

Eine genügt: Beeinflussung von Polymereigenschaften mittels einer einzelnen Chromophoreinheit**

Patrick Theato*

Azobenzol · Untere kritische Lösungstemperatur ·
Photospaltbare Gruppen · Photoisomerisierung ·
Polymere

Polymerdesign umfasst üblicherweise den Einbau mehrerer funktioneller Einheiten in eine Polymerkette, wodurch letztlich dessen Eigenschaften eingestellt werden. Durch Kombination verschiedener funktioneller Einheiten lässt sich eine Vielzahl von Polymereigenschaften abstimmen. Die klassische Polymerchemie lehrt uns, dass eine einzelne funktionelle Gruppe – insbesondere die Endgruppe einer Polymerkette – nicht zu den Polymereigenschaften beiträgt, was in den meisten Fällen tatsächlich auch stimmt. Die Natur belehrt uns jedoch eines besseren: Die Photoisomerisierung eines einzelnen Retinalmoleküls innerhalb eines großen polymeren Komplexes namens Rhodopsin ist der Mechanismus für das hoch empfindliche Okularsystem der Photorezeptoren von Wirbeltieren. Die Umwandlung des 11-*cis*-Isomers in das all-*trans*-Isomer führt zu einer Veränderung der übergeordneten Struktur der Rhodopsineinheit.^[1]

Licht wird in den Polymerwissenschaften seit langem genutzt und hat bereits zu zahlreichen Anwendungen geführt, welche von Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften über optische Datenspeicherung, organische Leuchtdioden und Photovoltaik bis hin zur Lithographie reichen.^[2] Ausgehend von der Idee der Stimulation eines einzelnen Chromophors innerhalb einer Polymerkette, unter Verstärkung des Chromophoreffekts über die Kette hinweg, bildeten sich in letzter Zeit neue, interessante Forschungsgebiete der Polymerwissenschaften heraus. Zum Erzielen ei-

ner entsprechend hohen synthetischen Genauigkeit muss man nicht nur die passende Chromophoreinheit auswählen, die reversible oder irreversible Veränderungen zeigt, sondern auch Syntheserouten finden, die das Anbringen eines einzelnen Farbstoffmoleküls an eine Polymerkette ermöglichen. In diesem Highlight sollen aktuelle Beispiele vorgestellt werden, in denen Polymereigenschaften in Substanz oder in Lösung mithilfe eines einzelnen Chromophors beeinflusst werden; auch neu aufkommende Anwendungen dieses Konzepts sollen angesprochen werden.

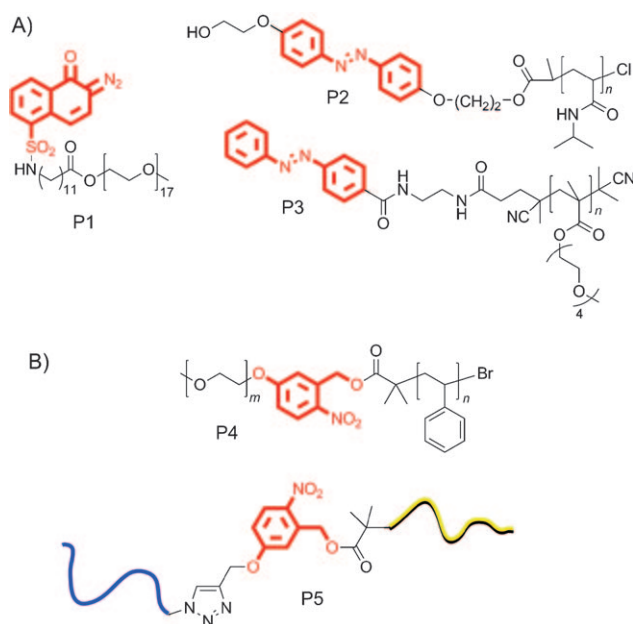
Die Entwicklung von Techniken zur kontrollierten (insbesondere radikalischen) Polymerisation hat es in letzter Zeit ermöglicht, eine einzelne Chromophoreinheit an einer definierten Position einer Polymerkette einzuführen. Wie Evans et al. zeigten, lässt sich durch den Einbau eines einzelnen photochromen Farbstoffs in eine einzelne Polymerkette die Photochromie des Farbstoffs aufrechterhalten und die lokale Umgebung jedes individuellen Farbstoffmoleküls steuern. Die Autoren synthetisierten mittig und endständig funktionalisierte 2,2-Diaryl-2H-naphtho[1,2-*b*]pyran-Poly(*n*-butylacrylat)-Konjugate durch radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) und demonstrierten, dass die Platzierung des photochromen Naphthopyranfarbstoffs in der Mitte von Poly(*n*-butylacrylat)-Ketten mit niedriger Glasübergangstemperatur zu schnellerer sekundärer Entfärbung als bei einer Platzierung am Ende führt.^[3]

Die Möglichkeit, ein Polymer auf externe Stimuli reagieren zu lassen, fasziniert die Polymerwissenschaftler.^[4] Von besonderem Interesse sind reversible morphologische Veränderungen von Nanostrukturen in Lösung.^[5] Ein derartiges Verhalten wird oft durch pH- und Temperaturänderungen oder durch Licht ausgelöst. Hier stellt sich nun die Frage: Genügt eine einzelne Chromophoreinheit, um dieses responsive Verhalten zu beeinflussen? Kürzlich wurde gezeigt, dass der Einbau einer einzelnen derartigen Einheit ausreichende Veränderungen der Polymereigenschaften induzieren kann. Richtungsweisende Arbeiten zu lichtinduzierten Strukturänderungen in Lösung stammen von Fréchet et al., die ein funktionelles Amphiphil synthetisierten, das aus einem Poly(ethylenglycol)-Lipid-Konjugat und einer einzelnen 2-Di-azo-1,2-naphthochinon(DNQ)-Einheit am Ende des hydrophoben Schwanzes bestand (P1 in Schema 1).^[6] DNQ ist eine häufig verwendete Chromophoreinheit, da seine lichtinduzierte Wolff-Umlagerung zu einer drastischen Veränderung

[*] Dr. P. Theato^[+]
Institut für Organische Chemie
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
und
WCU program of C₂E₂
School of Chemical and Biological Engineering
College of Engineering, Seoul National University (SNU)
Seoul (Korea)
Fax: (+44) 114-222-5943
E-Mail: p.theato@sheffield.ac.uk
Homepage: <http://www.theato.net>

[+] Derzeitige Anschrift:
Department of Materials Science and Engineering
University of Sheffield, Sir Robert Hadfield Building
Mappin Street, Sheffield, S1 3JD (Großbritannien)

[**] Ich danke für finanzielle Unterstützung durch die DFG (TH 1104/4-1) und das WCU-Programm der NRF of Korea (R31-10013).



Schema 1. a) Polymerstrukturen mit einem Farbstoff zur Steuerung der Lösungseigenschaften. b) Blockcopolymerstrukturen mit einer photospaltbaren *o*-Nitrobenzylester-Verknüpfungsstelle.

der Löslichkeit führt. Dementsprechend intensiv wird es für industrielle Photolacke eingesetzt.^[7] Interessanterweise lässt sich diese Wolff-Umlagerung nicht nur durch UV-Bestrahlung auslösen, sondern auch durch Zwei-Photonen-Absorption.^[8] Unbestrahlt bildet das funktionelle Amphiphil Micellen in Lösung. Unter Bestrahlung mit UV-Licht bei 350 nm oder mit einem gepulsten Laser bei 795 nm (zur Induktion einer Zwei-Photonen-Absorption) führt hingegen eine Veränderung in den amphiphilen Eigenschaften des Moleküls zur Zerstörung der Micellen.

Eine andere Klasse stimuliempfindlicher Polymere sind temperaturresponsive Polymere, die bei Erhitzen oder Abkühlen einen Phasenübergang durchlaufen. Ein Beispiel hierfür ist Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM), das in Wasser eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST) von 32 °C aufweist.^[9] Die Löslichkeit von Polymeren in Wasser hängt von zwei einander entgegenwirkenden Faktoren ab: 1) von Wasserstoffbrücken zwischen H₂O-Molekülen und polaren Gruppen des Polymers sowie 2) vom hydrophoben Effekt als Resultat einer besseren Reorganisation von H₂O-Molekülen um unpolare Gruppen des Polymers herum; diese Effekte führen zu einer negativen Enthalpieänderung, der eine negative Entropieänderung entgegenwirkt. Aus diesem Grund können marginale Veränderungen (besonders bezüglich unpolarer Gruppen) in der Polymerkette eine starke Wirkung bei Temperaturen in der Nähe der LCST haben, da diese Phasentrennung hauptsächlich entropiegetrieben ist.^[9] Folgerichtig hat die Kombination von Licht und Temperatur als Stimuli zur Auslösung lokaler Polaritätsänderungen große Beachtung gefunden. Es wurde bereits über einige Beispiele für den Einbau von Chromophoreinheiten in Polymere und das Potenzial von Licht als Stimulus berichtet.^[10]

Weniger umfassend wurde die Fähigkeit eines Lichtstimulus untersucht, Morphologieänderungen in der Nano-

struktur eines temperaturresponsiven Polymers zu bewirken, das eine einzelne Chromophoreinheit enthält. Akiyama und Tamaoki verwendeten ein Azobenzolderivat mit 2-Chlorpropionylsubstituent als Initiator für die ATRP von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM).^[11] Sie synthetisierten eine Serie von PNIPAM-Polymeren mit einem Polymerisationsgrad (DP) zwischen 14 und 93 ($M_w/M_n < 1.1$), die alle eine einzelne Azobenzoleinheit am α -Kettenende trugen (P2 in Schema 1). Polymere mit einem kleineren DP (d.h. größeren Azobenzolgehalt) hatten einen niedrigeren Trübungspunkt mit dem *trans*-Isomer von Azobenzol im Vergleich zu unmodifiziertem PNIPAM. Bei einer UV-Bestrahlung zur Erzeugung des *cis*-Isomers hatte der Azobenzolgehalt jedoch keine signifikanten Auswirkungen auf den Trübungspunkt. Daraus wurde geschlossen, dass das *cis*-Isomer ähnlich hydrophil wie die NIPAM-Einheit ist. Beeindruckende Verschiebungen des Trübungspunkts um bis zu 12 °C bei Bestrahlung waren mit einer einzigen Azobenzoleinheit pro Polymerkette möglich. Ähnlich demonstrierten Jochum et al., dass temperaturresponsives Poly(oligo(ethylenglycol)methylethermethacrylat) (POEGMA) mit DP von 14 und 29 und einer einzelnen Azobenzolendgruppe (P3 in Schema 1) einen reversiblen licht- und temperaturgesteuerten Phasenübergang in Wasser eingeht.^[12] Wegen der höheren Polarität von *cis*-Azobenzol wurden nach UV-Bestrahlung der wässrigen Polymerlösungen höhere Werte für die Trübungspunkte gemessen.

Ein weiteres neues Gebiet neben der Verwendung einzelner Chromophoren zur Abstimmung der Lösungseigenschaften von Polymeren sind Anwendungen in Substanz. In letzter Zeit wurden Blockcopolymere dazu verwendet, nanoporöse dünne Filme für die Nanostrukturierung, Trennmembranen und Sensoren herzustellen. Entscheidend für die Herstellung nanoporöser dünner Filme ist die selektive Entfernung einer der Blockdomänen – üblicherweise der Minoritätskomponente in einer zylindrischen Morphologie – unter milden Bedingungen. Untersucht wurde die Zersetzung unter harschen Bedingungen, z. B. bei tiefer UV-Bestrahlung eines Poly(methylmethacrylat)(PMMA)-Blocks oder Verwendung einer säureempfindlichen Verknüpfungsstelle. Kang und Moon verwendeten photospaltbare *ortho*-Nitrobenzyl-(ONB)-Linker in einem Polystyrol-*block*-Polyethylenoxid-(PS-*b*-PEO)-Diblockcopolymer (P4 in Schema 1).^[13] Die Spaltung unter UV-Bestrahlung (350 nm, 6 h) gelang nicht nur in Lösung, sondern auch in dünnen Filmen mit einer Morphologie in Form vertikal ausgerichteter Zylinder. Einfaches Waschen mit Methanol/Wasser ergab einen nanoporösen PS-Film (Abbildung 1).

Fustin et al. erweiterten die Synthesestrategie auf eine Serie von Blockcopolymeren mit einer einzelnen photospaltbaren ONB-Verknüpfungsstelle.^[14] Unter Verwendung eines ATRP-Initiators, der die spaltbare ONB-Verknüpfungsstelle und eine Alkylgruppe für eine simultane Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition enthielt, synthetisierten sie eine Serie von Diblockcopolymeren (P5 in Schema 1), z. B. PEO-*b*-PS, PEO-*b*-PtBA (tBA = *tert*-Butylacrylat) und PS-*b*-PMMA, mit unterschiedlichen Blocklängen bei gleichzeitig engen Polydispersitäten ($M_w/M_n < 1.2$). Die Photospaltung eines Diblockcopolymeren durch UV-Licht ($\lambda = 300$ nm) war im Fall von PEO-*b*-PS in Lösung nach

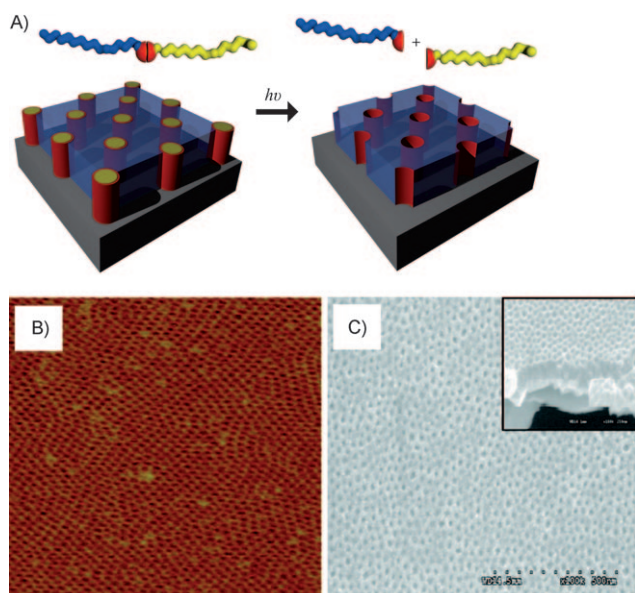


Abbildung 1. a) Verwendung photoschaltbarer Blockcopolymere als Template für die Bildung nanoporöser dünner Filme. b) Rasterkraftmikroskopiebild eines durch Behandlung mit Lösungsmitteldampf orientierten dünnen Films von PS-*b*-PEO mit ONB-Verknüpfungsstelle.^[13] c) Rasterelektronenmikroskopiebild des nanoporösen PS-Films nach Photospaltung und Waschen mit einem Lösungsmittel zur selektiven Entfernung von PEO-Domänen.^[13]

15 min vollständig, wie durch Größenausschlusschromatographie nachgewiesen wurde.

Nojima et al. verwendeten ein photoschaltbares Diblockcopolymer, um die Kristallisation und Kristallorientierung von Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) in eingeschränkter Geometrie zu untersuchen.^[15] Sie synthetisierten ein PCL-*b*-PS-Blockcopolymer mit einer photoschaltbaren ONB-Verknüpfungsstelle und nutzten Scherkräfte, um die Vorzugsorientierung von PCL-Nanozylindern einzustellen. Die PCL-Kristallorientierung wurde anschließend in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur (T_c) für die unbestrahlte und die bestrahlte Probe (d.h. für das intakte bzw. photogespaltene Diblockcopolymer) untersucht. Es zeigte sich, dass die Orientierung der Nanozylinder in PCL/PS bei der Bestrahlung vollständig erhalten blieb. Außerdem war die *b*-Achse der Elementarzelle von PCL-Kristallen für beide Proben bevorzugt parallel zur langen Achse der Nanozylinder orientiert. Bemerkenswerterweise nahm die Kristallorientierung mit steigender Kristallisationstemperatur nur für die photogespaltene Probe zu, d.h. für ungebundene PCL-Ketten (Abbildung 2).

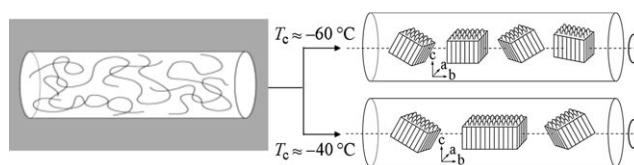


Abbildung 2. Unterschied in der Kristallorientierung der Nanozylinder zwischen PCL-Homopolymeren, die bei -60 und -40 °C kristallisiert wurden.^[15]

Neue Arbeiten haben gezeigt, dass die Verwendung geeigneter einzelner Chromophore in gezielt entworfenen Polymeren genügen kann, um die Polymereigenschaften durch Bestrahlung einzustellen. Allerdings sind noch Untersuchungen nötig, um weitere Anwendungsmöglichkeiten aufzudecken und um die Ansprechzeit der polymeren Systeme zu verbessern. Bestrahlungszeiten, die in den meisten Fällen Stunden betragen, sind weit von den Wunschvorstellungen entfernt. Die Natur hat uns gezeigt, dass es besser geht!

Eingegangen am 8. Februar 2011

Online veröffentlicht am 25. Mai 2011

- [1] K. Palczewski, T. Kumasaka, T. Hori, C. A. Behnke, H. Moto-shima, B. A. Fox, I. Le Trong, D. C. Teller, T. Okada, R. E. Stenkamp, M. Yamamoto, M. Miyano, *Science* **2000**, 289, 739–745.
- [2] N. S. Allen, *Handbook of Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials*, Wiley, New York, **2010**.
- [3] N. Malic, J. A. Campbell, R. A. Evans, *Macromolecules* **2008**, 41, 1206–1214.
- [4] M. A. Cohen Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 101–113.
- [5] A. O. Moughton, J. P. Patterson, R. K. O'Reilly, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 355–357.
- [6] A. P. Goodwin, J. L. Mynar, Y. Ma, G. R. Fleming, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9952–9953.
- [7] W. Kirmse, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2193–2256.
- [8] N. K. Urdabayev, V. V. Popik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4058–4059.
- [9] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163–249.
- [10] J.-M. Schumers, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 1588–1607.
- [11] H. Akiyama, N. Tamaoki, *Macromolecules* **2007**, 40, 5129–5132.
- [12] F. D. Jochum, L. zur Borg, P. J. Roth, P. Theato, *Macromolecules* **2009**, 42, 7854–7862.
- [13] M. Kang, B. Moon, *Macromolecules* **2009**, 42, 455–458.
- [14] J.-M. Schumers, J.-F. Gohy, C.-A. Fustin, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 161–163.
- [15] S. Nojima, Y. Ohguma, K.-I. Kadana, T. Ishizone, Y. Iwasaki, K. Yamaguchi, *Macromolecules* **2010**, 43, 3916–3923.