

# Druck erweckt Polymere zum Leben\*\*

Johnathan N. Brantley, Kelly M. Wiggins und Christopher W. Bielawski\*

Katalysatoren · Mechanochemie · Polymere ·

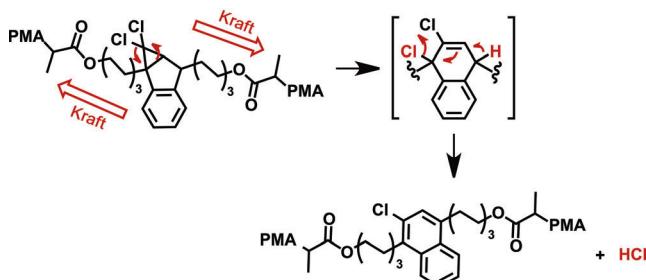
Selbstheilende Materialien · Sensoren

Das Gebiet der Polymermechanochemie,<sup>[1,2]</sup> in welchem makroskopische Kräfte innerhalb einer Polymermatrix in chemische Transformationen umgewandelt werden, erfährt einen erneuten Aufschwung. Ungewöhnliche oder anderweitig kinetisch schwer realisierbare chemische Reaktionen sind nun möglich, indem mechanisch labile, als Mechanophore bezeichnete Funktionalitäten<sup>[1]</sup> in Polymere eingebettet und anschließend exogenen Kräften ausgesetzt werden.<sup>[3–5]</sup> Allerdings richten sich die Anstrengungen auf diesem Forschungsgebiet nun darauf, Kräfte als ein Mittel zu nutzen, um reaktive chemische Spezies zu erzeugen. Besonders von Interesse sind Polymere, die unter Einwirkung einer mechanischen Kraft Säuren oder Redoxreagentien freigeben, weil derartige Materialien bei Anwendungen von Nutzen sein könnten, die von selbstheilenden Systemen, welche durch säurekatalysierte Vernetzungsreaktionen wiederhergestellt werden, bis zu mechanisch angetriebenen Synthesen reichen.

Die Erzeugung nützlicher niedermolekularer Reagenzien ausgehend von mechanisch aktivierte Polymeren steckt noch in den Kinderschuhen, und die veröffentlichten Methoden zur Erreichung dieses Ziels erfordern oft einen thermischen oder chemischen Behandlungsschritt.<sup>[6,7]</sup> Die Entwicklung von Materialien, die ausschließlich unter mechanischer Krafteinwirkung wohldefinierte chemische Einheiten absondern, erwies sich als eine erheblich größere Herausforderung. Moore und Mitarbeiter<sup>[8]</sup> haben in einem grundlegenden Beitrag gezeigt, dass Distickstoff durch Ultraschall aus einer Diazoeinheit ausgetrieben werden kann, die zentral in einer Polyethylenglykolkette angeordnet ist. Auch wenn sich der chemisch inerte Distickstoff nicht für Folgereaktionen eignete, schaffte dieses Beispiel die Basis für zwei neuere

Veröffentlichungen der Gruppen um Moore und Grzybowski, die in schöner Weise zeigten, wie reaktive chemische Reagenzien aus mechanisch responsiven Materialien erzeugt werden können.

Die Arbeitsgruppe von Moore konzentrierte sich auf die Erzeugung von Brønsted-Säuren durch die Komprimierung von geeignet funktionalisierten Polymeren.<sup>[9]</sup> Die Entwicklung mechanisch responsiver Materialien stützte sich auf vorhergehende Untersuchungen von Craig et al., die nachgewiesen hatten, dass Polymere mit mehreren *gem*-Dihalogencyclopropan(gDHC)-Einheiten mechanisch vermittelte elektrocyclische Umlagerungen unter Freisetzung von Dihalogenalkenen eingehen können.<sup>[7]</sup> Die nachfolgende thermische Behandlung (165°C) der olefinischen Produkte hatte eine Extrusion von Mineralsäuren (z.B. HCl) zur Folge. Um die für die Eliminierungsreaktion erforderliche Temperatur herabzusetzen, sahen Moore et al. ein Inden-basiertes Analogon vor, welches die Umlagerung der gDHC-Gruppen sowie die Eliminierung von HCl durch eine Aromatisierung begünstigen sollte (Schema 1).



**Schema 1.** Kraftinduzierte Ringöffnung eines Inden-basierten gDHC-Mechanophors (links) mit anschließender HCl-Eliminierung und Aromatisierung. Die mutmaßliche, durch Ringöffnung gebildete Zwischenstufe ist in Klammern gezeigt. PMA = Poly(methylacrylat).

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde ein Polymernetzwerk hergestellt, das aus Methylacrylat und einem Bis(acrylat)-funktionalisierten vernetzenden Mechanophor besteht. Wie eine Analyse mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) zeigte, wies die gewünschte Ringöffnungs-Eliminierungsreaktion einen exothermen Übergang bei etwa 70°C auf. Eine Integration der erhaltenen Kurve ermöglichte eine Quantifizierung der verbleibenden gDHC-Einheiten innerhalb des komprimierten Materials. Weitere Versuche ergaben, dass erhöhte Drücke zunehmend geringere Über-

[\*] J. N. Brantley, K. M. Wiggins, Prof. C. W. Bielawski

University of Texas at Austin

Department of Chemistry and Biochemistry

1 University Station, A1590, Austin, TX 78712 (USA)

und

the World Class University (WCU) Program of Chemical Convergence for Energy & Environment (C<sub>2</sub>E<sub>2</sub>)

Seoul National University, Seoul 151-742 (Korea)

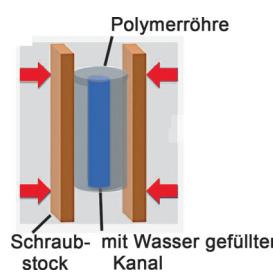
E-Mail: bielawski@cm.utexas.edu

[\*\*] Diese Material basiert auf Arbeiten, die teilweise durch das U.S. Army Research Office, Bewilligungsnummern W911NF-07-1-0409 und W911NF-09-1-0446 gefördert wurden. Weiterhin danken wir der Robert A. Welch Foundation (F-0046) und dem WCU program (R31-10013), unter der Verwaltung der NRF von Korea und finanziert durch das Ministry of Education, Science, and Technology. J.N.B. dankt der NSF für ein Postdoktoranden-Stipendium.

gangsintensitäten zur Folge hatten (vgl. 10% gDHC-Aktivierung berechnet für 88 MPa, dagegen 20% Aktivierung beobachtet bei 352 MPa). Wichtig war zudem, dass eine monotone Beziehung zwischen der gDHC-Aktivierung und dem angewendeten Druck gefunden wurde, was darauf hindeutet, dass die Reaktion mechanisch unterstützt ist. (Eine solche Beziehung wäre für einen thermischen Vorgang nicht zu erwarten.) Weitere Belege für eine mechanochemische Reaktion stammen aus einer Reihe von Kontrollexperimenten. Zum Beispiel erfuhr ein Material, in welchem der Inden-basierte Mechanophor nicht kovalent an die Polymermatrix gebunden war, unter Kompression nur eine minimale Aktivierung (ca. 6%).

Zahlreiche Analysemethoden dienten zum Nachweis, dass nach Kompression dieses vernetzten Materials eine azide Spezies entstanden war. Der pH-Wert der komprimierten Materialien wurde mit Methylrot-Indikatorlösungen verfolgt und die Säurekonzentration in Acetonitril-Suspensionen der aktivierte Polymere unmittelbar gemessen. Die Mechanophor-vernetzten Materialien wurden nach Kompression bedeutend saurer, wie es ein Farbwechsel der Methylrot-Lösung und eine Senkung des gemessenen pH-Werts belegen ( $\text{pH } 5.50 \rightarrow 3.17$ ). Zum Vergleich war eine geringfügige Säureproduktion zu beobachten, wenn nichtkomprimierte Materialien oder komprimierte Materialien, in denen die Inden-Einheiten nicht kovalent an die Polymermatrix gebunden waren, untersucht wurden. Zudem war die Messung von Raman-Schwingungen für aromatische C=C-Bindungen im Einklang mit den vermuteten Anthracenyl-Produkten und unterstützte darüber hinaus die vorgeschlagene mechanochemische Reaktion.

Protische Säuren sind allerdings nicht die einzigen reaktiven Verbindungen, die auf mechanische Weise aus Polymermaterialien erzeugt werden können. Grzybowski et al. konzipierten<sup>[10]</sup> ein Zweiphasensystem, in dem mechanisch erzeugte Radikale innerhalb von Polymeren Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) an einer Polymer-Wasser-Grenzfläche hervorbringen sollten (Schema 2). Um zunächst die mechanische Erzeugung von Radikalen zu prüfen, wurde eine Reihe von Polymerröhren bestehend aus Tygon, Poly(dimethylsiloxan) und Poly(vinylchlorid) in einem Schraubstock zusammengedrückt. Eine Analyse der komprimierten Materialien mithilfe von Elektronenspinresonanz-Spektroskopie bestätigte die Anwesenheit von Radikalen. Dieses Ergebnis stützt sich zudem auf die beobachtete Entfärbung von 2,2-Diphenyl-1-

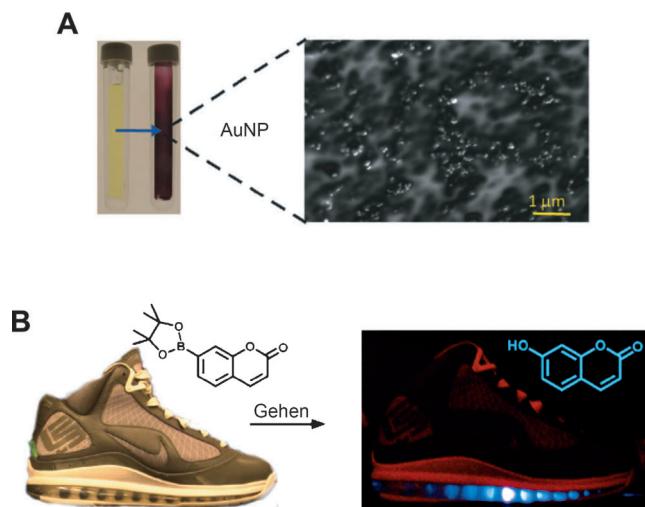


**Schema 2.** Polymerröhrchen im Schraubstock. Die Kompression des Rohrs erzeugt Radikale, die an der Wasser-Polymer-Grenzfläche reagieren und  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden. Rote Pfeile zeigen die Richtung der angewendeten Kräfte (nach Lit. [10]).

picyrylhydrazyl (DPPH) in Acetonitril-Lösungen, welche den komprimierten Röhren ausgesetzt waren. Demgegenüber waren an nichtkomprimierten Röhren weder die den radikalischen Spezies zugehörigen Resonanzen noch eine DPPH-Entfärbung festzustellen.

Als nächstes wiesen eine Vielzahl anderer spektroskopischer und chemischer Verfahren darauf hin, dass die mechanisch erzeugten Radikale unter Zweiphasenbedingungen tatsächlich  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden können, sobald die genannten Röhren mit Wasser gefüllt und dann komprimiert wurden. Die Analyse eines Wasseraliquots, das den komprimierten Systemen entnommen wurde, zeigte beispielsweise charakteristische Peroxid-Signale bei  $\delta = 10.1 \text{ ppm}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) und  $\lambda_{\max} = 210\text{--}300 \text{ nm}$  ( $^1\text{H NMR}$ - bzw. UV/Vis-Spektroskopie). Eine cyclovoltammetrische Messung lieferte außerdem eine Reduktionswelle bei  $-0.4 \text{ V}$  (gegen  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$ ), die mit dem  $E_{1/2}$  von  $\text{H}_2\text{O}_2$  vereinbar ist; ebenso ergab das Aliquot einen positiven Fenton-Test (mit Xylenorange als Indikator). Unter der Annahme, dass alle mechanisch erzeugten Radikale letztlich  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden, errechnete sich für die Radikalerzeugung durch Kompression der Polymerröhren eine Energieeffizienz von bis zu 30%.

Grzybowski et al. zeigten ferner, dass komprimierte Materialien über die Erzeugung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinaus weitere nützliche Reaktionen ermöglichen können. Das Zusammendrücken von Röhren, die mit wässrigen  $\text{Au}^{III}$ -Salzlösungen gefüllt waren, hatte beispielsweise eine Abscheidung von  $\text{Au}^0$ -Nanopartikeln auf der Polymeroberfläche zur Folge, die durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und andere Verfahren sichtbar gemacht wurden (Abbildung 1 A). Die mechanisch erzeugten Peroxide konnten in UV/Vis-spektroskopischen Tests außerdem wasserlösliche organische Farbstoffe entfärben (z.B. Methylenblau und Neutralrot). Ein besonderes Ex-



**Abbildung 1.** A)  $\text{Au}^{III}$ -Salze (gelbe Lösung) wurden an einer Polymer-Grenzfläche mithilfe von mechanisch erzeugtem Wasserstoffperoxid zu  $\text{Au}^0$ -Nanopartikeln reduziert ( $\text{AuNP}$ , violette Lösung). Ein SEM-Bild der Nanopartikel ist rechts gezeigt. B) Die Oxidation eines substituierten Cumarins zu fluoreszierendem Umbelliferon war zu beobachten, wenn eine Versuchsperson in Schuhen ging, die mit dem substituierten Cumarin imprägniert waren (Wiedergabe mit Erlaubnis nach Lit. [10]).

periment veranschaulichte die oxidative Spaltung von Boronsäureestern durch mechanisch erzeugte Peroxide. Das Gehen in einem Schuh, in dessen Sohle eine wässrige Lösung eines Boronsäureesterderivats von Umbelliferon (das keine sichtbare Fluoreszenz aufwies) injiziert worden war, führte zur Bildung des ursprünglichen Fluorophors (Abbildung 1B). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass mechanisch erzeugte Radikale in Polymermaterialien unter Beanspruchung möglicherweise zur Entstehung mechanischer Defekte beitragen könnten, z.B. indem sie chemische Abbaureaktionen induzieren.

Während Moore und Grzybowski in großartiger Weise zeigen konnten, wie mit Einfallsreichtum auf dem Gebiet der Mechanochemie ein Zugang zu nützlichen reaktiven Spezies für viele Anwendungen eröffnet werden kann (z.B. Sensorik, selbstheilende Materialien, chemische Synthese), bestehen nach wie vor noch Verbesserungsmöglichkeiten. Beispielsweise unterliegen die veröffentlichten, von Inden abgeleiteten Materialien einer thermischen Aktivierung bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 50 °C), was ihre Verarbeitbarkeit einschränken könnte. Darüber hinaus könnten die zur Freisetzung von HCl erforderlichen hohen Drücke (mehr als 80 MPa) den Anwendungsbereich dieser Materialien auf extreme Bedingungen beschränken. Höhere Umsätze (oder die Entwicklung von autokatalytischen Zyklen) sind außerdem für den umfassenden Einsatz der Polymermechanochemie in der chemischen Synthese notwendig. Trotzdem sind wir zufrieden, dass diese Veröffentlichungen die Entwicklung weiterer mechanisch responsiver Materialien anregen werden, welche reaktive niedermolekulare Spezies, wie Basen,

biologisch aktive Reagentien usw., erzeugen oder sogar synthetisch nützliche Transformationen unterstützen, die typischerweise giftige Metallhydride als Radikalvorstufe voraussetzen (z.B. die Barton-McCombie-Reaktion).

Eingegangen am 15. Dezember 2012  
Online veröffentlicht am 25. Februar 2013

- 
- [1] J. N. Brantley, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 2–12.
  - [2] M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755–5798.
  - [3] C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry, S. R. Wilson, *Nature* **2007**, *446*, 423–427.
  - [4] J. M. Lenhardt, M. T. Ong, R. Choe, C. R. Evenhuis, T. J. Martinez, S. L. Craig, *Science* **2010**, *329*, 1057–1060.
  - [5] J. N. Brantley, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, *Science* **2011**, *333*, 1606–1609.
  - [6] K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1672–1675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1640–1643.
  - [7] J. M. Lenhardt, A. L. Black, B. A. Beiermann, B. D. Steinberg, F. Rahman, T. Samborski, J. Elsakr, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. L. Craig, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8454–8459.
  - [8] K. L. Berkowski, S. L. Potisek, C. R. Hickenboth, J. S. Moore, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8975–8978.
  - [9] C. E. Diesendruck, B. D. Steinberg, N. Sugai, M. N. Silberstein, N. R. Sottos, S. R. White, P. V. Braun, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12446–12449.
  - [10] H. T. Baytekin, B. Baytekin, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3656–3660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3596–3600.