Netzwerke bilden, gewidmet sind, werden ebenfalls hilfreich sein. Es wird ferner von Interesse sein, unter welchen Umständen die Eigenschaften der von ionischen Flüssigkeiten gebildeten Netzwerke, wie die von Wathier und Grinstaff beschriebenen, die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten widerspiegeln, die aus den Basis-Ionenpaaren aufgebaut sind. Derartige Zusammenhänge haben sich in anderen supramolekularen Systemen als äußerst nutzbringend erwiesen,<sup>[25]</sup> allerdings neigen ionische Systeme oft zu Phasentrennungen, weitreichenden Wechselwirkungen und Mehrkörpereffekten, die die Struktur-Wirkungs-Beziehungen erheblich komplizieren können.

Weitere Fragen sind: Wie sind die thermischen Eigenschaften dieser Materialien (z.B. Glas- und Schmelzübergänge) im Vergleich zu denen herkömmlicher Polymere, ionischer Flüssigkeiten und supramolekularer Polymere? Die Beantwortung dieser Fragen hat direkten Bezug zu möglichen Vorteilen bei der Verarbeitung und zur Anwendungsbreite derartiger Materialien. Auch stellt sich die Frage, ob es möglich ist, robuste Materialplattformen zu entwickeln, in die man kleine Mengen unterschiedlicher funktioneller ionischer Komponenten ohne wesentliche Veränderung der Eigenschaften der Plattform einbringen kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die jüngsten Arbeiten von Armstrong et al.<sup>[20,21]</sup> sowie Wathier und Grinstaff<sup>[19]</sup> zeigen, dass das molekulare Design einen wesentlichen Einfluss darauf hat, wie sich ionische Wechselwirkungen auf die Eigenschaften einer Substanz auswirken. Die einfache Herstellung der Startsysteme, die Bandbreite ihrer Eigenschaften sowie das Versprechen von noch größerer Vielfalt hinsichtlich Struktur und Eigenschaften geben Ansporn zu weiteren Untersuchungen der Struktur-Wirkungs-Beziehungen und liefern insgesamt die Gründe für eine verstärkte Einbeziehung von ionischen Wechselwirkungen als programmierbares Motiv in die supramolekulare Synthese.

Online veröffentlicht am 16. Februar 2009

- [1] Neue Bücher zu diesem Thema *Supramolecular polymers*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. Ciferri), CRC, Boca Raton, FL, **2005** und Lit. [2].
- [2] *Molecular Recognition and Polymers: Control of Polymer Structure and Self-Assembly* (Hrsg.: V. Rotello, S. Thayumanavan), Wiley, Hoboken, NJ, **2008**.
- [3] Repräsentative Beispiele für wasserstoffbrückengebundene supramolekulare Polymere: a) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsved, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, 278, 1601; b) P. S. Corbin, S. C. Zimmerman in *Supramolecular Polymers*, 2. Aufl. (Hrsg.: A. Ciferri), CRC, Boca Raton, FL, **2005**, S. 153; c) F. H. Beijer, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 79–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 75; d) F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6761; e) S. Boileau, L. Bouteiller, F. Laupretre, F. Lortie, *New J. Chem.* **2000**, 24, 845; f) P. S. Corbin, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem.*

- Soc. **1998**, *120*, 9710; g) F. Ilhan, M. Gray, V. M. Rotello, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2597; h) T. B. Norsten, E. Jeoung, R. J. Thibault, V. M. Rotello, *Langmuir* **2003**, *19*, 7089; i) S. Sivakova, D. A. Bohnsack, M. E. Mackay, P. Suwanmala, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18202; j) S. Sivakova, S. J. Rowan, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 9; k) S. C. Zimmerman, F. W. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, *271*, 1095; l) H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 961; m) S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 119; n) M. R. Ghadiri, J. R. Granga, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, *366*, 324; o) K. Yamauchi, J. R. Litzotte, T. E. Long, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8745.
- [4] Repräsentative Beispiele für eine Metall-Ligand-Koordination in supramolekularen Polymeren: a) J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma, *Chem. Commun.* **2003**, 1494; b) C. S. A. Fraser, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **2001**, 1310; c) X. F. Wu, C. L. Fraser, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4053; d) M. Al-Hussein, W. H. de Jeu, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2832; e) H. Hofmeier, R. Hoogenboom, M. E. L. Wouters, U. S. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2913; f) J. R. Carlise, M. Weck, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2973; g) D. Knapton, P. K. Iyer, S. J. Rowan, C. Weder, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4069; h) J. B. Beck, J. M. Ineman, S. J. Rowan, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5060; i) K. J. Calzia, G. N. Tew, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6090; j) T. Vermonden, J. van der Gucht, P. de Waard, A. T. M. Marcelis, N. A. M. Besseling, E. J. R. Sudholter, G. J. Fleer, M. A. Cohen-Stuart, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7035; k) W. C. Yount, D. M. Loveless, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14488.
- [5] Repräsentative Beispiele für supramolekulare Polymere auf der Grundlage von Clathraten: a) R. K. Castellano, R. Clark, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 12418; b) R. K. Castellano, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 7132.
- [6] Repräsentative Beispiele für supramolekulare Polymere auf der Grundlage von Einschlusskomplexen: a) C. G. Gong, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2331; b) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, *364*, 516; c) S. Kamitori, O. Matsuzaka, S. Kondo, S. Murakoa, K. Okuyama, K. Noguchi, M. Okada, A. Harada, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1500; d) S. Kelch, W. R. Caseri, R. A. Shelden, U. W. Suter, G. Wenz, B. Keller, *Langmuir* **2000**, *16*, 5311; e) T. Ooya, M. Eguchi, N. Yui, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13016.
- [7] C. F. J. Faul, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 673.
- [8] G. Decher, J. D. Hong in *3rd European Conf. on Organized Organic Thin Films (Ecof 90)*, Mainz, Deutschland, **1990**, S. 321.
- [9] G. Decher, J. D. Hong in *90th General Assembly of the Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, Bochum, Deutschland, **1991**, S. 1430.
- [10] G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt in *5th International Conf. on Langmuir-Blodgett Films*, Paris, Frankreich, **1991**, S. 831.
- [11] R. K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 569.
- [12] O. Ikkala, G. ten Brinke, *Science* **2002**, *295*, 2407.
- [13] S. Hanski, N. Houbenov, J. Ruokolainen, D. Chondronicola, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, O. Ikkala, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3379.
- [14] O. Ikkala, G. ten Brinke, *Chem. Commun.* **2004**, 2131.
- [15] O. Kulikovska, L. Kulikovsky, L. M. Goldenberg, J. Stumpe in *Conference on Organic Optoelectronics and Photonics III* (Hrsg.: P. L. M. M. E. A. Heremans), Spie-Int. Soc. Optical Engineering, Strasbourg, Frankreich, **2008**, S. I9990.
- [16] G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, *Hydrogen Bonded Polymers*, Vol. 207, Springer, Berlin, **2007**, S. 113.
- [17] S. Valkama, H. Kosonen, J. Ruokolainen, T. Haatainen, M. Torkkeli, R. Serimaa, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 872.
- [18] S. Valkama, O. Lehtonen, K. Lappalainen, H. Kosonen, P. Castro, T. Repo, M. Torkkeli, R. Serimaa, G. ten Brinke, M. Leskela, O. Ikkala, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 556.
- [19] M. Wathier, M. W. Grinstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9648.
- [20] T. Payagala, J. Huang, Z. S. Breitbach, P. S. Sharma, D. W. Armstrong, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5848.
- [21] P. S. Sharma, T. Payagala, E. Wanigasekara, A. B. Wijeratne, J. Huang, D. W. Armstrong, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4182.
- [22] C. B. M. Kierstan, *Biotechnol. Bioeng.* **1977**, *19*, 387.
- [23] G. Broze, R. Jerome, P. Teyssie, C. Marco, *Macromolecules* **1983**, *16*, 177.
- [24] A. Eisenberg, J.-S. Kim, *Introduction to Ionomers*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1998**.
- [25] M. J. Serpe, S. L. Craig, *Langmuir* **2007**, *23*, 1626.