

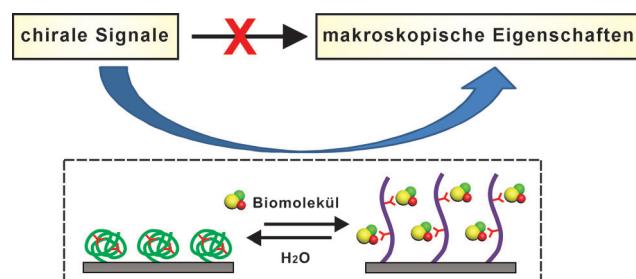
Schaltbare Oberflächen: chiralitätsinduzierte Änderung der Benetzbarkheit und des Masettransfers**

Guangyan Qing und Taolei Sun*

Chiralität · Materialwissenschaften · Polymere · Wasserstoffbrücken

Seit seiner Einführung durch Pasteur 1848^[1] ist das Konzept der Chiralität Gegenstand intensiver Forschung in Chemie, Physik und Biologie. Auch in den Materialwissenschaften erfährt die Forschung an chiralen Oberflächen derzeit eine rasante Entwicklung.^[2] Hochinteressante Anwendungsbereiche sind die Sensorik,^[3a] Medizin,^[3b] Biotechnologie,^[3c–f] Katalyse^[3g] und viele mehr. Der Grund hierfür ist die chemische oder physikalische Stereoselektivität, wenn Materialien mit chiralen Molekülen oder einer Matrix wechselwirken. Allerdings ruft eine solche Wechselwirkung in der Regel keinen direkt sichtbaren Effekt hervor. Makroskopische Materialeigenschaften lassen sich daher, mit Ausnahme von optischen Eigenschaften, nur schwer mit Chiralität assoziieren. Dieser Umstand schränkte bislang die praktischen Anwendungen ein.^[4]

In den letzten Jahren sind intelligente Polymere entwickelt worden, die besonders auf gelöste Biomoleküle ansprechen. Solche Polymere könnten ideal die Lücke für chiralitätsbasierte Anwendungen schließen (Schema 1).^[5] Dieses Konzept beruht auf der Ausstattung von intelligenten Copolymeren mit einer „Erkennungs-Mediations-Funktion“



Schema 1. Konformationsänderungen von intelligenten Copolymeren sind eine ideale Möglichkeit, die Lücke zwischen dem chiralen Signal und der makroskopischen Funktion eines Materials zu schließen.

(RMF). Erkennt dieses Polymer ein Molekül durch die Bildung von synergetischen Wasserstoffbrücken, ändert sich die Konformation der Polymerkette, und diese Konformationsänderung wiederum überträgt sich in Form eines Umschaltvorgangs auf die makroskopischen Materialeigenschaften.^[6] Inspiriert von diesem RMF-Designkonzept wurde eine intelligente Dreikomponenten-Copolymerfolie entwickelt, die chirale Signale erkennt.^[7] Bestandteile des Copolymers sind eine chirale Erkennungseinheit auf Basis eines Dipeptids, ein Phenylthioharnstoffderivat als Mediationseinheit und ein flexibles Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Rückgrat, das den Umschaltvorgang vermitteln kann. Der Copolymerfilm ist zunächst hydrophob, und der Kontaktwinkel von etwa 105° spiegelt den eingefalteten, hydrophoben Zustand der bürtigenartigen Polymerkette wider. Nach mehreren Minuten in einer wässrigen Lösung von L-Lyxose sinkt der Kontaktwinkel auf ungefähr 66°. In einer gleich konzentrierten Lösung von D-Lyxose erreicht er sogar ungefähr 53°. Die Benetzung kann noch weiter erhöht werden, wenn das Substrat eine strukturierte Oberfläche besitzt. In diesem Fall führen die Mikro- oder Nanokompositstrukturen zu einer weiter erhöhten Benetzung infolge der Oberflächenvergrößerung,^[8] und der Unterschied in den Kontaktwinkeln fällt viel deutlicher aus. Dabei schaltet die Oberfläche alleine durch chirale Erkennung zwischen Superhydrophobie (Kontaktwinkel $\approx 155^\circ$) und hoher Hydrophilie (Kontaktwinkel $\approx 30^\circ$) um. Diese Arbeit bewies zum ersten Mal ein chiralitätsinduziertes Umschalten der Benetzung von festen Oberflächen. Mechanistischen Studien zufolge führt die Bindungsbildung zwischen der Dipeptideinheit und L- oder D-Lyxose zu einem Bruch der intramolekularen H-Brücken, der aber für die beiden Zuckerenantiomere unterschiedlich stark ausfällt. Dieser Bindungsbruch führt zur Relaxation der Konformation der Copolymerkette (Abbildung 1a). Da sämtliche Wechselwirkungen im Polymer H-Brücken sind, ist der Umschaltvorgang vollständig reversibel. Dies macht das System für viele Anwendungen überaus geeignet. Ferner lässt sich die Copolymerstruktur durch das RMF-Design sehr leicht variieren, was entsprechende Erkennungsmöglichkeiten für andere chirale Moleküle eröffnet.

In einer Erweiterung des Prinzips auf chirale Flüssigkeiten entwickelten Shundo, Tanaka und Mitarbeiter von der Universität Kyushu (Japan) kürzlich einen chiralen Polymerfilm, der aus vier unterschiedlichen Einheiten besteht: einer Hauptkette aus Methylacrylat, einem Alkyllinker, Biphenyl-

[*] Prof. Dr. G. Qing, Prof. Dr. T. Sun
State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology
122 Luoshi Road, Wuhan 430070 (Volksrepublik China)
E-Mail: suntaoeli@iccas.ac.cn

[**] Wir danken der National Natural Science Foundation of China (91127027, 51173142, 21104061, 21275114) und dem Major State Basic Research Development Program of China (973 Program; 2013CB933002) für finanzielle Unterstützung.

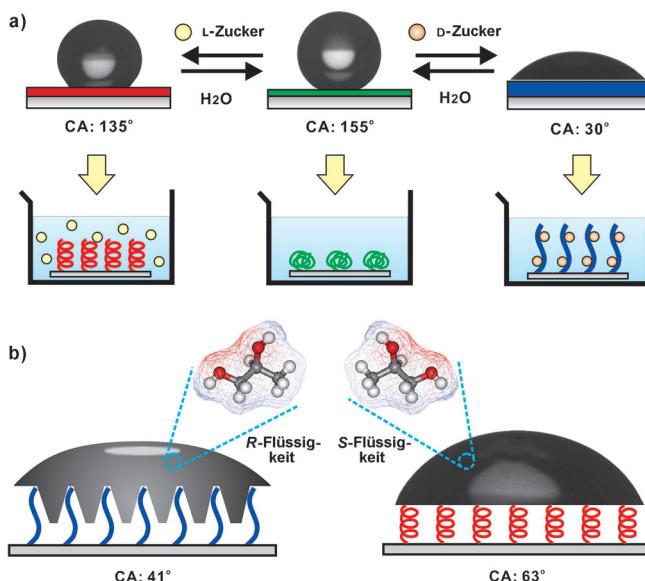


Abbildung 1. Schaltbare Benetzbarkeit von Polymeroberflächen durch chirale Zucker (a) (aus Lit. [7]) und chirale Flüssigkeiten (b) (aus Lit. [9]). Schematische Darstellung der jeweiligen Konformationen der Polymerketten. Veränderter Nachdruck mit Genehmigung von American Chemical Society Publishing.

einheiten und einer Alkylkette mit Chiralitätszentrum.^[9] An diesem Film induzierte eine chirale Flüssigkeit [(R)- oder (S)-1,2-Propandiol (PD)] ein Umschalten der Benetzbarkeit. (R)-PD drang in den Film ein und rief dort eine Konformationsänderung hervor. Entsprechend verkleinerte sich der Kontaktwinkel mit der Zeit, bis nach 20 Sekunden ein konstanter Endwert von etwa 41° erreicht war. (S)-PD induzierte dagegen keine Benetzungsänderung (Abbildung 1b). Bestätigt wurde die Konformationsänderung durch Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie, mit der die H-Brücken zwischen den Carbonylgruppen der Polymerkette und den Hydroxygruppen von (R)-PD deutlich zu erkennen sind. Diese Wechselwirkungen gelten als die Haupttriebkraft für die Reorganisation der Polymerkette. Durch die Reorganisation nahm bei Kontakt mit (R)-PD die Rauigkeit stark zu, mit (S)-PD dagegen nur sehr wenig. Betrachtet man die vielen Anwendungsbereiche von chiralen Flüssigkeiten (insbesondere ionischen Flüssigkeiten) in der Chemie, z.B. als Lösungsmittel für bestimmte Reaktionen, in der asymmetrischen Katalyse oder für die Auf trennung und Reinigung, so könnten solche induzierten Benetzbarkeitsänderungen neue Anwendungsbereiche von chiralen Flüssigkeiten eröffnen.

Die Benetzbarkeit ist eine fundamentale Eigenschaft von Materialoberflächen und hat direkten Einfluss auf den Massetransfer an den Fest-flüssig-Grenzflächen. Beispiele dafür sind die Adsorptionsdynamik, Bindung und Freisetzung von Molekülen usw.^[10] Die hier beschriebenen schaltbaren Oberflächen, die ihre Benetzbarkeit durch chirale Induktion ändern, bieten sich daher für eine neue Strategie an, um diesen Massetransfer direkt zu beeinflussen.^[11] Chirale Moleküle können einerseits in Anwendungen wie Trennung und Sensorik chiraler Substanzen, asymmetrischer Katalyse usw. gleichzeitig als Zielmolekül, Reagens, Produkt oder auch Lösungsmittel dienen. Andererseits bestimmt der Masse-

transfer an den Grenzflächen direkt die Leistungsfähigkeit dieser Anwendungen und sogar ihren Erfolg oder Misserfolg. Daher kann eine schaltbare Benetzbarkeit für diese Anwendungen ein großer Vorteil sein und zusätzliche Möglichkeiten eröffnen.

So könnte zum Beispiel bei einer Enantiomerentrennung ein bestimmtes Isomer (z.B. das R-Isomer) in den Copolymerfilm eindringen, dort eine Restrukturierung der Polymerketten induzieren und somit für eine Erhöhung der lokalen Benetzbarkeit sorgen. Sein Gegenstück (das S-Isomer) ändert die Filmeigenschaften nicht. Ist die Benetzbarkeit erst unterschiedlich, verstärkt oder vermindert sich die weitere Adsorption der Enantiomere an die lokale Oberfläche entsprechend (Abbildung 2). Dies führt zu substanzell verbes-

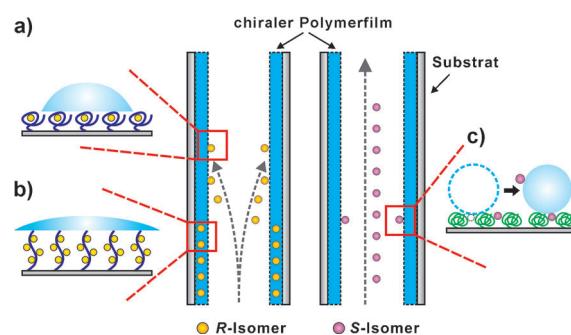


Abbildung 2. Dynamische Adsorption des R- oder S-Isomers auf chiralen Polymerfilmen. Das R-Isomer induziert eine Relaxation der Polymerketten (a,b) und somit eine Zunahme der lokalen Benetzbarkeit (b). Dadurch wird die Adsorption des R-Isomers verstärkt. Das S-Isomer verändert die Eigenschaften des Polymerfilms hingegen nicht und wird nur schwach adsorbiert (c).

serten Trenneffizienzen. Verglichen mit herkömmlicher Affinitätschromatographie, die die Affinitätsunterschiede von Enantiomeren an die stationäre chirale Phase nutzt, machen sich Benetzbarkeitsunterschiede deutlicher und stärker bemerkbar. Dies führt nicht nur zu Innovationen für die Trenntechnik,^[12] sondern kann sich auch als äußerst nützlich für die Trennung von chiralen Verbindungen erweisen, die auf üblichem Weg nur schwer gelingen.

Gleiches gilt für die Entwicklung von chiralen Sensoren.^[13] Durch das RMF-Design lassen sich auch schwache chirale Signale erfassen, umwandeln und in makroskopische Materialeigenschaften wie Benetzbarkeit, Volumen, Morphologie, Steifheit und selbst Leitfähigkeit — in Kombination mit einem leitfähigen Polymer — multiplikativ umsetzen. Dies vereinfacht die Messung und Prozessierung gegenüber den optischen Techniken und vermindert die Abhängigkeit von Ausstattung und komplexen Operationen. Somit könnten Studien zu chiralen helikalen Polymeren wertvolle Erkenntnisse für das Moleküldesign und die Entwicklung von Bauelementen bringen.^[14]

Auch für die asymmetrische Katalyse ist die enantioselektive Benetzbarkeit von Vorteil.^[15] Ein intelligentes Polymer kann besser mit einem Enantiomer als Reaktionspartner als mit dem anderen kombinieren. Dadurch muss die Reak-

tion nicht mehr unbedingt enantiomerenreine Reaktionspartner enthalten. Zum anderen könnte durch die Kombination mit chiralen Reaktionspartnern ein Konformationsübergang der Polymerketten induziert werden. Dadurch verändert sich die Benetzungbarkeit, und die chiralen Reaktionspartner werden verstärkt am katalytischen Zentrum angereichert und somit die katalytische Effizienz verbessert.^[16] Durch unterschiedliche Benetzungbarkeit für verschiedene chirale Flüssigkeiten, die in der asymmetrischen Katalyse häufig eingesetzt werden, lässt sich dann die Reaktionsdynamik intelligent steuern.

In Zusammenfassung wurde eine chiralitätsinduzierte schaltbare Benetzungbarkeit von intelligenten Polymeroberflächen durch Konformationsänderung an den Polymerketten realisiert. Mögliche Anwendungen liegen im Gebiet intelligenter Materialien und in der Chemie. Andererseits steckt die Forschung an diesem fachübergreifenden Thema noch in den Kinderschuhen, und es bieten sich noch reichlich Herausforderungen und neue Möglichkeiten.

Eingegangen am 30. Juli 2013
Online veröffentlicht am 27. November 2013

- [1] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–538.
- [2] a) S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature* **2004**, 429, 281–284; b) K. E. Shopsowitz, H. Qi, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Nature* **2010**, 468, 422–425; c) Y. Wang, J. Xu, Y. W. Wang, H. Y. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2930–2962.
- [3] a) L. Torsi, G. M. Farinola, F. Marinelli, M. C. Tanese, O. H. Omar, L. Valli, F. Babudri, F. Palmisano, P. G. Zambonin, F. Naso, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 412–417; b) C. Y. Sun, C. Qin, C. G. Wang, Z. M. Su, S. Wang, X. L. Wang, G. S. Yang, K. Z. Shao, Y. Q. Lan, E. B. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5629–5632; c) T. Sun, D. Han, K. Riehemann, L. Chi, H. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1496–1497; d) K. Tang, H. Gan, Y. Li, L. Chi, T. Sun, H. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11284–11285; e) X. Wang, H. Gan, T. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3276–3281; f) A. Kuzyk, R. Schreiber, Z. Fan, G. Pardatscher, E. M. Roller,
- A. Högele, F. C. Simmel, A. O. Govorov, T. Liedl, *Nature* **2012**, 483, 311–314; g) T. Yamamoto, T. Yamada, Y. Nagata, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7899–7901.
- [4] a) G. Qing, T. Sun, *NPG Asia Mater.* **2012**, 4, e4; b) M. A. C. 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) T. Sun, G. Qing, *Adv. Mater.* **2011**, 23, H57–H77; b) E. Yashima, K. Maeda, *Macromolecules* **2008**, 41, 3–12; c) M. S. Yavuz, Y. Y. Cheng, J. Y. Chen, C. M. Cobley, Q. Zhang, M. Ryecenga, J. W. Xie, C. Kim, K. H. Song, A. G. Schwartz, L. H. V. Wang, Y. N. Xia, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 935–939.
- [6] a) G. Qing, X. Wang, H. Fuchs, T. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8370–8371; b) G. Qing, X. Wang, L. Jiang, H. Fuchs, T. Sun, *Soft Matter* **2009**, 5, 2759–2765.
- [7] G. Qing, T. Sun, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1615–1620.
- [8] a) K. S. Liu, L. Jiang, *Nano Today* **2011**, 6, 155–175; b) X. J. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3063–3078.
- [9] A. Shundo, K. Hori, T. Ikeda, N. Kimizuka, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10282–10285.
- [10] a) K. S. Liu, X. Yao, L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3240–3255; b) X. Yao, Y. L. Song, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 719–734.
- [11] a) H. Nandivada, A. M. Ross, J. Lahann, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 141–154; b) P. M. Mendes, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2512–2529.
- [12] a) N. M. Maier, P. Franco, W. Lindner, *J. Chromatogr. A* **2001**, 906, 3–33; b) B. Kesani, W. Bin, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 305–326.
- [13] a) H. B. Qiu, Y. Inoue, S. N. Che, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3115–3118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3069–3072; b) A. Kühnle, T. R. Linderoth, B. Hammer, F. Besenbacher, *Nature* **2002**, 415, 891–893.
- [14] E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6102–6211.
- [15] a) T. Yamamoto, M. Sugimoto, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 547–550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 539–542; b) T. Tsubogo, T. Ishiwata, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 6722–6737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6590–6604.
- [16] J. L. Zhang, M. X. Zhang, K. J. Tang, F. Verpoort, T. Sun, *Small* **2013**, DOI: 10.1002/smll.201300287.