

**Heft**

**2**

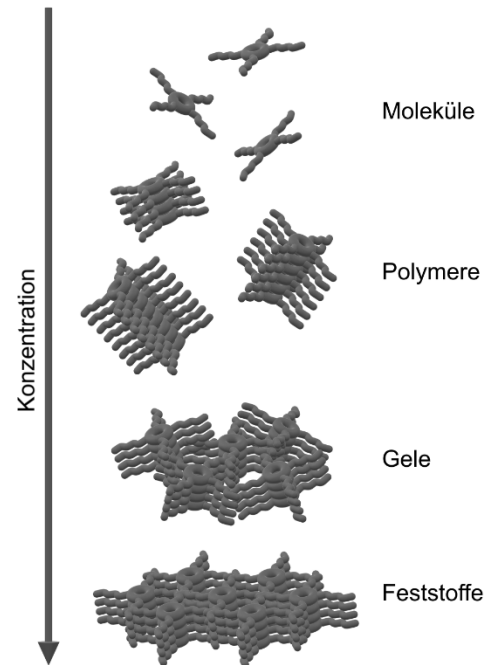
**2019/20**



**HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN**

**Institut für Chemie**

**Bringen Sie dieses  
Heft zu jeder  
Vorlesung mit, so dass  
Sie darin Notizen  
machen können.**



**Organische Chemie der Materialien**

**Supramolekulare Polymere**



ORGANISCHE CHEMIE DER MATERIALIEN

---

Dr. Michael J. Bojdys  
1'103 • Tel: +49 30 2093 **7383**  
E-mail: michael.janus.bojdys@chemie.hu-berlin.de

---

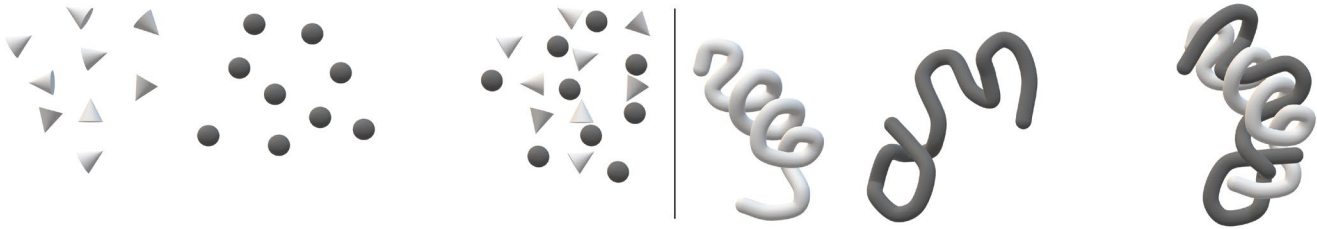
# 1. Supramolekulare Polymere

Dies sind Polymere, die entweder (i) Organisation oder Information auf einer höheren Ebene aufweisen, als nur an der Hauptkette, oder (ii) kleine Moleküle, die zu Polymer-artigen Strukturen zusammenkommen.

Beispiele für (i) beinhalten Blockcopolymere, flüssigkristalline Polymere, Polycatenane, Polyrotaxane. Beispiele für (ii) beinhalten plattenförmige (diskotische) und wasserstoffverbrückte Polymere.

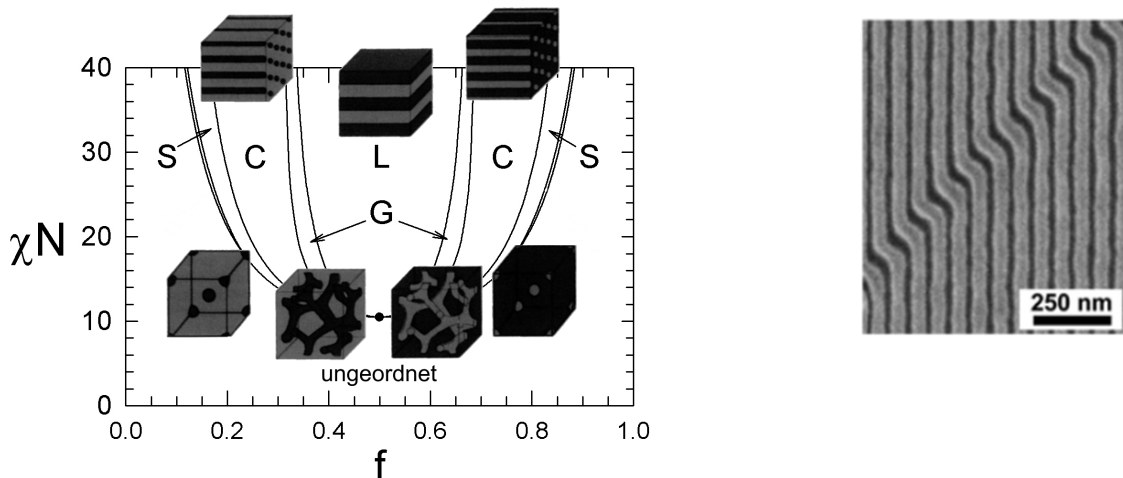
## Blockcopolymere

Werden für gewöhnlich über eine „lebende“ Polymerisationsmethode produziert. Dies erlaubt Kontrolle über Größe, Molmassenverteilung, und Einbindung von Co-Polymeren. Blöcke phasenseparieren für gewöhnlich in geordneten Domänen.



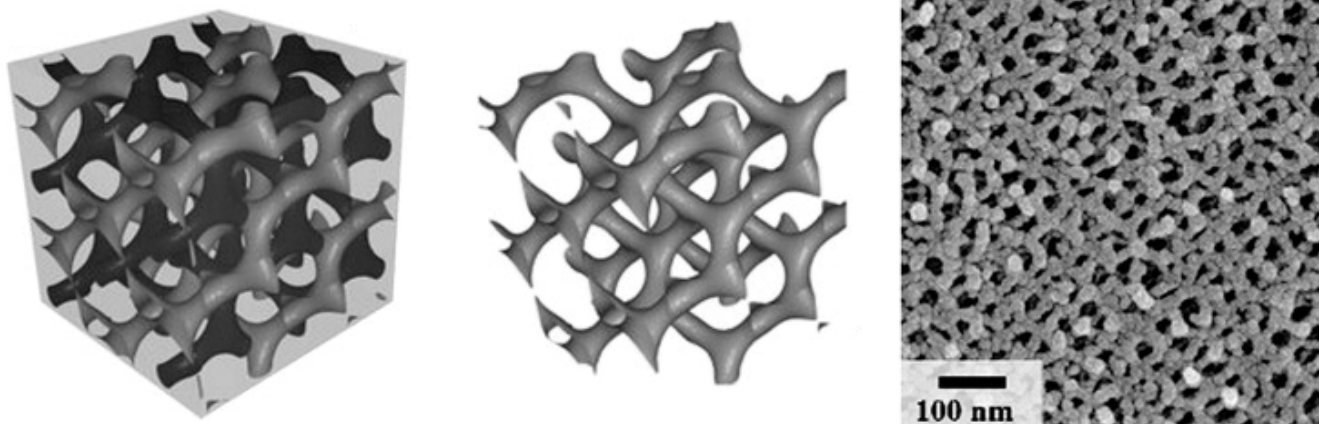
## Diblockaggregate

Im festen Zustand versucht das Material, die Oberfläche zwischen inkompatiblen Blöcken zu minimieren, aber gleichzeitig die Packung von Molekülen zu maximieren. Dies bedeutet, dass das Phasendiagramm von Blockcopolymeren durch einfache geometrische Argumente vorausberechnet werden kann.

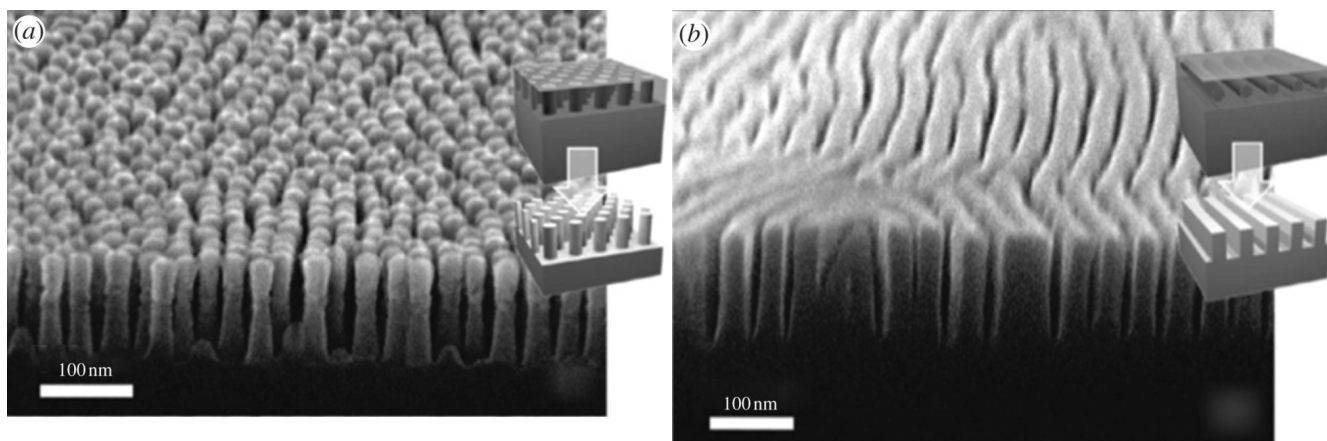


Die geordneten Strukturen sind potenziell sehr nützlich. Thermoplastische Elastomere nutzen einen kristallinen Block und einen weichen Gummiblock. Der kristalline Block quervernetzt die Struktur bei Raumtemperatur, schmilzt aber auch reversibel, was das Wirken des Gummiblocks ermöglicht.

Es gibt mittlerweile eine Fülle von Einsatzgebieten für diese Materialien. Beispielsweise kann eine der Blockcopolymerphasen selektiv (chemisch oder thermal) geätzt werden, um Nanokanäle und Hohlräume zu bilden. Diese ermöglichen Filtration oder Trennungsmembranen, Katalysatorträger etc.



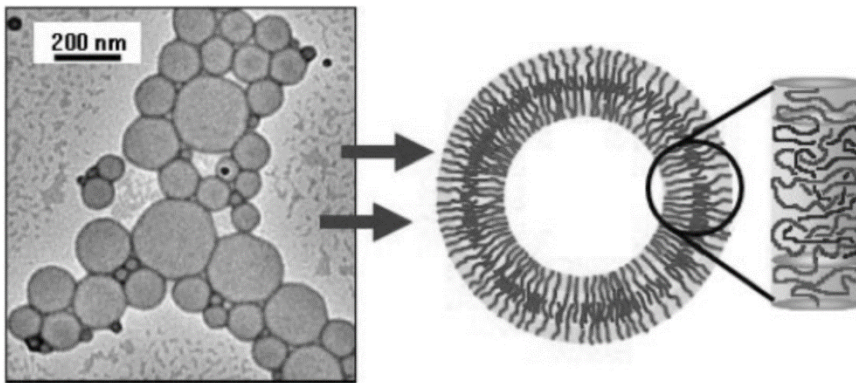
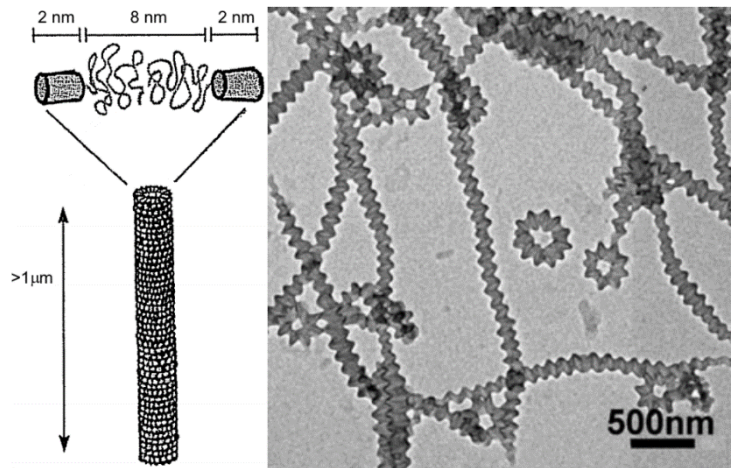
TiO<sub>2</sub> Netzwerke aus einem geätzten PS–TiO<sub>2</sub> Gyroidnanohybrid. [*Langmuir*, **2012**, 28, 8518]



Siliziumnanosäulen (a) und Tunnel (b) nach Templatierung mit PS-*b*-PMMA. [*J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 17725]

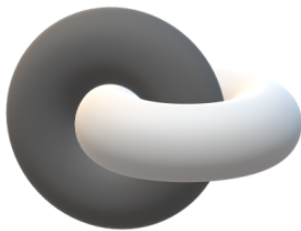
Triblockcopolymere bilden sehr komplexe Strukturen!

Blockcopolymere können superamphiphile Strukturen wie z.B. Mizellen und Gewinde ausbilden, allerdings auf einer viel größeren Skala als Tenside!

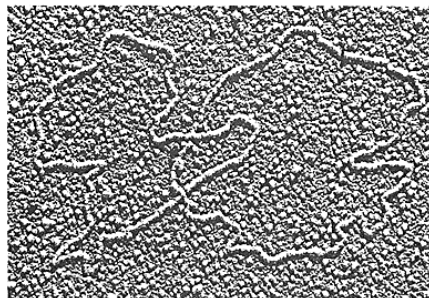


### Polyrotaxane und Polycatenane

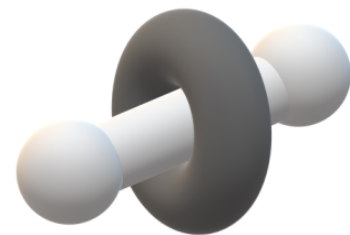
Ein Catenan ist ein Stoff, der aus zwei oder mehr mechanisch verknüpfter Ringe besteht, wohingegen ein Rotaxan ein durchgefädelter Ring ist. Catenane können manchmal in linearer DNS beobachtet werden.



Catenan



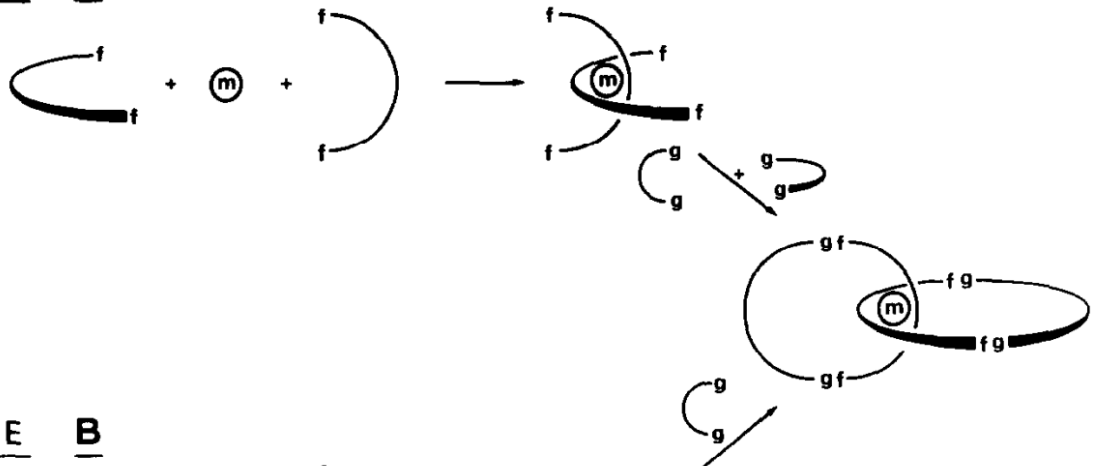
Mitochondriale DNS



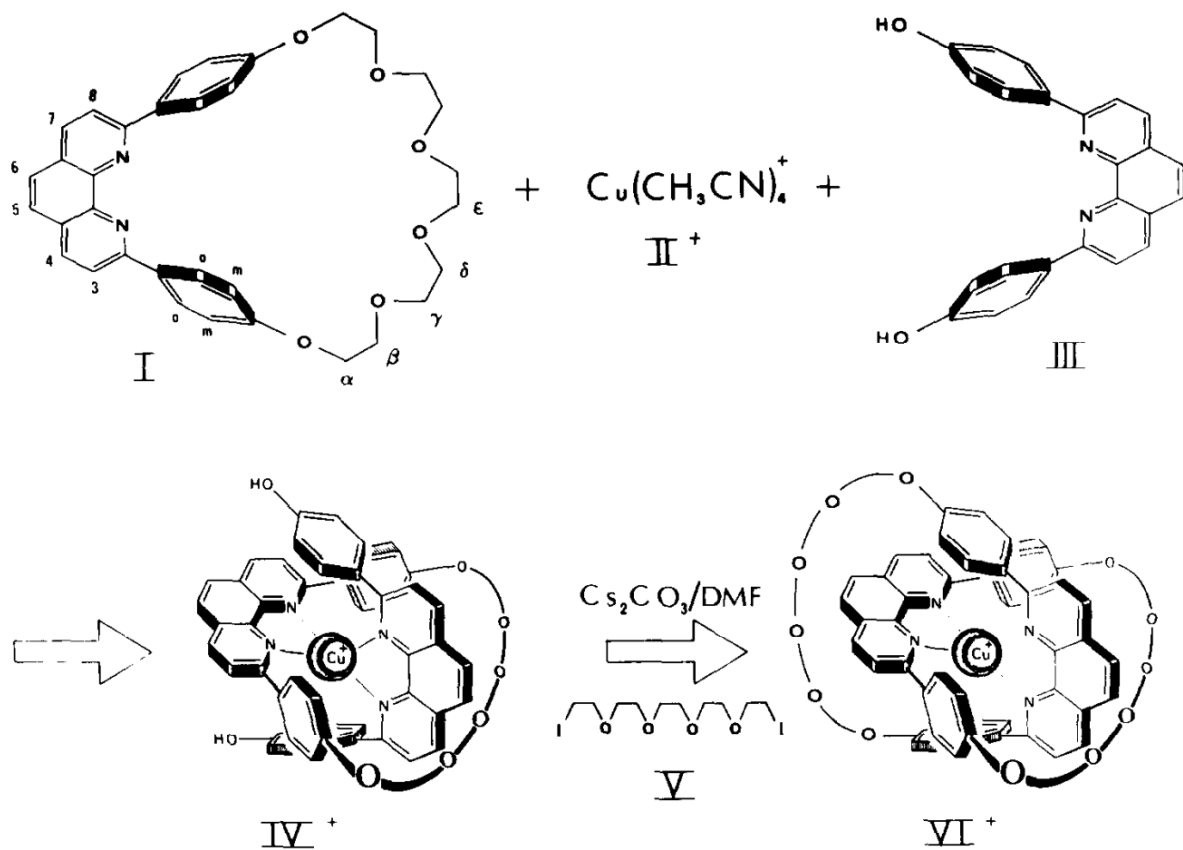
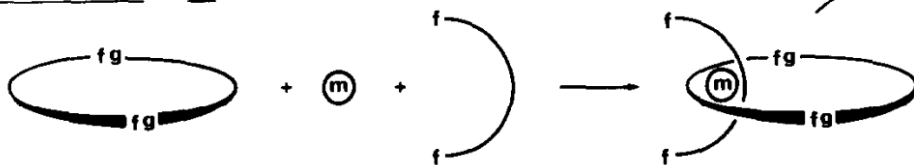
Rotaxan

Statistische Verfahren haben zu geringe Ausbeuten für solch artige Moleküle. Deshalb werden leistungsfähige koordinative oder templatierte Synthesen herangezogen.

**STRATEGIE A**



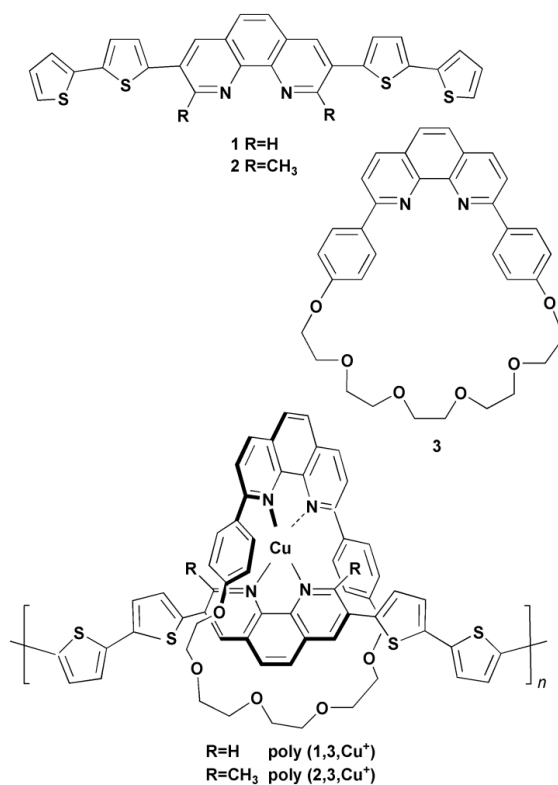
**STRATEGIE B**



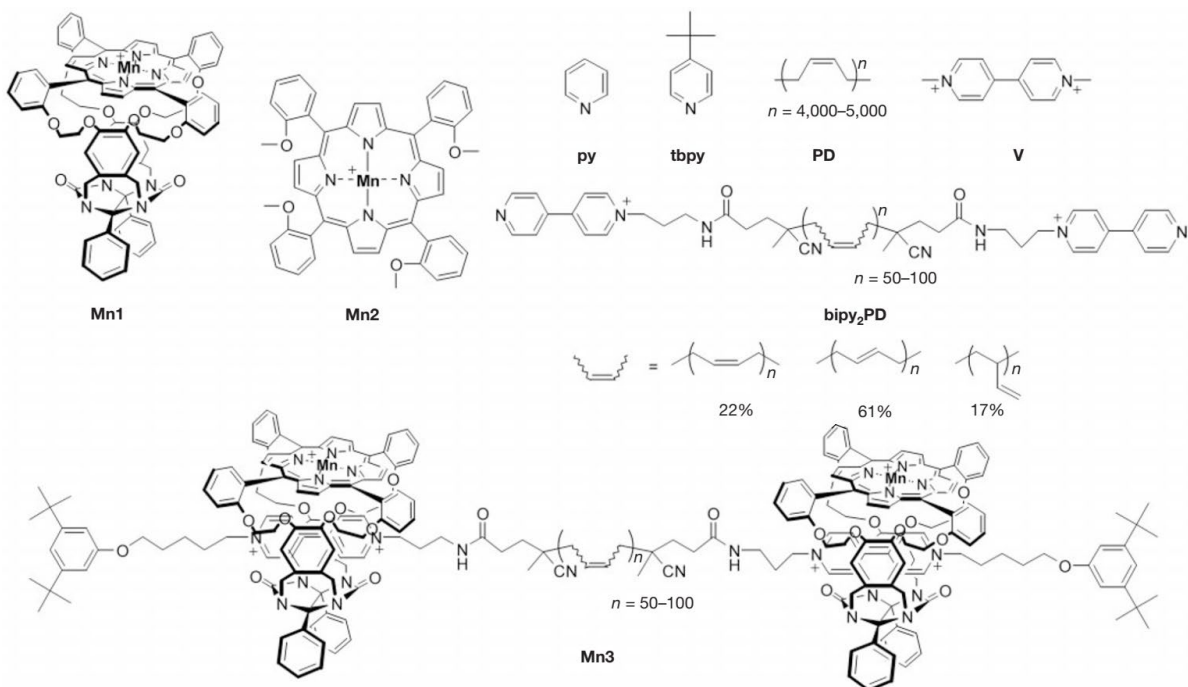
[Sauvage, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095.]

# Polyrotaxane

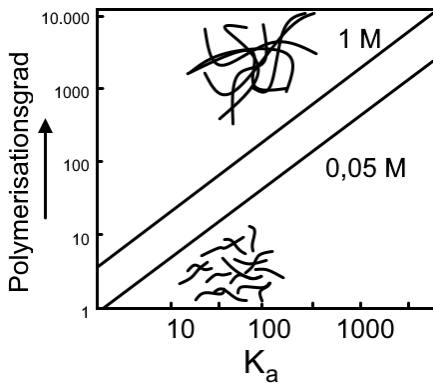
Schutz oder Modifizierung von Eigenschaften [New. J. Chem., 2002, 26, 1287.]



# Smarte Katalyse [Nature, 2003, 424, 915.]



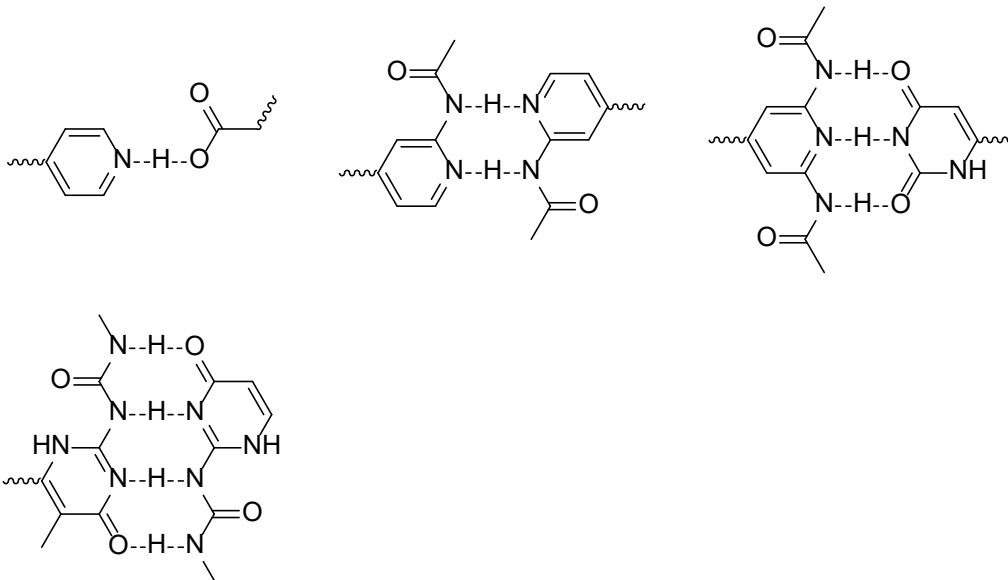
## Polymere durch Assoziation



Es gibt viele Verbindungen, die in schlechten Lösungsmittel oder im Festkörper stark miteinander assoziieren, um Polymer-artige Strukturen zu bilden. Die anziehenden Kräfte reichen von Wasserstoffbrückenbindungen, ionischen, V.d. Waals, bis zu hydrophobischen-hydrophilen Wechselwirkungen (WWs). Wasserstoffverbrückte Materialien assoziieren am besten in schwachen Lösungsmitteln. Um als Polymeraggregat zu gelten, sollte diese Assoziation – mindestens auf kurze Entfernungen – 1-dimensional sein.

Um lange Polymerstrukturen auszubilden sollte jedes Monomer eine hohe Assoziationskonstante ( $K_a$ ) haben. Einfache H-Brückenmotive, wie z.B. Carbonsäure-Amin WWs, haben eine  $K_a$  von 20 in  $\text{CHCl}_3$ . Dies resultiert in einem Polymerisationsgrad von ungefähr 20 bei 1,0 M, d.h. kleine Molmassen.

E. W. Meijer (Eindhoven) hat mehrere H-Brückenmonomere entwickelt, welche mehrere eine sehr hohe  $K_a$  haben. Um wirklich gute Bindung zu erzielen müssen 4 Monomere mittels mehrerer H-Brücken in einer jeden Verbindung zusammenkommen. Dies resultiert in Materialien, die sich einerseits wie Polymere in der festen Phase oder in nicht-polaren Lösungsmitteln verhalten, andererseits aber auch in polaren Lösungsmitteln wie z.B. DMF in Bestandteile mit kleinen Molmassen auflösen lassen. Beim Erhitzen ergeben sie Schmelzen niedriger Viskosität.

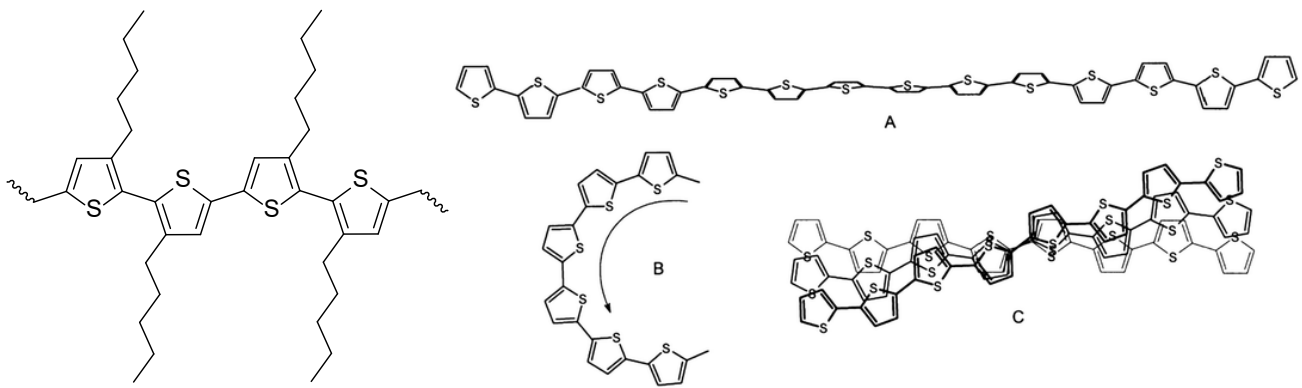


Nicht alle D-A Anordnungen sind gleich. DDAA wird als stärker selbstbindend betrachtet als eine DADA Anordnung auf Grund geringerer Abstoßung gleicher Gruppen.



## Circulardichroismus

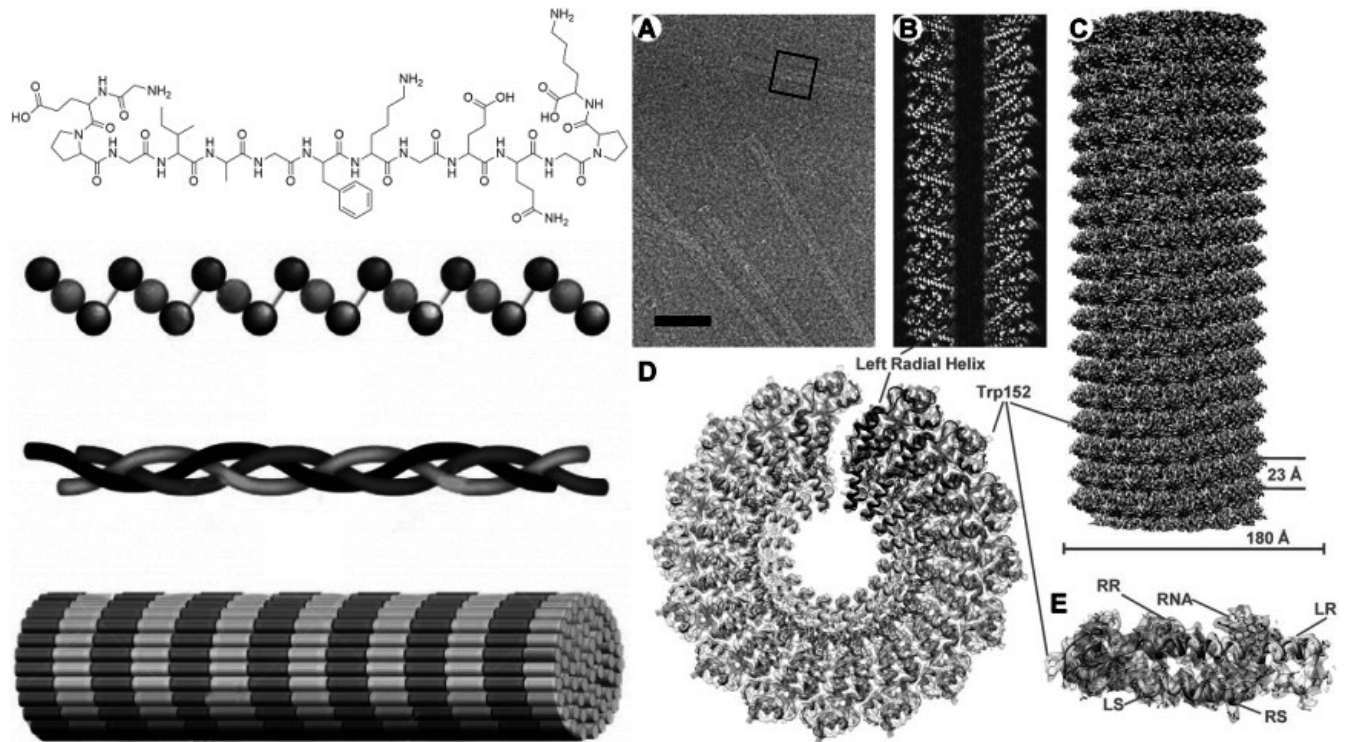
Viele Polymere mit chiralen Seitengruppen weisen eine supermolekulare Struktur auf. In vielen Fällen kann die exakte Struktur der supermolekularen Chiralität bisweilen nur geraten werden.



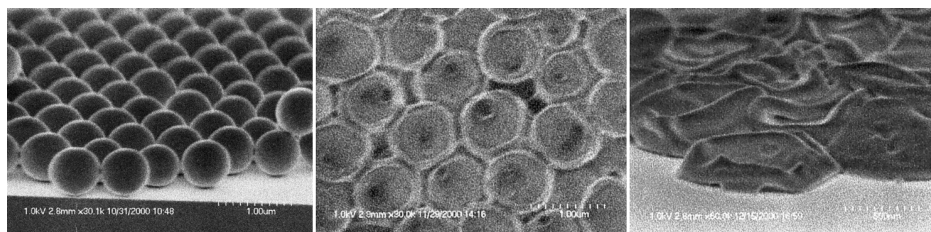
Nicht alle diese Seitengruppen müssen chiral sein. In einer Serie eleganter Experimente hat E. W. Meijer das Prinzip von „Soldaten und Offizieren“ ausgeführt. Hierin führen einige wenige Prozent chiraler Gruppen zu der selben Struktur wie 100% Chiralität, oder gar 51:49 R:S Seitengruppen. Dies gilt insbesondere für helikale Polymere, die keine starke Präferenz für Links- oder Rechtshändigkeit haben; hier genügen schon wenige Prozent Überschuss, um die Händigkeit der Helix in die eine oder andere Richtung zu kippen.

## Noch größere Strukturen erzeugen

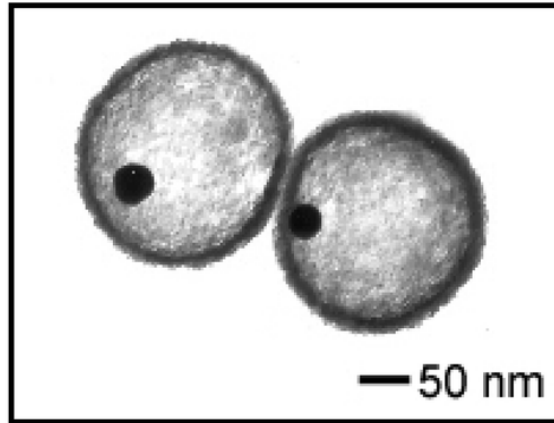
### Die Natur als Beispiel



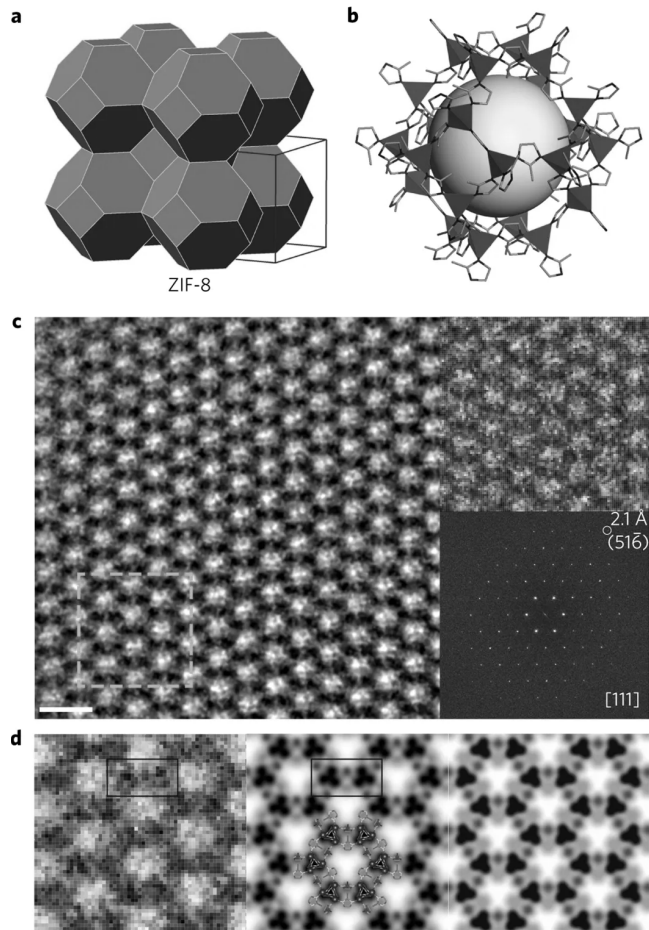
### Hohle Kapseln [J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 2002, 40, 1309]



**Hohle Kapseln mit Gold Nanopartikeln** [*J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 2384]



**Superverband von metall-organischen Koordinationspolymeren** [*Nat. Mater.*, 2017, 16, 532]



## In Richtung Anwendungen

**Gentherapie** [*Bioconjugate Chem.*, **1995**, 6, 639; *Mol. Pharmaceutics* **2015**, 12, 453]

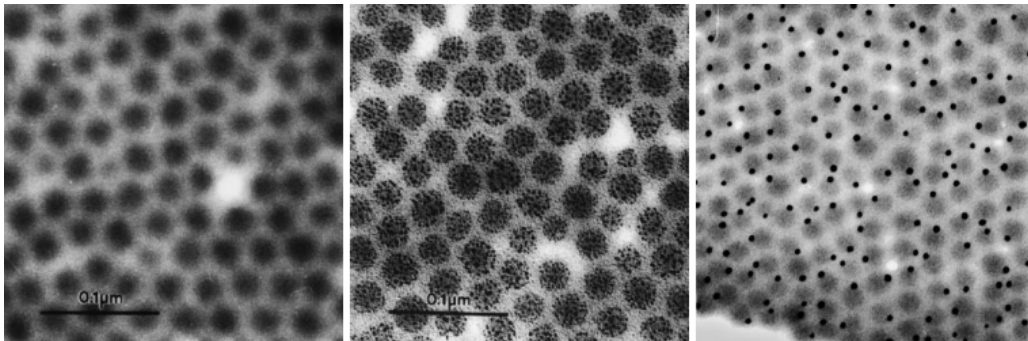
DNS ist negativ geladen und Zellen sind evolutionär so entwickelt, dass sie das direkte Eindringen von negativ geladenen Molekülen stoppen. Wie also kann DNS in die Zelle gelangen?

Unter Verwendung eines polykationischen Komplexes.

Allerdings oft unlöslich – verwende ein Blockcopolymer!

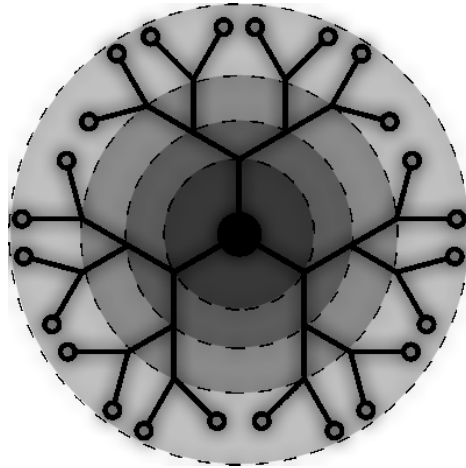
**Herstellung von Nanopartikeln** [*Adv. Mater.*, **1998**, 10, 195]

Wie hält man Partikel von Aggregation ab während des Wachstums? Einschluss in Blockcopolymer!



## **Dendrimere und hochverzweigte Materialien**

Ein Dendrimer ist eine perfekte verzweigte Struktur. Es hat fundamental andere Eigenschaften als ein klassisches Polymer, obwohl es ebenso Molmassen von 10.000 oder mehr erreichen kann.



Das Hauptinteresse an Dendrimern ist für gewöhnlich in ihrer hohen Löslichkeit/niedrigen Viskosität, in einem definierten Inneren, oder in der Anwesenheit eines definierten Äußerem mit mehreren funktionellen Gruppen verbunden (oder in allen drei Faktoren).

Der Innenraum eines Dendrimers ermöglicht vollständige Isolierung von Außenwirkung. Es kann als hydrophile Tasche in Wasser oder umgekehrt, oder als katalytisches Zentrum designt werden. Viele phosphoreszierende Stoffe quenchen sich gegenseitig oder übertragen ihre Exitonenergie sehr leicht. Einschluss solcher Stoffe in Dendrimern ermöglicht Emission ohne solche Verluste.

Die vielen von außen erreichbaren Endgruppen ermöglichen einen Einsatz als multiple Bindungsstelle für Virusinhibition. Dendrimere haben einen Vorteil gegenüber klassischen Polymeren, da sie als Einzelmoleküle (im Prinzip) ein gut definiertes Molekulargewicht haben und u.U. bessere Biokompatibilität haben.

## Synthese

Es gibt zwei Hauptstrategien – eine konvergente und eine divergente.

### Divergent (von innen nach außen).

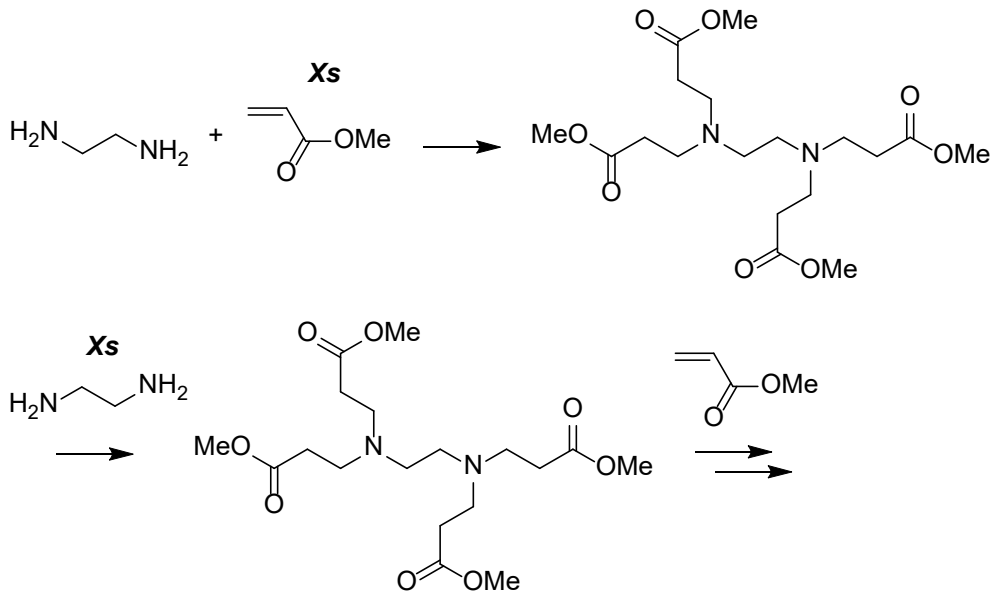
Fange mit einem Kern an, und baue aufeinanderfolgende Generation von Zweigen nach außen auf. Es muss ein gewisser Grad von Orthogonalität in die Synthese eingebaut werden, damit Monomere nicht untereinander reagieren. Dies kann erreicht werden durch:

- (i) Wechsel der reaktiven Endgruppen mit jeder Generation,
- (ii) Einsatz von Schutzgruppen
- (iii) Einsatz eines Überschusses von Reagenzien
- (iv) Einsatz orthogonaler reaktiver Gruppen.

Welche Strategie auch gewählt wird, es ist wesentlich, dass jeder Schritt mit höchster Ausbeute erfolgt. In späteren Generationen können bis zu 128 Gruppen versuchen, am Dendrimer anzukuppeln.

Als Beispiel für (iii) und (iv) dient die Synthese von PAMAM (Polyamidoamino-) Dendrimeren. Diese wurden ursprünglich bei der BASF synthetisiert und werden heutzutage kommerziell hergestellt, aber sie sind noch immer relativ teuer. Der Schlüssel, um die Kosten niedrig zu halten, ist, das Produkt zu keinem Zeitpunkt aufzureinigen zu müssen – im Gegenzug werden Reagenzien abdestilliert und die Reaktion wird zum Abschluss gebracht. Das Hauptproblem mit der divergenten Strategie ist, dass in den Fällen, in denen die Kupplung nicht zu 100% erfolgt, es annähernd unmöglich ist, das Produkt aufzureinigen, da Produkt und Verunreinigungen chemisch so ähnlich sind.

### **PAMAM („Starburst“)** [*Polym J*, 1985, 17, 117]



Andere kommerzielle Dendrimere sind erhältlich von DSM N.V. und basieren auf folgender Strategie:

Konvergente Strategien beruhen darauf, ein keilförmiges Dendron zu synthetisieren, und diese im letzten Schritt zu einem Dendrimer zu verkuppeln. Das bestbekannte und am häufigsten benutzte Dendron ist der Poly(phenylether) von Fréchet:

Die konvergente Route hat eine Reihe von Vor- und Nachteilen:

Einer der Hauptvorteile von Dendrimeren ist ihre hohe Löslichkeit auf Grund von schwachen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Allerdings führt dies auch zu schlechten mechanischen Eigenschaften.

Dendrimere haben niedrigere Viskositäten im Vergleich zu Polymeren des gleichen Molekulargewichtes, da intrinsische Viskosität proportional zu dem Volumen steht, welches ein Material eines bestimmten Molekulargewichts einnimmt (oder auch: invers proportional zur Dichte).

## Hochverzweigte Polymere

Hochverzweigte Polymere werden manchmal auch als „Dendrimere des armen Mannes“ bezeichnet. Sie sind potenziell sehr billig, teilen aber auch einige der Nachteile von Dendrimeren, insbesondere eine hochverzweigte, sehr kompakte Struktur.

Der einfachste Weg, diese Polymere zu erhalten, ist mittels einer  $AB_2$  Polymerisation:

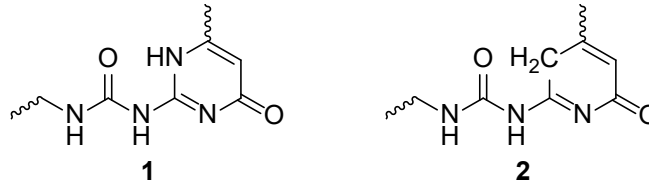
Nehmen Sie zur Kenntnis, dass ideale hochverzweigte Polymere eine zusammenführende Gruppe A haben und viele Außengruppen B. In der Praxis allerdings sind auf Grund von Zyklisierung oft nach kurzer Reaktionszeit keine A Gruppen mehr übrig.

Es ist dennoch möglich, hochverzweigte Polymere mit kleinen Polydispersitäten zu erhalten und zwar durch langsame Addition und den Einsatz von ein wenig „Saatmonomer“.

# Fragen

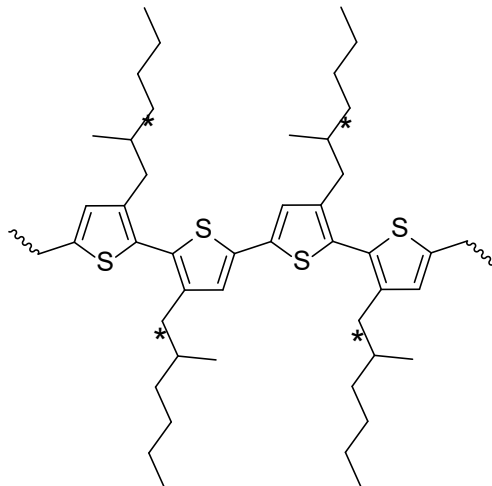
**1**

- (i) Erläutern Sie, warum Verbindung **2** mit sich selbst eine um  $10^3$  schlechtere Bindungskonstante hat, als mit Verbindung **1**.
- (ii) Verbindung **1** hat ein Enol-Tautomer welches in bestimmten Lösungsmitteln stabiler ist. Zeichnen Sie die Struktur des Tautomers und erläutern Sie, ob diese Form eine ähnliche Bindungskonstante hätte wie **1**. Vergessen Sie nicht, Bindungen zu rotieren, um das bestmögliche D-A Motiv zu finden.



**2**

Schlagen Sie ein mögliches Packungsmotiv für das chirale Polythiophen unten vor, welches im Festkörper zu supramolekularer Chiralität führt.



**3**

Zeigen Sie anhand eines geeigneten Diagramms auf, warum die kubische Phase weniger Grenzfläche bietet, als die lamellare Phase für einen kleineren Block gleichen Volumens. Warum bildet ein 50:50 Blockcopolymer keine kubische Phase aus?

**4**

Nach immensen Bemühungen hat ein Studierender ein 50:50 wt% Butadien:Styrol Blockcopolymer synthetisiert, welches eine schöne Schichtstruktur mit Abständen von 15 nm hat. Der Betreuer wollte allerdings ein Material mit Abständen von 20 nm. Schlagen Sie vor, wie der Studierende rasch ein geeignetes Material erhalten kann, ohne neues Blockcopolymer herzustellen.

**5**

Schlagen Sie für alle im Skript gezeigten Dendrimersynthesen mögliche Seitenreaktion vor.

**6**

Für eine typische Dendrimer-Serie G1-G7:

- (i) Bestimmen sie das Gewicht (Annahme Monomer = 1).
- (ii) Unter der Annahme, dass das Dendrimer eine Kugel ist, bestimmen Sie das Volumen (Annahme, dass jedes Monomer eine Länge von 1 hat und vollständig entfaltet ist).
- (iii) Tragen Sie Dichte gegen Generationsnummer grafisch auf.
- (iv) Bei welcher Generation erreicht das intrinsische Volumen sein Maximum?

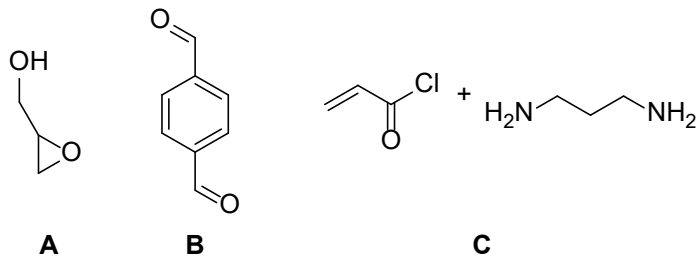
**7**

Dendrimere werden für gezielte Pharmakotherapie („targeted drug delivery“) erforscht. Erläutern Sie mögliche Vor- und Nachteile dieses Ansatzes.

**8**

Die folgenden Monomere wurden für die Synthese von hochverzweigten Polymeren eingesetzt. Schlagen Sie mögliche Strukturen der erhaltenen Polymere vor, unter folgenden Bedingungen:

- (i) **A** mit einer Base,
- (ii) **B** mit CuCl/Bipyridin
- (iii) **B** mit ZnCl<sub>2</sub>
- (iv) **B** mit AIBN
- (v) **C** beim Erhitzen

**9**

Hochverzweigte Polymere, die auf AB<sub>2</sub> Monomeren basieren (z.B. auf Bishydroxybenzoesäure) beinhalten oft gleich zu Beginn keine A Gruppen mehr. Trotzdem können sie oft noch weiterwachsen – warum?