



## Makromolekulare Metallkomplexe: vielseitig verwendbare Materialien\*\*

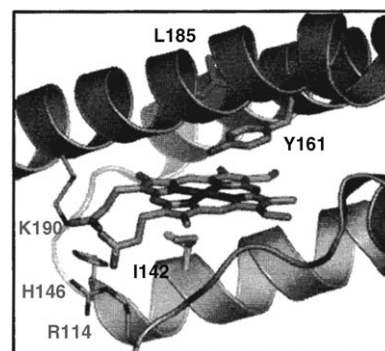
Dieter Wöhrle\*

Biologische Systeme nutzen eine ganze Reihe von Metallen, von den Alkalimetallen bis hin zu den Übergangsmetallen. Metalle beeinflussen in Lebewesen sowohl Wachstumsprozesse als auch den Metabolismus. Wichtige Beispiele sind Eisenporphyrine, die als Sauerstofftransportsysteme wirken, Chlorophylle in der Photosynthese für die Energieumwandlung sowie Metalloenzyme in verschiedenen katalytischen Reaktionen. In lebenden Systemen findet man koordinierte Metallionen oder auch Metallcluster, die durch kovalente, ionische oder koordinative Wechselwirkungen mit Biopolymeren stabilisiert sind. Die Natur zeigt, wie schwierig die Entwicklung metallhaltiger Makromoleküle ist, die nicht nur aktiv sind, sondern auch selektive Eigenschaften haben. Dementsprechend besteht großes Interesse daran, Kombinationen aus Metallionen oder Metallen, Liganden und Makromolekülen herzustellen, um so Materialien mit neuartigen Eigenschaften zu erhalten. Die ersten Arbeiten zu thermisch stabilen Polymerkomplexen und chelatisierenden Harzen wurden in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts veröffentlicht, und

Ende der 70er und Anfang der 80er Jahre begann schließlich die intensive Erforschung dieses Gebiets. Das erste internationale Symposium über makromolekulare Metallkomplexe wurde 1985 abgehalten, und nun fand bereits das elfte, von F. Ciardelli von der Universität Pisa organisierte „IUPAC International Symposium“ in Tirrenia (Pisa, Italien) statt. Rund 170 Teilnehmer aus 30 Ländern demonstrierten durch ihre Beiträge, dass das Interesse an diesem Forschungsgebiet immer noch wächst und eine Reihe von Fortschritten zu verzeichnen ist. Thema der Konferenzbeiträge war dabei die Kombination von Metallionen oder Metallen mit organischen oder anorganischen Makromolekülen.

Die wachsende Zahl makromolekularer Metallkomplexe macht eine einfache und klare Klassifikation notwendig.<sup>[1]</sup> Unter Typ I werden die Verbindungen zusammengefasst, in denen Metallionen oder -komplexe kovalent, koordinativ oder ionisch mit linearen oder vernetzten Makromolekülen verbunden sind. Bei Typ II ist der Ligand und bei Typ III das Metall Teil eines linearen oder vernetzten Makromoleküls, das somit das makromolekulare Gerüst bildet. Zu Typ IV zählen Substanzen, in denen Metallkomplexe oder Metallnanopartikel rein physikalisch in Makromoleküle eingebettet sind. Einige Höhepunkte der Konferenz sollen im Folgenden präsentiert werden.

Die Arbeitsgruppen von E. Tsuchida und H. Nishide (Tokio, Japan) befassten sich mit der Wechselwirkung von Luftsauerstoff mit Metallporphyrinen in Makromolekülen. Humanes Serumalbumin (HSA), ein Plasmaprotein im Blut, wurde durch ein proximales Histidin in einer Subdomäne modifiziert, und synthetische Häm-Derivate wurden inkorporiert. Dimere und tetramere Cluster dieses modifizierten HSA können bis zu 32 Häm-Moleküle enthalten. E. Tsuchida und T. Komatsu zeigten, dass dieses synthetische Hämoprotein Sauerstoff ebenso bindet und freisetzt wie Hämoglobin. Dieses „O<sub>2</sub>-transportierende Plasmaalbumin“ ist nicht nur für den Ersatz roter Blutkörperchen, sondern auch als O<sub>2</sub>-therapeutisches Reagens von Bedeutung (Abbildung 1).<sup>[2]</sup> H. Nishide berichtete über die koordinative Verknüpfung von Co-



**Abbildung 1.** Koordinativ gebundene prosthetische Hämgruppe in der Häm-Tasche einer Subdomäne eines rHSA-Mutanten (nach einer Kristallstrukturanalyse).

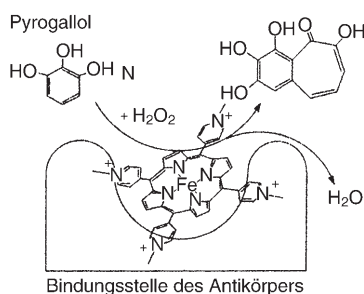
balt(II)-porphyrinderivaten mit Copolymeren aus Octylmethacrylat und Vinylimidazol oder ihre Einbettung in Nafion-Membranen. Das in diesen Polymermembranen eingebettete Cobaltporphyrin kann Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und somit Sauerstoff von den anderen Gasen des Luftgemischs abtrennen. Mit einer Anwendung konnte der Sauerstoffgehalt der Luft von 21 auf über 90 % gesteigert werden (H. Nishide in Lit. [1]).

Nicht nur die Bindung kleiner Moleküle durch makromolekulare Metallkomplexe ist von großem industriellem Interesse, sondern auch die Aktivierung dieser Komplexe in katalytischen Reaktionen.<sup>[1]</sup> Ein vielversprechender Ansatz für das Katalysatordesign ist die Verwendung wasserlöslicher makromolekularer Metallkomplexe. Auf diese Weise kann die katalysierte Reaktion in einem Zweiphasensystem durchgeführt werden, wobei sich der makromolekulare Katalysator in der wässrigen Phase und die Ausgangsverbindungen und Produkte in der organischen Phase befinden. Dies erlaubt Reaktionen unter quasi homogener Katalyse, eine einfache Abtrennung der Produkte und die Wiederverwendung der wässrigen Phase mit dem Katalysator. E. A. Karakhanov and A. Maksimov (Moskau, Russland) beschrieben wasserlösliche Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Dendrimere und Cyclodextrine als geeignete Träger für Übergangsmetallkatalysatoren, die in Oxidationen, Hydroxylierungen, Hydroformylierungen und Carbonylierungen erfolgreich eingesetzt werden konnten (E. A. Karakhanov in Lit. [1]). Eine interessante

[\*] Prof. Dr. D. Wöhrle  
Universität Bremen  
Institut für Organische und  
Makromolekulare Chemie  
P.O. Box 330404, 28334 Bremen  
Fax (+49) 2184935  
E-mail: woehrle@chemie.uni-bremen.de

[\*\*] 11. IUPAC-Symposium „International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes“, Tirrenia/Pisa (Italien) vom 10. bis 13. September 2005.

Entwicklung ist die Verwendung natürlicher Makromoleküle als Träger für synthetische Katalysatoren; ein Beispiel sind Komplexe des kationischen *meso*-Tetrakis(4-*N*-methylpyridyl)porphyrins und seiner Analogen, die bekanntermaßen an DNA binden. H. Yamaguchi und A. Harada (Osaka, Japan) verknüpften den Fe<sup>II</sup>-Komplex dieses Porphyrins mit dem monoklonalen Antikörper 12E11G. Der resultierende makromolekulare Metallkomplex zeigt eine bemerkenswerte Aktivität bei der Oxidation von Catechol, Guajacol und Pyrogallol mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Abbildung 2).<sup>[3]</sup>



**Abbildung 2.** Komplex eines kationischen Fe<sup>II</sup>-Porphyrins mit einem Antikörper und seine katalytische Aktivität in der Oxidation von Pyrogallol.

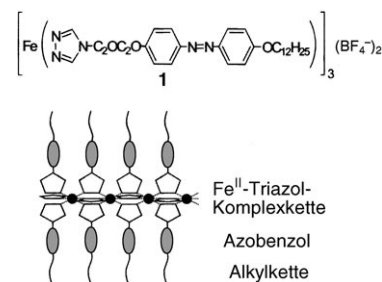
Das System hat eine Peroxidaseaktivität, die annähernd der von Meerretichperoxidase entspricht, und ist darüber hinaus stabiler als die natürliche Peroxidase.

Ein klassisches Gebiet für die praktische Anwendung makromolekularer Metallkomplexe ist die Bindung von Übergangsmetallionen an Makromoleküle zur Reinigung von Abwässern oder Erdreich.<sup>[1]</sup> In mehreren Beiträgen wurden neue Liganden und effiziente Techniken zur Bindung von Metallionen vorgestellt, die zu einer erhöhten Selektivität bei der Abtrennung von Metallionen geführt haben. E. Rosenberg (Missoula, USA) optimierte SiO<sub>2</sub>-Polyamin-Hybridverbindungen durch Silylierung von Kieselgel und anschließende Reaktion mit Polyaminen. Die durchschnittliche Porengröße ist ein wesentlicher Parameter für die Leistung des Gels, während die Polymerstruktur und das Molekulargewicht einen großen Einfluss auf die Metallelektivität haben. A. Kaledkowski (Wrocław, Polen) präsentierte einen Calix[4]pyr-

rol[2]thiophen-Liganden. Nach dessen Verknüpfung mit vernetztem Polystyrol erhielt er ein Harz für die Aufnahme von Metallionen. Bei entsprechenden Versuchen wurden Verteilungskoeffizienten für Edelmetallionen (Pt, Ag, Au) ermittelt, die um 2–4 Größenordnungen höher lagen als die für andere Übergangsmetallionen. Eine vielversprechende Technik zur Entfernung von Metallionen aus Abwasser ist die Membranultrafiltration („liquid-phase polymer-based retention“, LPR). Die Verwendung wasserlöslicher Polymere mit verschiedenen chelatisierenden Gruppen mit hoher Affinität zu Übergangsmetallionen in der LPR-Technik wurde sowohl von B. L. Rivas (Concepcion, Chile) als auch R. Molinari (Rende, Italien) beschrieben.<sup>[4]</sup>

Als Beispiel für makromolekulare Metallkomplexe vom Typ II soll hier der Beitrag von C. Lo Sterzo et al. (Teramo, Italien) erwähnt werden. Sie entwickelten eine mehrstufige Pd-vermittelte Eintopfsynthese von Polyarylenethinyl-Copolymeren mit der allgemeinen Formel  $[-C\equiv C-A-C\equiv C-B-]_n$  (A = 2,5-Dialkoxy-substituierte 1,4-Phenylene; B = substituierte Thiophene, Porphyrine, Phenanthroline etc.). Block A ist für die mechanische Stabilität und Verarbeitbarkeit, Block B für die funktionellen Eigenschaften des Materials verantwortlich. Durch geeignete Wahl der B-Blöcke konnten interessante Materialien für sensorische und elektronische Anwendungen erhalten werden.<sup>[5]</sup>

Die Selbstorganisation zu eindimensionalen Typ-III-Polymeren ist eine aussichtsreiche Bottom-up-Strategie zur Herstellung von Nanoschaltungen. N. Kimizuka (Fukuoka, Japan) berichtete über supramolekulare Pt<sup>II</sup>/Pt<sup>IV</sup>-Lipid-Komplexe, die sich in Lösung zu eindimensionalen Nanodrähten zusammenlagern.<sup>[6]</sup> Auch die lipophilen Triazol-Komplexe  $[M^I(1)_3](BF_4^-)_2$  (M = Fe, Co) aggregieren in CHCl<sub>3</sub> (Abbildung 3) und bilden nach Wärmebehandlung gelartige Netzwerke. Nanofasern des entsprechenden Eisenkomplexes sind 6 nm breit (Durchmesser einer Kette) und ca. 100 nm lang. Bei UV-Bestrahlung erfolgt eine reversible *trans-cis*-Isomerisierung der Azogruppe, und die faserartige Nanostruktur wandelt sich in eine unregelmäßige Kornstruktur um. Dieses Umschalten auf der Nanome-



**Abbildung 3.** Eindimensionale Kette eines photosensitiven Fe<sup>II</sup>-1,2,4-Triazol-Komplexes mit Ligand 1 mit Azobenzol-Chromophoren in lipophilen Ketten.

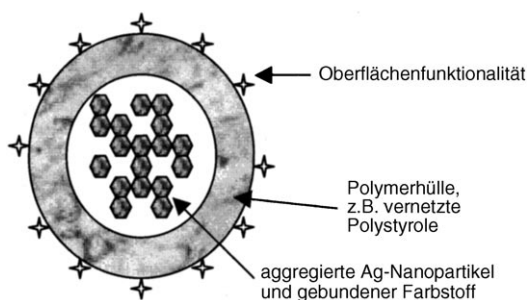
terebene ist für eine dynamische Kontrolle elektromagnetischer Eigenschaften interessant. S. Higuchi (Tsukuba, Japan) beschäftigte sich in seinem Beitrag mit der Selbstorganisation von aus 1,4-Bis(terpyridyl)benzol und Fe<sup>II</sup> oder Co<sup>II</sup> synthetisierten Polymeren zu metallosupramolekularen Polyelektrolyten, die reversible Farbänderungen bei Oxidation und Reduktion zeigen.

Polymere des Typs IV werden bekanntlich für Doppelschicht-Photorezeptoren in Laserdruckern verwendet, wo in Polymere eingebettete Titanylphthalocyanincluster als Photoleiter aktiv sind (Quantenausbeute des Photostroms: >90 %!). D. Wöhrle (Bremen) beschrieb die Herstellung dünner Filme aus Polymeren, die sorgfältig konzipierte Phthalocyanine in monomolekularer Verteilung enthielten. Diese Metallkomplexe zählen zu den aktivsten bekannten Verbindungen für die optische Begrenzung („optical limiting“, OL), die eine nichtlineare optische Eigenschaft dritter Ordnung ist.<sup>[7]</sup> Die Lichtdurchlässigkeit eines optischen Begrenzers ist bei normalen Lichtintensitäten hoch, bei intensiver Lichteinwirkung jedoch gering. Aufgrund dieses Phänomens sind derartige Materialien z.B. für den Schutz der Augen, optischer Elemente und optischer Sensoren vor intensiven Laserpulsen geeignet. Kürzlich wurde festgestellt, dass die OL-Eigenschaften von Phthalocyaninen in mehrschichtigen Filmen von Polymethylmethacrylat und PVC in den meisten Fällen ausgeprägter sind als in Lösung.

Der Forschungsbereich der Metallnanopartikel in Polymeren gewinnt immer mehr Aufmerksamkeit. Da die Fortschritte auf diesem Gebiet in kürz-

lich veröffentlichten Büchern nachzulesen sind,<sup>[8]</sup> soll hier nur ein Beitrag über ein Verbundmaterial erwähnt werden. P. A. G. Cormack (Glasgow, Großbritannien) beschrieb die Synthese von Multikomponentenpartikeln: Zunächst werden Farbstoffe an kolloidale Silberpartikel adsorbiert. Anschließend werden diese modifizierten Partikel in Kügelchen aus vernetztem Polystyrol eingeschlossen. Die äußere Oberfläche der Kügelchen (Durchmesser: ca. 1 µm) wird abschließend mit funktionellen Gruppen versehen (Abbildung 4).<sup>[9]</sup> Nach der Anlagerung von Oligonucleotid-Targets kann eine komplementäre DNA mit der modifizierten Oberfläche wechselwirken. Mithilfe von „surface enhanced resonance Raman scattering“ (SERRS) wird nun die DNA analysiert. Der SERRS-Nachweis ist um fast drei Größenordnungen empfindlicher als der Fluoreszenznachweis.

Die Konferenzbeiträge zeigten eindrucksvoll die schnelle Entwicklung auf



**Abbildung 4.** Verkapselung von mit Farbstoffen markierten Silbernanopartikeln in Polymerkügelchen mit funktionalisierter Oberfläche für SERRS-Untersuchungen.

diesem interdisziplinären Gebiet der Materialwissenschaften. Zum einen wurden klassische Anwendungen wie die Metallionenbindung und Katalyse verfeinert, zum anderen wurden durch Selbstorganisation neue metallhaltige supramolekulare Strukturen mit interessanten Eigenschaften erhalten. Die wichtigsten Beiträge werden 2006 in einer Sonderausgabe von *Macromolecular Symposia* (Wiley-VCH) veröffentlicht.

- [1] D. Wöhrle, A. D. Pomogailo, *Metal Complexes and Metals in Macromolecules*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [2] T. Komatsu, N. Ohmichi, P. A. Zunsain, S. Curry, E. Tsuchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14304.
- [3] H. Yamaguchi, K. Tsubouchi, K. Kawaguchi, E. Horita, A. Harada, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6179.
- [4] a) B. L. Rivas, E. D. Pereira, I. Moreno, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 173; b) R. Molinari, S. Gallo, P. Augurio, *Water Res.* **2004**, *38*, 593.
- [5] A. Micozzi, M. Ottaviani, C. Lo Sterzo, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 143.
- [6] K. Kuroiwa, T. Shibata, A. Takada, N. Nemoto, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2016.
- [7] S. M. O'Flaherty, S. V. Hold, M. J. Cook, T. Torres, Y. Chen, M. Hanack, W. J. Blau, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 19.
- [8] a) A. D. Pomogailo, V. N. Kestelmann, *Metallopolymer Nanocomposites*, Springer, Berlin, **2005**; b) L. Nicolais, G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites*, Wiley, New York, **2005**.
- [9] A. F. McCabe, C. Eliasson, R. A. Prasath, A. Hernand-Santana, I. Apple, P. A. G. Cormack, *Faraday Discuss.* **2005**, *132*, in press.

DOI: 10.1002/ange.200503544



## Best of Angewandte Chemie Sonderausgabe 2005:

Auf 426 Seiten werden die zwölf besten Aufsätze aus dem Jahr 2004 präsentiert. Der Verlag gibt die Hefte zum Preis von € 29,- (plus MwSt.) ab, solange der Vorrat reicht.

Bestellungen richten Sie bitte an: [CLeitner@wiley-vch.de](mailto:CLeitner@wiley-vch.de)

Studentische GDCh-Mitglieder\* können das Heft kostenfrei anfordern: [m.pasch@gdch.de](mailto:m.pasch@gdch.de)

\* Studentischer GDCh-Jahresbeitrag: € 30,-.