

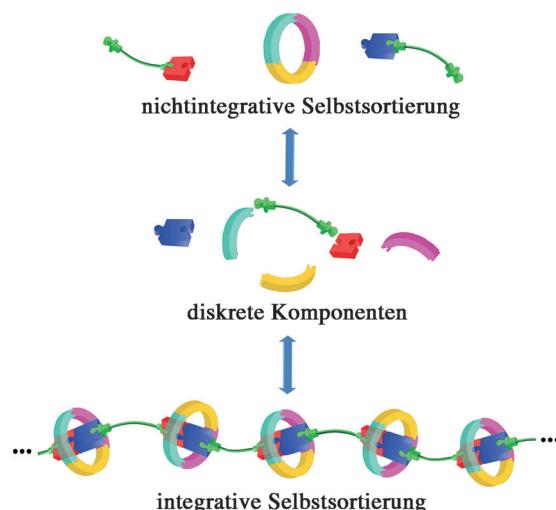
Eine leistungsfähige integrative supramolekulare Polymerisation**

Qiwei Zhang und He Tian*

Wirt-Gast-Systeme · Selbstorganisation ·
Selbstsortierung · Supramolekulare Polymere

Eine bedeutende Quelle der Inspiration bietet Chemikern die supramolekulare Selbstorganisation, die in biologischen Systemen ubiquitär ist.^[1] Supramolekulare Polymere bilden eine faszinierende Klasse von Polymermaterialien mit hoch gerichteten und geordneten Strukturen.^[2] Im Allgemeinen sind sie leicht aus Monomereinheiten mithilfe von reversiblen, nichtkovalenten Wechselwirkungen herstellbar, darunter Wasserstoffbrücken,^[3] Metall-Ligand-Koordination,^[4] Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen,^[5] Wirt-Gast-Erkennung^[6] sowie π - π -Stapelung.^[7] Wegen ihrer hoch interessanten Strukturen und stimuliresponsiven Eigenschaften gibt es großes Interesse an der Erforschung supramolekularer Polymere, und sie wurden in vielfältigen Gebieten wie dem Wirkstofftransport, der Selbstheilung und Formgedächtnismaterialien eingesetzt. Obwohl verschiedene Strategien zur Anordnung supramolekularer Polymere entwickelt wurden, bleibt die Organisation gesteuert strukturierter und stimuliresponsiver supramolekularer Polymere aus diskreten und komplexen Komponenten eine schwierige Aufgabe. Die Natur realisiert auf Grundlage der Prinzipien der nichtkovalenten Selbstorganisation in Kombination mit Phänomenen der Selbstsortierung komplizierte Funktionen unter äußerst komplexen Bedingungen, was Chemiker dazu inspiriert hat, die Selbstsortierung zu nutzen, um steuerbare supramolekulare Polymere zu entwickeln.

Die Selbstsortierung^[8] – ein Konzept, das auf einem Vorschlag von Isaacs und Wu^[9] basiert – ist als hochgenaue Erkennung zwischen Molekülen und Ionen innerhalb eines komplexen Systems definierbar. Entsprechend der Affinität zu sich selbst oder zu anderen ist sie in „narzistische Selbstsortierung“ (Selbsterkennung) und „soziale Selbstsortierung“ (Selbstdiskriminierung) untergliedert.^[10] Kürzlich unterteilten Schalley et al. die Selbstsortierung außerdem in nichtintegrative und integrative Selbstsortierung, je nachdem, ob es mehr als nur einen Endkomplex oder einen globalen Komplex gibt (Schema 1).^[11] Im Allgemeinen können



Schema 1. Verschiedene Arten der sozialen Selbstsortierungsprozesse: nichtintegrative und integrativ.

Selbstsortierungsprozesse zur Herstellung supramolekularer Polymere zwischen unterschiedlichen funktionellen Bausteinen auftreten und durch verschiedene nichtkovalente Erkennungereignisse gelenkt werden, zu denen Wirt-Gast-Wechselwirkungen gehören.

Die Wirt-Gast-Komplexierung ist eine der am gründlichsten erforschten nichtkovalenten Wechselwirkungen und wurde zur Herstellung supramolekularer Polymere durch Selbstsortierungsprozesse infolge ihrer hohen Affinität und Selektivität herangezogen.^[12] Zum Beispiel nutzten Huang und Mitarbeiter^[13] selbstsortierende Organisation, um ein lineares supramolekulares alternierendes Copolymer in einem organischen Solvens auf Basis von Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen zwei heteroditopen Monomeren des AB-Typs herzustellen. Des Weiteren wurden Komplexe von Cucurbit[n]uril^[14] (CB[n]) und Cyclodextrin^[15] mit unterschiedlichen Gästen ausführlich in wässriger Lösung untersucht. Unsere Gruppe baute kürzlich mikromorphologisch veränderbare supramolekulare Aggregate auf, indem der Selbstsortierungsprozess zwischen γ -Cyclodextrin, Bissulfonatocalix[4]aren und einem ditopen Monomer in wässriger Lösung genutzt wurde.^[15f] In Bezug auf Cucurbit[n]uril untersuchten Isaacs und Mitarbeiter die Bindungsfähigkeit von CB[n] ($n = 6-8$) mit verschiedenen Gästen.^[16] Sie beobachteten ein hohes

[*] Dr. Q. Zhang, Prof. Dr. H. Tian
Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine-Chemicals, East China University of Science & Technology
Meilong Road 130, Shanghai, 200237 (China)
E-Mail: tianhe@ecust.edu.cn

[**] Diese Arbeit wurde durch das National Basic Research 973 Program (2011CB808400) und die NSFC unterstützt. Q.Z. dankt Dr. X. Ma und Dr. D.-H. Qu für hilfreiche Diskussionen.

Maß an Selektivität und Affinität zwischen der CB[n]-Familie und deren Gästen, was ihr Potenzial in komplexen selbstsortierenden Systemen belegt.

Auch wenn deutliche Fortschritte zu verzeichnen sind, bleibt die wirksame Steuerung der supramolekularen Polymerisation eine schwierige Aufgabe. In diesem Highlight beleuchten wir eine leistungsfähige Methode, um die supramolekulare Polymerisation zu fördern und das Molekulargewicht zu steuern; sie beruht auf Selbstsortierung und wurde kürzlich von Scherman, Zhang und Mitarbeitern veröffentlicht.^[17]

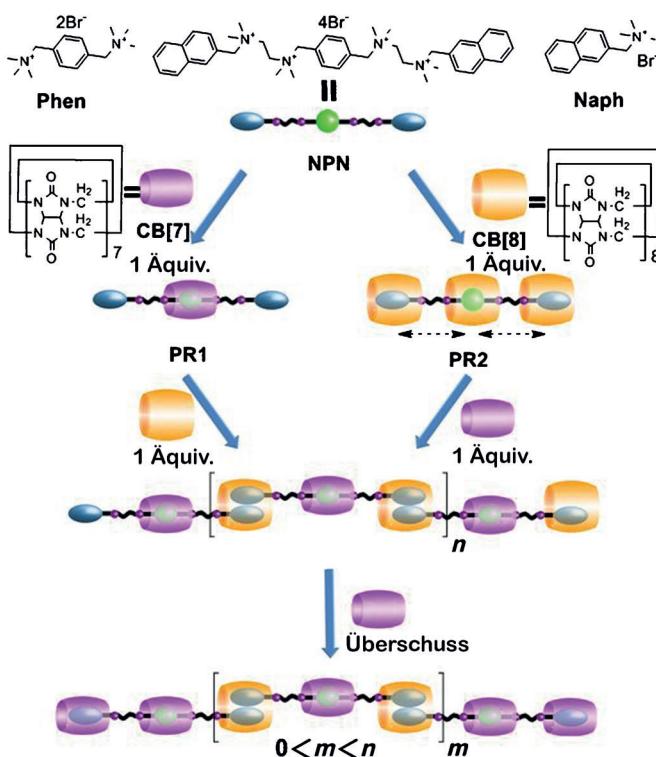
Die beiden grundlegenden konkurrierenden Prozesse während einer supramolekularen Polymerisation sind die Cyclisierung und die Dimerisierung; beide sind nachteilig für die Bildung eines linearen Polymers mit hohem Polymerisationsgrad. Scherman, Zhang und Mitarbeiter synthetisierten ein difunktionelles Monomer (**NPN**) mit zwei endständigen Naphthalineinheiten, getrennt durch eine *p*-Phenylengruppe im Zentrum (Schema 2). Durch Nutzung der Wirt-Gast-

auch ihr unterschiedliches Bindungsvermögen. Wurden sie im Molverhältnis **[Phen]/[Naph]/[CB[7]]/[CB[8]] = 1:2:1:1** gemischt, bildeten sich lediglich **Phen-CB[7]**- und **Naph₂-CB[8]**-Komplexe. Dieser Befund lässt stark darauf schließen, dass sich in der Mischung CB[7] bevorzugt an **Phen** bindet, während CB[8] selektiv zwei **Naph**-Moleküle in seinen Hohlraum bindet, was zeigt, dass ein Selbstsortierungsprozess in einer solchen Mischung tatsächlich stattfinden kann (Schema 2). Zusätzliche, quantitative Belege für die Triebkraft des Selbstsortierungsprozesses erbrachte isotherme Titrationsskalorimetrie (ITC). Die Bindungskonstante für **Phen-CB[7]** betrug 10^9 M^{-1} , während die schrittweise Bindungskonstante für jedes **Naph**-Molekül mit CB[8] in einem ternären 2:1-Komplex nur etwa 10^5 M^{-1} war. Die Autoren folgerten daraus, dass sich die CB[7]-Moleküle in der Mischung zuerst an **Phen** binden und somit ein nacktes **Naph** hinterlassen, das anschließend leicht durch CB[8] gebunden wird.

ITC-Messungen sollten zudem bestätigen, dass Selbstsortierungsprozesse bei supramolekularen Polymerisationen auftreten können. Aus den Titrationsergebnissen ließen sich die folgenden dynamischen Umwandlungsprozesse ableiten: Beim Mischen von **NPN** mit CB[7] im Verhältnis 1:1 führt die hohe Bindungskonstante des CB[7]-**Phen**-Komplexes zu einer bevorzugten Bindung des Makrocyclus an die *p*-Phenyleneinheit des stabähnlichen Monomers **NPN** und zur Bildung eines Pseudorotaxans (**PR1**; Schema 2). Dieses Supramonomer^[18] **PR1** ist steifer als das Monomer **NPN** und kann leicht durch die anschließende Zugabe eines Äquivalents CB[8] zur Lösung in ein lineares supramolekulares Polymer überführt werden (Schema 2, linker Weg). Ein solcher Selbstsortierungsprozess kann ebenfalls stattfinden, wenn ein Äquivalent CB[8] zur **NPN**-Lösung gegeben wird (Bildung von **PR2**; Schema 2), gefolgt von der Zugabe eines Äquivalents CB[7] (Schema 2, rechter Weg). Durch diese integrative Wirt-Gast-Selbstsortierung wird ein lineares supramolekulares Polymer mit einem Molekulargewicht von $9.7 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten. Sein Polydispersitätsindex (PDI) ist mit 1.5 gegenüber denen anderer supramolekularer Polymersystemen relativ niedrig.

Das interessanteste Phänomen tritt bei der Zugabe eines Überschusses an CB[7] zur supramolekularen Polymerlösung auf. Während die Menge des CB[7] von 0.5 auf ein Äquivalent ansteigt (verglichen mit der Stoffmenge der Monomere), vergrößert sich allmählich das Molekulargewicht des selbstsortierten supramolekularen Polymers und erreicht ein Maximum (bei 1 Äquiv. CB[7]); überschreitet die Menge an CB[7] ein Äquivalent, beginnt das Molekulargewicht wieder abzunehmen. Demzufolge kann das im Überschuss vorliegende Wirtmolekül CB[7] durch kompetitive Bindung gegenüber CB[8] an die Endgruppen von **NPN** als zerlegendes Agens wirken (Schema 2). Zusammenfassend fungiert CB[7] in diesem Selbstsortierungssystem als ein Regler des Molekulargewichts.

Scherman, Zhang und Mitarbeitern gelang darüber hinaus eine wichtige Weiterentwicklung im Hinblick auf die Charakterisierung supramolekularer Polymere. Es ist bekannt, dass der dynamische Charakter und die Reversibilität von supramolekularen Polymeren deren In-situ-Charakterisierung mithilfe konventioneller Polymertechniken erschweren.



Schema 2. Strukturen von **NPN**, CB[7] und CB[8] sowie von gezielt durch Wirt-Gast-Selbstsortierungsprozesse hergestellten linearen supramolekularen Polymeren.

Selbstsortierung zwischen CB[7], CB[8] und **NPN** wurde auf einfache Weise ein lineares supramolekulares Polymer erhalten; am interessantesten dabei ist, dass sich das Molekulargewicht dieses Polymers einfach und effektiv einstellen lässt.

Mithilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie demonstrierte diese Arbeitsgruppe nicht nur die Fähigkeit der Modellverbindungen **Phen** und **Naph**, Wirt-Gast-Komplexe mit den makrocyclischen Wirten CB[7] und CB[8] zu bilden, sondern

Die Arbeitsgruppe verwendete daher asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung (AsF-FFF), um die Bildung supramolekularer Polymere zu bestätigen und deren Molekulargewicht zu messen. AsF-FFF gehört zur Gruppe der Feldflussfraktionierungsmethoden, die üblicherweise zur Trennung und Charakterisierung von Polymeren, Nanopartikeln, Proteinen, kolloidalen Materialien und Biomaterialien genutzt werden.^[19] AsF-FFF eignet sich zur Charakterisierung von Proben mit einem Molmassenbereich ab etwa 5000 g mol⁻¹ ohne Obergrenze. Wegen seiner milden Testbedingungen kann es eine zuverlässigeren Beschreibung der Verteilung hoher Molmassen sowie verlässlichere Werte des Gewichtsdurchschnitts und des Zentrifugenmittels der Molekulargewichte (M_w und M_z) liefern, unbeeinträchtigt von Scherabbau. Es ist daher zu erwarten, dass die AsF-FFF-Methode bei der Charakterisierung von supramolekularen Polymeren eine breite Anwendung finden wird.

Während der schrittweisen Erforschung der supramolekularen Polymerisationsmechanismen wurde eine Vielzahl von Strategien zum Aufbau supramolekularer Polymere entwickelt. Allerdings gibt es jenseits der herkömmlichen Polymerchemie noch wesentliche Aufgaben zu bewältigen, darunter die Verbesserung der mechanischen Festigkeit und der thermodynamischen Stabilität. Ein Beispiel ist die kontrollierte Polymerisation: Inzwischen stellt die Synthese von kovalenten Copolymeren mit definierter Architektur durch lebende Polymerisation kein Problem mehr dar, und der PDI des kovalenten Polymers ist in einem recht engen Bereich lenkbar. Die kontrollierte supramolekulare Polymerisation ist dagegen immer noch anspruchsvoll. Glücklicherweise konnten einige ermutigende Fortschritte erzielt werden, etwa die lebende supramolekulare Polymerisation über einen biomimetischen Ansatz^[20] und die kontrollierte supramolekulare Polymerisation durch einen Wirt-Gast-Selbstsortierungsprozess. Es sei darauf hingewiesen, dass das in Lit. [17] veröffentlichte supramolekulare Polymer einen PDI-Wert von 1.5 hat; streng genommen zeigt dieser Wert, dass sich das Polymer nicht im Gleichgewicht befindet und kein echtes „kontrolliertes supramolekulares Polymer“ ist.^[21] Auch wenn noch Verbesserungsmöglichkeiten bestehen, sind die Ergebnisse von Scherman, Zhang und Mitarbeitern dennoch ein wichtiger Schritt voran auf dem Gebiet der kontrollierten supramolekularen Polymerisation. Diese Arbeit wird die Entwicklung anderer hoch geordneter stimuliresponsiver supramolekularer Polymere durch integrative Wirt-Gast-Selbstsortierung anregen. Wir sind weiterhin überzeugt, dass diese ersten Untersuchungen dazu beitragen werden, andere kontrollierte Polymerisationsprozesse zu entwickeln und auf diese Weise supramolekulare Polymere für unterschiedliche Anwendungen in den Materialwissenschaften bereitzustellen.

Eingegangen am 6. Mai 2014

Online veröffentlicht am 30. Juli 2014

- [1] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813–817.
- [2] a) L. Brunsved, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071–4098; b) J.-M. Lehn, *Polym. Int.* **2002**, *51*, 825–839; c) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400–2403; d) A. Petitjean, L. A. Cuccia, J.-M. Lehn, H. Nierengarten, M.

Schmutz, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1243–1246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1195–1198; e) R. Dobrawa, F. Würthner, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 4981–4995; f) R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 622–629; g) T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754; h) E. A. Appel, J. del Barrio, X. J. Loh, O. A. Scherman, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6195–6214; i) M. Zhang, D. Xu, X. Yan, J. Chen, S. Dong, B. Zheng, F. Huang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7117–7121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7011–7015; j) X. Yan, D. Xu, X. Chi, J. Chen, S. Dong, X. Ding, Y. Yu, F. Huang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 362–369; k) X. Ma, H. Tian, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1971–1981.

- [3] a) C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254–257; b) C. Schmuck, W. Wienand, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4493–4499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4363–4369; c) T. Park, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11582–11590; d) P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977–980; e) P. A. Korevaar, C. Grenier, A. J. Markvoort, A. P. H. J. Schenning, T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 17205–17210.
- [4] a) M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature* **2011**, *472*, 334–337; b) G. Gröger, W. Meyer-Zaika, C. Böttcher, F. Gröhn, C. Ruthard, C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8961–8971; c) X. de Hatten, D. Asil, R. H. Friend, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19170–19178; d) S. Bode, L. Zedler, F. H. Schacher, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1634–1638; e) X. Yan, S. Li, T. R. Cook, X. Ji, Y. Yao, J. B. Pollock, Y. Shi, G. Yu, J. Li, F. Huang, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14036–14039.
- [5] a) R. Klajn, M. A. Olson, P. J. Wesson, L. Fang, A. Coskun, A. Trabolsi, S. Soh, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 733–738; b) Z. Niu, F. Huang, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2836–2839.
- [6] a) L. M. Hancock, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6012–6014; b) M. Baroncini, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4299–4302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4223–4226; c) M. Nakahata, Y. Takashima, A. Harada, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3691–3695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3617–3621.
- [7] a) G. Fernández, E. M. Pérez, L. Sánchez, N. Martín, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1110–1113; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1094–1097; b) M. K. Müller, L. Brunsved, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2965–2968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2921–2924; c) L. Zhu, X. Li, Q. Zhang, X. Ma, M. Li, H. Zhang, Z. Luo, H. Ågren, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5175–5182.
- [8] E. Moulin, J.-J. Cid, N. Giuseppone, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 477–487.
- [9] A. Wu, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4831–4835.
- [10] M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784–5814.
- [11] W. Jiang, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13852–13853.
- [12] V. N. Vukotic, S. J. Loeb, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5896–5906.
- [13] F. Wang, C. Han, C. He, Q. Zhou, J. Zhang, C. Wang, N. Li, F. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11254–11255.
- [14] a) D. Jiao, J. Geng, X. J. Loh, D. Das, T.-C. Lee, O. A. Scherman, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9771–9775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9633–9637; b) Y. Ahn, Y. Jang, N. Selvapalam, G. Yun, K. Kim, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3222–3226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3140–3144.
- [15] a) L. Zhu, M. Lu, Q. Zhang, D.-H. Qu, H. Tian, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4092–4097; b) Q. Zhang, D.-H. Qu, X. Ma, H. Tian, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9800–9802; c) Q. Zhang, D.-H. Qu, J. Wu, X. Ma, Q. Wang, H. Tian, *Langmuir* **2013**, *29*, 5345–5350; d) R. Sun, C. Xue, X. Ma, M. Gao, H. Tian, Q. Li, *J. Am. Chem.*

Soc. **2013**, *135*, 5990–5993; e) X. Y. Yao, T. Li, S. Wang, X. Ma, H. Tian, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7166–7168; f) Q. Zhang, X. Yao, D.-H. Qu, X. Ma, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1567–1569.

[16] S. Liu, C. Ruspic, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, P. Y. Zavalij, L. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15959–15967.

[17] Z. Huang, L. Yang, Y. Liu, Z. Wang, O. A. Scherman, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5455–5459; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5351–5355.

[18] L. Yang, X. Liu, X. Tan, H. Yang, Z. Wang, X. Zhang, *Polym. Chem.* **2013**, *5*, 323–326.

[19] S. Podzimek, „Asymmetric Flow Field Flow Fractionation“ in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Hrsg. R. A. Meyers) John Wiley and Sons, Hoboken, **2012**, DOI: 10.1002/9780470027318.a9289.

[20] a) S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 188–195; b) F. Würthner, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 171–173.

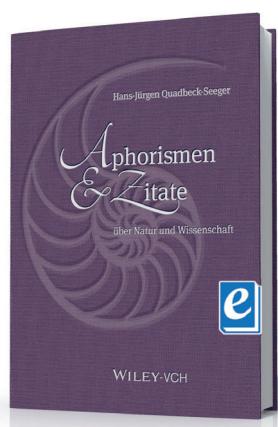
[21] Wir danken den Gutachtern dieses Highlights für ihre hilfreichen Vorschläge und Anmerkungen.



Neugierig?

 **Sachbücher** von WILEY-VCH

 Jetzt auch als E-Books unter:
www.wiley-vch.de/ebooks



HANS-JÜRGEN QUADBECK-SEEGER
Aphorismen und Zitate
über Natur und Wissenschaft

ISBN: 978-3-527-33613-5
 2013 340 S. mit 200 farbigen Abbildungen. Gebunden
 € 24,90

Gewohnt inspirierend, witzig und zum Nachdenken anregend beschreibt Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger nichts weniger als das Leben in all seinen (naturwissenschaftlichen) Facetten. Die Sammlung an Aphorismen von Literaten, Wissenschaftlern und berühmten Staatsmännern reicht dabei von A wie Konrad Adenauer bis Z wie Konrad Zuse. Die Untergliederung in verschiedene Themenbereiche ermöglicht es, stets den gerade passenden Sinnspruch – für den Tag oder für den Vortrag – zu finden. Mit hochwertigem Leineneinband!

„... Ein Vergnügen für jeden, der Dinge gerne mit wenigen Worten auf den Punkt bringt.“

Aus einer Buchbesprechung in *DIE WELT*

Wiley-VCH • Postfach 10 11 61
 D-69451 Weinheim

Tel. +49 (0) 62 01-606-400
 Fax +49 (0) 62 01-606-184
 E-Mail: service@wiley-vch.de

WILEY-VCH

www.wiley-vch.de/sachbuch

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten. Stand der Daten: August 2013

56484101306_bu