

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer neuartigen Methode zur Darstellung linearer Polycatenane. In diesem Zusammenhang wird eine geeignete Grundstruktur in mehreren Modifikationen vorgeschlagen. Anhand theoretischer Berechnungen zu den geometrischen Strukturen und relativen Energien der Konformere wird eine Hierarchisierung dieser Zielmoleküle vorgenommen, um eine Empfehlung für eine spätere Laborsynthese aussprechen zu können. Vielversprechende Strukturen werden anhand berechneter IR-Spektren charakterisiert.

Abstract

This thesis outlines a novel method for the synthesis of linear polycatenanes. To this end, an appropriate basic structure is established in several modifications. Theoretical computations of these molecular structures are carried out including geometrical structures and relative energies of the conformers. Based on these considerations, a promising target molecule is recommended for lab synthesis and characterized applying theoretical IR-spectroscopy methods.

1 Einleitung

1.1 Stand der Forschung

In den vergangenen Jahrzehnten haben synthetische Materialien nicht nur im alltäglichen Leben, sondern auch in Spezialanwendungen weitreichende Verbreitung gefunden. Die spezifischen Eigenschaften von Polymeren sind durch deren chemische Zusammensetzung und ihren jeweiligen räumlichen Aufbau bestimmt. Hierzu zählen die Konformation sowie die Wechselwirkung der Moleküle untereinander. In diesem Zusammenhang stellt die Einführung rein mechanisch verbundener Einzelstrukturen, wie sie im Rahmen dieser Masterarbeit vorgestellt werden, eine interessante Form der Einflussnahme auf die Architektur der Polymere dar.

Der Aufbau polymerer Strukturen zu Makromolekülen erfolgt in der Regel über eine kovalente Bindung der einzelnen Monomere untereinander. Eine andere Form der Verknüpfung erfolgt bei den sog. Catenanen (lat. Kette, Fessel [1]). Hierbei sind die Untereinheiten mechanisch verknüpft und chemisch voneinander unabhängig. Sie können nur unter Bindungsbruch in ihre Einzelkomponenten getrennt werden, obwohl zwischen ihnen keine chemische Bindung vorliegt. Zusammen bilden diese ein einziges Molekül [2]. Man kann eine homologe Reihe von Catenanen definieren, beginnend mit dem [2]-Catenan, wobei die Zahl in Klammern der Anzahl der verbundenen Cyclen entspricht [3]. Hierbei handelt es sich um das einfachste Catenan, welches aus zwei cyclischen Strukturen zusammengesetzt ist, analog zu zwei ineinander verschränkten Kettengliedern [2] [4].

Catenane an sich sind keine chiralen Moleküle. Erst durch Hinzufügen einer Richtung der Windung, die hier durch gerichtete Pfeile symbolisiert wird, lassen sich topologische Enantiomere konstruieren. Ein solches Enantiomerenpaar aus gerichteten Ringen ist in Abb. 1 gezeigt [5].

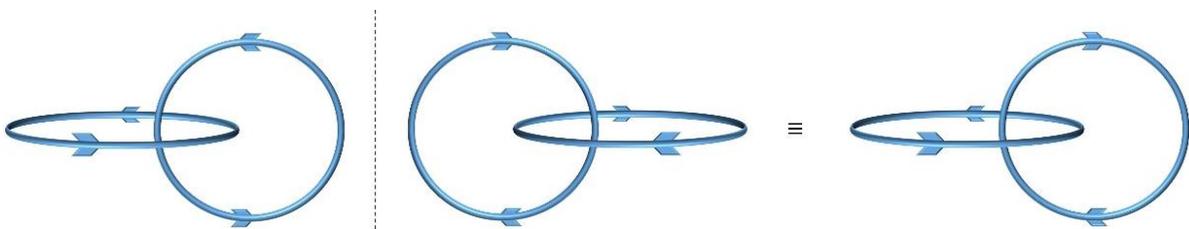


Abb. 1 Enantiomerenpaar von [2]-Catenanen (links und Mitte) sowie rotierte Ansicht des mittleren Catenans (ganz rechts) (eigene Abbildung nach Quelle [5]).

Natürlich kommen [2]-Catenan-Verbindungen in mitochondrialer Desoxyribonukleinsäure (DNS) von HeLa-Zellen (menschliche Epithelzellen eines Gebärmutterhals-Karzinoms) sowie von leukämischen Leukozyten vor. Die einzelnen Makrocyclen haben hierbei einen Umfang von 5μ und konnten elektronenmikroskopisch (siehe Abb. 2) sowie über ihr spezifisches Denaturierungsverhalten und die Veränderung ihrer Dichte im Vergleich zur offenkettigen DNS nachgewiesen werden [2].

Weitere natürliche Catenane kommen in cyclischer mitochondrialer DNS in unbefruchteten Seeigelleiern und viral modifizierten Mäusezellen vor [6] [7].

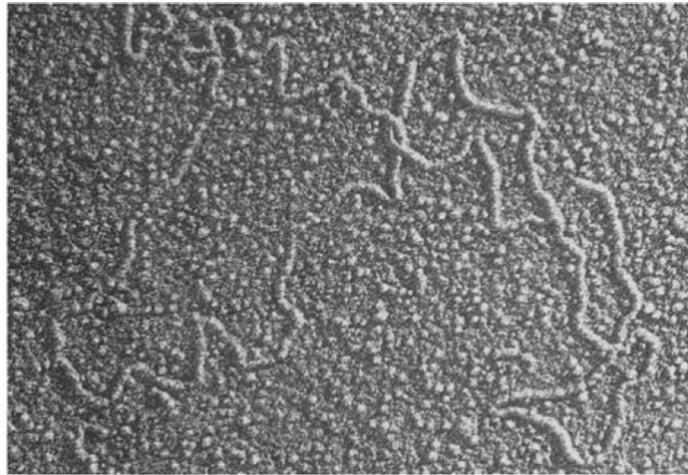


Abb. 2 Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Catenan-DNS [6].

Die Verschränkung der Kettenglieder führt im Vergleich zu konventionellen Bindungsformen zu einer Erhöhung der Anzahl der Freiheitsgrade und zu einer Drehbarkeit der Einzelkomponenten des Catenans gegeneinander. Aufgrund dieser Eigenschaften ergeben sich interessante Charakteristika für Catenane [8]. So weisen Niu und Gibson sowie Wu darauf hin, dass Catenane im Vergleich zu Polymeren mit ähnlichen vielen Monomereinheiten veränderte mechanische Eigenschaften und eine im Vergleich zu konventionellen Polymeren unterschiedliche Konformation, Rheologie und Dynamik aufweisen [8] [9].

Ferner sind Auswirkungen auf die thermische wie auch elektrische Kapazität und Leitfähigkeit denkbar. Folglich wären auf breiter Ebene zugängliche Catenane unter anderem für Anwendungsbereiche in der Wärmespeicherung, Thermoelektrizität und Elektronik von Interesse.

Um die makroskopischen Eigenschaften von Catenanen besser analysieren zu können, wären Oligomere oder Polycatenane sehr zuträglich. Allerdings sind bis heute maximal lineare [5]-Catenane zugänglich [10].

Für die Synthese von linearen [n]-Catenanen, die nur aus mechanisch verbundenen zyklischen Komponenten bestehen, wurden bisher verschiedene Ansätze vorgeschlagen. 1960 wurde erstmals über einen statistischen Ansatz zur Synthese eines Catenans berichtet [11]. Hierbei liegen lineare Verbindungen mit funktionellen Endgruppen, die einen Ringschluss zulassen, und zyklische Moleküle gemeinsam vor. Befindet sich während der Ringschluss-Reaktion ein Zyklus "aufgefädelt" auf dem

linearen Molekül, so kommt es zur Bildung eines Catenans. Eine solche intraanulare Position ist jedoch unwahrscheinlich, sodass die Ausbeuten unter 1% liegen.

Eine Weiterentwicklung dieses Ansatzes ist die Einführung einer Hilfsbindungen zwischen dem zyklischen und dem linearen Edukt zur Verbesserung der Ausbeuten. Wasserstoffbrückenbindungen können zu diesem Zweck verwendet werden [12] [13] [14].

Unter anderem Stoddart verwendet hierzu π/π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen [15]. 1958 konnten Zyklodextrine auf Dithiole aufgefädelt werden, indem hydrophobe und hydrophile Wechselwirkungen genutzt wurden [16].

Auch kovalente Hilfsbindungen werden verwendet, beispielsweise Acetale [2] [17] und Carbonate [18].

Die Nutzung von Übergangsmetallkomplexen als Template für die Catenansynthese wurde durch Sauvage etabliert [5]. Hierbei werden die Substratmoleküle im Ligandenfeld des Ions so ausgerichtet, dass beim Ringschluss eine Verschlingung zum Catenan induziert wird. Beispielsweise werden zwei 2,9-Bis(p-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin-Liganden so komplexiert, dass bei der anschließenden Zyklisierung zwei sich durchdringende Ringe entstehen. Nach der Dekomplexierung mit KCN wird das Catenan freigegeben [5]. Besonders herauszustellen sind hierbei die Arbeiten von Shaffer und Tsay [19]. Ähnlich zum Verfahren in der vorliegenden Arbeit wird zunächst ein Polymer gebildet. In nachfolgenden Schritten erfolgen der Ringschluss und abschließend die Freigabe des Catenans. Bei Shaffer und Tsay kommt jedoch ein Metallion für die Präorganisation zum Einsatz, worauf im vorliegenden Verfahren verzichtet werden kann.

1.2 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit möchte einen Beitrag leisten, höhergradige Catenane zugänglich zu machen, indem ein neuartiges Verfahren zur Bildung einer solchen Catenanstruktur vorgeschlagen wird. Der hier vorgeschlagene Ansatz zum Aufbau des Catenans unterscheidet sich von bisherigen: Zum einen wird nicht ein Kettenglied nach dem anderen angehängt, zum anderen wird nicht auf die bisher verwendeten Formen der Präorganisation zurückgegriffen - bisher wird meist unter Einsatz von Metallionen

als Templat gearbeitet, um höhergradige Catenane zu erzielen [5]. In der hier vorliegenden Arbeit wird von einer konventionellen Polyreaktion im ersten Schritt ausgegangen, um nach erfolgter polymeranaloger Quervernetzung durch Depolymerisation das Catenan zu erhalten. Dieses Vorgehen wird im Ergebnisteil weiter ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen folgende Ziele verfolgt werden:

- Ein neuartiges Prinzip zur Catenandarstellung soll mit seinen Vor- und Nachteilen vorgestellt werden.
- Ein Vergleich der geometrischen Strukturen und relativen Energien verschiedener möglicher Zielmoleküle sowie deren Intermediate und Nebenprodukte soll mittels theoretischer Methoden erfolgen. Dabei stehen deren energetische Beziehungen untereinander im Fokus, um ein aussichtsreiches Zielmolekül für eine spätere Synthese auswählen zu können.