

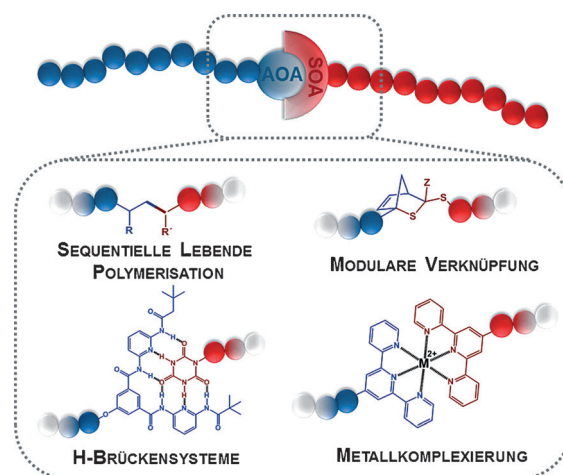
Dauerhafte Verbindung: eine neue Möglichkeit für die Gestaltung von supramolekularen Blockcopolymern

Leonie Barner* und Christopher Barner-Kowollik*

Amphiphile · Blockcopolymere · Polymerisation · Stabilität · Supramolekulare Chemie

Die Synthese von (amphiphilen) Blockcopolymeren ist eines der ältesten und am intensivsten erforschten Themen der Polymerchemie. Auf diesem Gebiet wurden in den letzten 20 Jahren erhebliche Fortschritte erzielt.^[1] Die Herstellung von Blockcopolymeren erfolgt mithilfe lebender Polymerisationsmethoden, wie anionischer Polymerisation,^[2] oder durch Techniken, die Eigenschaften lebender Polymerisation aufweisen, wie radikalische reversible Deaktivierungspolymerisation.^[3] In diesen Fällen werden zwei Segmente über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung miteinander verbunden und können daher nicht wieder gespalten werden. Diese Verfahren ermöglichen jedoch die Herstellung von Material mit relativ hohen Molekulargewichten (im Bereich von Hunderttausend Dalton), besonders bei der Anwendung der anionischen Polymerisation. Funktionelle Blockcopolymere können in vielfältigen Bereichen eingesetzt werden, z. B. als Template, Membranen oder Solarzellen sowie zur Wirkstofffreisetzung und in Mizellen.^[4]

Interessanter aus Nanoingenieursicht sind jedoch amphiphile Blockcopolymere, bei denen die beiden Segmente über schwächere Bindungen miteinander verbunden sind, da dies die Möglichkeit eröffnet, sie durch einen Stimulus wie eine Temperatur- oder pH-Wertänderung aufzuspalten.^[5] Diese Verbindungspunkte können kovalent (z. B. Diels-Alder-Addukte sowie hydrolysierbare oder photospaltbare Einheiten) oder supramolekular (auf Basis von Wasserstoffbrücken sowie Metall- oder Wirt-Gast-Komplexen) sein.^[6] Kovalente Bindungen sind typischerweise stärker und benötigen harsche Bedingungen für ihre Spaltung (z. B. hohe Temperaturen oder acide Bedingungen), während supramolekulare Bindungen leicht zu spalten sind und zu relativ instabilen Blockcopolymeren führen (Schema 1). Daher können supramolekulare,

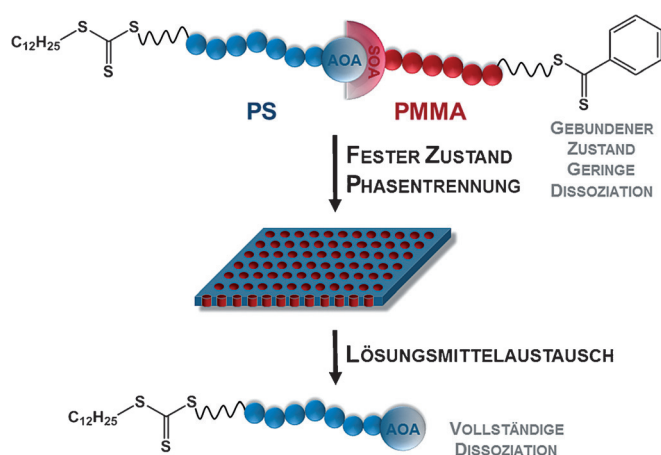


Schema 1. Zugänge zu Blockcopolymerstrukturen mithilfe sequentieller lebender Polymerisation (oben links), modularer Verknüpfung mit reversiblen Bindungen wie Diels-Alder-Addukten (oben rechts) und schwachen supramolekularen Verknüpfungen wie Wasserstoffbrückensystemen (unten links) und Metallkomplexierung (unten rechts).

amphiphile Blockcopolymere typischerweise keinen Scherkräften widerstehen und befinden sich in vielen Lösungsmitteln in einem Gleichgewicht zwischen dem gespaltenen und dem gebundenen Zustand. Diese Eigenschaften schränken ihre Anwendungen (z. B. zur Herstellung von nanostrukturierten Filmen) ein.^[7]

Eine aktuelle Studie von Bernard, Drockenmüller und Mitarbeitern^[8] führt ein beachtenswertes und sehr stabiles supramolekulares Bindungssystem ein, das an ein Wasserstoff-Donor-Akzeptor-Paar angelehnt ist, das von Gong und Mitarbeitern entwickelt wurde^[9] und das aus einer asymmetrischen Oligoamid- (AOA) und einer symmetrischen Oligoamid-Bindungshälfte (SOA) besteht. Diese Bindungshälften ermöglichen eine starke Bindung zwischen zwei Polymersequenzen und eröffnen damit Anwendungen, die bisher nicht mit bekannten Wasserstoffbrücken-Copolymersystemen möglich waren. Darüber hinaus ist es nun möglich, dieses Bindungssystem durch eine wohldefinierte Veränderung des Lösungsmittelsystems wieder zu spalten (Schema 2). Um diese Bindungshälften für die Gestaltung von amphiphilen Blockcopolymeren zu verwenden, haben die Autoren Kontrollreagentien (so genannte RAFT-Agentien; RAFT = reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragung)

[*] Dr. L. Barner, Prof. Dr. C. Barner-Kowollik
Soft Matter Synthesis Laboratory
Institut für Biologische Grenzflächen
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)
E-Mail: leonie.barner@kit.edu
Prof. Dr. C. Barner-Kowollik
Präparative Makromolekulare Chemie
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 18, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: christopher.barner-kowollik@kit.edu



Schema 2. Supramolekulare amphiphile Blockcopolymeren [Polystyrol (PS) und Poly(methylmethacrylat) (PMMA)] basierend auf AOA- und SOA-Hälften sind sehr stabil in Chloroform. Nanostrukturierung und anschließende Ablösung des hydrophilen Segmentes durch einen Lösungsmittelstimulus.

synthetisiert, die die Positionierung von SOA- und AOA-Einheiten als Endgruppe ermöglichen. Zusätzliche, lange Alkylgruppen wirken als Abstandhalter, ermöglichen eine gute Löslichkeit der Kontrollreagentien in organischen Lösungsmitteln und verringern die sterischen Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Einheiten (d.h. den Thio-carbonylthiogruppen) der Kontrollreagentien und den Bindungshälften. Die Autoren wendeten diese neuen RAFT-Agentien für die Synthese von Polystyrol und Poly(methylmethacrylat) mit AOA bzw. SOA-Endgruppen an. Sie erhielten Makromoleküle mit enger Molmassenverteilung und Molekulargewichte von bis zu 30 kDa. Anschließend konnten Polystyrol und Poly(methylmethacrylat) mit AOA- bzw. SOA-Endgruppen einfach zu einem sehr stabilen Copolymer vereint werden.

Erstaunlicherweise blieben diese Copolymere sogar während der Größenausschlusschromatographie in Chloroform, bei der Makromoleküle starken Scherkräften ausgesetzt sind, stabil. In anderen Lösungsmitteln wie THF jedoch konnten keine chromatographischen Signale des Blockcopolymeren beobachtet werden, allerdings traten Signale der zugehörigen einzelnen Blöcke auf. Dieser Befund lässt bereits auf eine sehr starke lösungsmittelabhängige schaltbare Wechselwirkung der SOA- und AOA-Endgruppen schließen.

Noch bemerkenswerter ist, dass die amphiphilen supramolekularen Blockcopolymeren unter anderem durch Hochtemperaturtempern zu Nanophasen-getrennten Mustern geformt werden konnten. Der hydrophile Block wurde durch ein Lösungsmittelgemisch, das die SOA-AOA-Bindung spaltet, aus dem Nanomuster entfernt, um auf diese Weise einen leichten Zugang zu nanostrukturierten Oberflächen zu ermöglichen (Schema 2).

Nachdem die Autoren somit ein interessantes Beispiel für die Anwendung dieses hoch orthogonalen Systems zur Spaltung von supramolekularen Blockcopolymeren im Bereich der Nanomusterung geliefert haben, können nun weitere Anwendungen untersucht werden. Dazu zählen:

- 1) Die Herstellung von Stufenwachstumspolymeren basierend auf telechelen Präzisionspolymeren, die SOA- und AOA-Bindungshälften enthalten, oder – als Variante – von Stufenwachstumspolymeren auf Grundlage kleiner difunktioneller Einheiten, die beide Gruppen tragen. Diese Stufenwachstumspolymere können anschließend bei Bedarf aufgespalten werden.
- 2) Die Gestaltung von (hyper)verzweigten makromolekularen Strukturen, die SOA- oder AOA-Bindungshälften enthalten, um vernetzte Verbünde (Hydrogele eingeschlossen) herzustellen, die bei Bedarf durch ein Lösungsmittel aufgelöst werden könnten und damit sehr nützlich z.B. auf dem Gebiet der Zellwachstumssysteme sein könnten.
- 3) Wiederbeschreibbare Oberflächen, die z.B. mit AOA-Einheiten mithilfe lichtinduzierter chemischer Verfahren in einem räumlich aufgelösten Muster bedeckt werden und als Rezeptoren für SOA-funktionalisierte Polymerketten wie auch für Peptide und Proteine fungieren können. Die gemusterten Bindungshälften können anschließend durch einen Lösungsmittelwechsel freigesetzt werden.
- 4) Eine noch anspruchsvollere Aufgabe – jedoch nicht außerhalb des Möglichen – ist die Selbstorganisation in Lösung, um Mizellare Systeme zu bilden, die in ihrer äußeren Schale durch AOA/SOA-Assoziierung vernetzt und durch ein Lösungsmittel wieder zerlegt werden können, um z.B. eine Ladung aus der inneren Phase freizusetzen.

So verlockend diese möglichen Anwendungen auch sein mögen, ist es dennoch notwendig, umfangreiche Forschungen voranzutreiben, um zu belegen, dass das Bindungssystem auf andere Kombinationen von Polymersegmenten (inklusive diejenigen stimuli-responsiver Natur) anwendbar ist und dass die Bindungshälften in komplexere makromolekulare Architekturen eingebunden werden können. Für eine besondere Herausforderung halten wir das Feinabstimmen der Lösungsmittelgemische für das Schalten zwischen geschlossener und gespaltener Bindung, zusammen mit der Erfordernis der Löslichkeit der individuellen Polymere. Darüber hinaus benötigen manche Anwendungen (wie die Konstruktion reversibler, formbarer Hydrogele) Lösungsmittelgemische, die orthogonal zu zellulärem Material sind. Es ist eine unbeantwortete Frage, wie weit die molekulare Natur der Verbindungshälften verändert werden kann, um eine Anpassung an die erforderlichen Lösungsmittelgemische für die Bildung und spätere Spaltung der Bindungen zu erzielen. Zuletzt möchten wir erwähnen, dass das einzigartige makromolekulare SOA/AOA-Wasserstoffbrückensystem sicherlich anfällig für starke Entropieeffekte auf das Bindungsgleichgewicht ist. Diese sind eine Funktion der Länge der angebundenen makromolekularen Bausteine (und wahrscheinlich auch ihrer Persistenzlänge), wie erst kürzlich für das Paar Hamilton-Keil/Cyanursäure gezeigt werden konnte.^[10] Die Untersuchung des Entropieeffekts könnte eine Reihe von einzigartigen Gestaltungsmöglichkeiten für die Einstellung der Position des Gleichgewichtes eröffnen.

Die hochinnovative Kombination einer sehr stark bindenden Wasserstoffbrückenstruktur, die in einem bestimmten

Lösungssystem geknüpft wird und durch ein anderes Lösungsmittelsystem wieder gespalten wird, mit präziser Polymeregestaltung basierend auf der RAFT-Technologie zählt zu den herausragenden Beispielen der gegenwärtigen Forschung im Bereich der weichen Materie. Wir gehen davon aus, dass das System Anwendungen auf vielen Gebieten finden wird, inklusive den oben erwähnten.

Danksagung

Wir danken dem KIT für die fortlaufende finanzielle Unterstützung im Rahmen des Programms Biogrenzflächen in Technologie und Medizin (BIFTM) der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren e.V.. Ebenfalls danken wir Dr. Anja Goldmann (KIT) für ihre Hilfe bei der Gestaltung der Schemata.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11612–11614
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11776–11778

-
- [1] Siehe z.B.: A. Gregory, M. H. Stenzel, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 38–105.
[2] D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 173–219.

- [3] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
[4] Siehe z.B.: F. H. Schacher, P. A. Rupar, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898–7921; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8020–8044.
[5] Siehe z.B.: M. Langer, J. Brandt, A. Lederer, A. S. Goldmann, F. H. Schacher, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5330–5338.
[6] A. Bertrand, S. Chen, G. Souharce, C. Ladaviere, E. Fleury, J. Bernard, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3694–3704.
[7] K. Koo, H. Ahn, S.-W. Kim, D. Y. Ryu, T. P. Russell, *Soft Matter* **2013**, *9*, 9059–9071.
[8] D. Montarnal, N. Delbosc, C. Chamignon, M.-A. Virolleaud, Y. Luo, C. J. Hawker, E. Drockenmüller, J. Bernard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, DOI: 10.1002/anie.201504838; *Angew. Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/ange.201504838.
[9] Siehe z.B.: a) X. Yang, F. Hua, K. Yamato, E. Ruckenstein, B. Gong, W. Kim, C. Y. Ryu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6471–6474; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6633–6636; b) H. Zeng, H. Ickes, R. A. Flowers, B. Gong, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3574–3583.
[10] K. Pahnke, O. Altintas, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 774–777.

Eingegangen am 16. Juli 2015
Online veröffentlicht am 3. September 2015