

9. Rotaxane mit α -Cyclodextrin als Ringmolekül

Wie schon in Kapitel 7.5 beschrieben, können CDe als Ringmoleküle verwendet werden, um Rotaxane darzustellen. Dazu wird genau wie beim Cucurbituril ein Stabmolekül ausgewählt, das in der Mitte einen hydrophoben Teil besitzt und an den jeweiligen Enden funktionelle Gruppen trägt, die die Reaktion mit Molekülen, die als Stopper wirken sollen, ermöglichen. Häufig ist 1,12-Dodecandiamin eingesetzt worden, um α - oder β -CD aufzufädeln und anschließend sind mit verschiedenen Stoppergruppen Monorotaxane gebildet worden [32,138,139]. Wie in Kapitel 8 beschrieben, sind Dibipyridinalkane ebenfalls geeignete Stabmoleküle für die Monorotaxansynthese [30,140]. In der Polyrotaxansynthese sind als Polymere, neben Polyamid PA11 [113] und den in der Zwei-Phasen-Polykondensation dargestellten Polyamiden [39], Polyether [37] und Polyimine [36] eingesetzt worden.

9.1 Synthesestrategie für Monorotaxane und Polyrotaxane mit α -Cyclodextrin

Es wird untersucht, ob die Rotaxansynthese, wie sie für die Cucurbituril-Rotaxane durchgeführt wurde, direkt zu übertragen ist, um CD-Amid-Monorotaxane darzustellen. Ausgehend von dem Komplex aus α -CD und 1,6-Hexandiamin soll das Rotaxan dargestellt werden. Aus kalorimetrischen Messungen wird die Stabilitätskonstante des Komplexes mit $\lg K = 2,61$ und die Reaktionsenthalpie mit $\Delta H = -10,8$ kJ/mol bestimmt. Vergleicht man die Stabilitätskonstante dieses Komplexes mit dem von Cucurbituril und 1,6-Hexandiamin (s. Tab. 4.6), liegt diese Stabilitätskonstante um drei Zehnerpotenzen niedriger als die des Cucurbituril-Komplexes. Die Stabilitätskonstante des CD-Komplexes ist aber dennoch so hoch, daß sich in Lösung ausreichend Komplexe bilden, um in der Zwei-Phasen-Kondensation mit Säurechloriden zu einem Monorotaxan umgesetzt zu werden. Das Säurechlorid muß so ausgewählt werden, daß es als Stoppergruppe für das jeweilig eingesetzte CD fungiert. Auch hier ist es wieder möglich, verschiedene Diamine, Säurechloride und Derivate des CDs als Komponenten in der Synthese einzusetzen, so daß eine Vielzahl an Rotaxanen synthetisiert werden können. Wie Ogata schon gezeigt hat, gilt gleiches für die Polyrotaxansynthese [39]. Er hat allerdings die Diamin- β -CD-Komplexe in einer vorgeschalteten Reaktion gebildet und sie dann bei der Synthese zum Polyrotaxan eingesetzt. Hier soll sich die vororganisierte Struktur, der Diamin-CD-Komplex, direkt im Reaktionsgefäß bilden, um dann mit den Disäurechloriden zu einem Polyrotaxan umgesetzt zu werden.

9.2 Monorotaxan mit α -Cyclodextrin

Aus der Vielzahl der Möglichkeiten wird als Beispiel das in Abb. 9.1 gezeigte Rotaxan aus 1,6-Hexandiamin, α -CD und 1-Naphthaloylchlorid dargestellt.

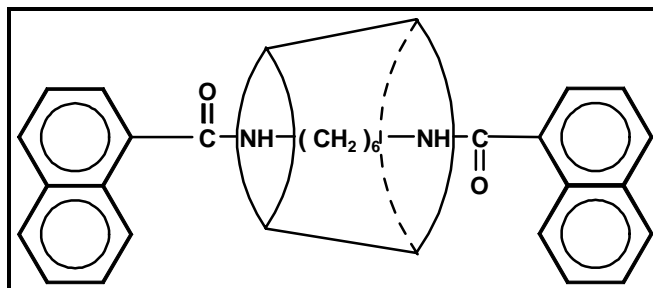


Abb. 9.1: [2]-1,6-(1,1'-dinaphthaloylamido)-hexan- α -CD-rotaxan

In Abb. 9.2 sind die IR-Spektren des Stabmoleküls ohne aufgefüdeltes CD und des Monorotaxans zu sehen. Im Rotaxanspektrum weisen die Banden bei 1153 cm^{-1} und 1027 cm^{-1} auf die sekundären Hydroxylgruppen des CDs hin. Ein weiterer Hinweis auf CD findet man im Spektrum bei $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, wo die OH-Gruppen ihre Schwingungsbande besitzen.

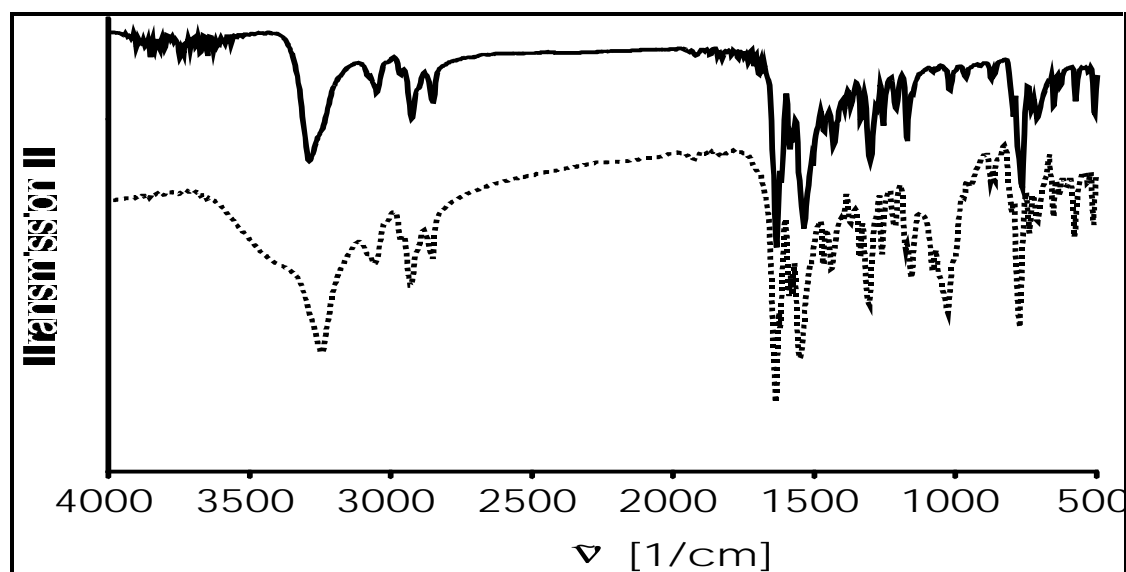


Abb. 9.2: IR-Spektren vom [2]-1,6-(1,1'-dinaphthaloylamido)-hexan- α -CD-rotaxan und — dem entsprechenden Stabmolekül

Die DTA-Kurven des Stabmoleküls und des Rotaxans enthalten beide den Schmelzpeak des Stabmoleküls bei 189 °C . Die DTA-Kurve des Rotaxans weist zusätzlich einen Vorschmelzpeak bei 176 °C auf und weitere endotherme Peaks, bedingt durch die Dehydratisierung des CDs.

Auch hier kann mit Hilfe der Elementaranalyse der Gehalt an CD bestimmt werden. Aus dem C/N-Verhältnis (s. Gleichung 9.1) wird ein CD-Gehalt von 92 % bestimmt.

$$\text{C/N-Verhältnis}_{\text{exp. Monorotaxan}} = \frac{[\text{AnzahlC}_{\text{Stab}} + x \cdot \text{AnzahlC}_{\text{CD}}] \cdot 12,001}{[\text{AnzahlN}_{\text{Stab}}] \cdot 14,007} \quad (9.1)$$

x	zu berechnende Variable für den Anteil an aufgefädeltm CD
C/N-Verhältnis _{exp. Monorotaxan}	C%/N% aus der Elementaranalyse des Monorotaxans
Anzahl C _{Stab}	Anzahl der Kohlenstoffatome im Stabmolekül
Anzahl N _{Stab}	Anzahl der Stickstoffatome im Stabmolekül
Anzahl C _{CD}	36 Kohlenstoffatome

Obwohl der Einschluß der relativ kurzen hydrophoben Kette des 1,6-Hexandiamins in den Hohlraum des CD nicht optimal ist und die Stabilitätskonstante des Komplexes mit α -CD nicht sehr groß ist, ist es sehr gut möglich, mit derselben Synthesestrategie wie beim Cucurbituril Monorotaxane zu bilden.

9.3 Pseudopolyrotaxan mit α -Cyclodextrin

1,6-Hexandiamin- α -CD-Komplex wird mit Terephthaloylchlorid in der Zwei-Phasen-Polykondensation umgesetzt. Da der Hohlraum des α -CDs groß genug ist, um Benzolringe zu komplexieren, ist Terephthaloylchlorid keine Stoppergruppe für das α -CD, so daß sich hier ein Pseudopolyrotaxan bildet (s. Abb. 9.3).

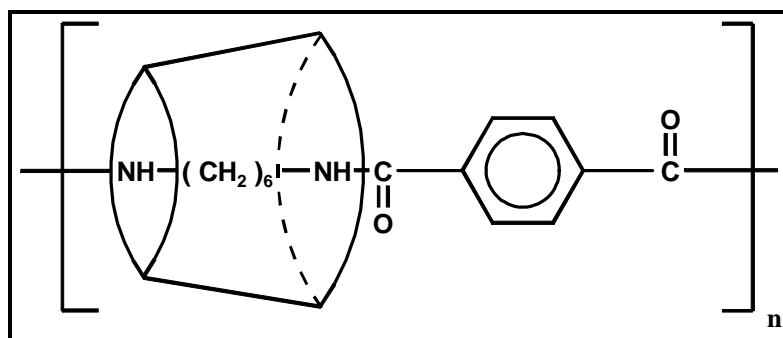


Abb. 9.3: Struktur des Monomers des Pseudopolyrotaxans PPAR6.T- α -CD

Im IR-Spektrum des Pseudopolyrotaxans PPAR6.T α -CD können sowohl Polyamidbanden als auch Banden des CDs nachgewiesen werden. Das IR-Spektrum ist analog zu dem von Ogata [39]. Das Pseudopolyrotaxan PPAR6.T α -CD ist differenzthermoanalytisch untersucht worden. Man findet wieder einen breiten endothermen Effekt der Dehydratisierung und ab 300 °C zersetzt sich das aufgefädeltm CD. Die Berechnung des CD-Gehaltes aus den

elementaranalytischen Messungen des C/N-Verhältnisses ergibt, daß 22% α -CD im Pseudopolyrotaxan aufgefädelt sind.

In Abb. 9.4 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Pseudopolyrotaxans PPAR6.T α -CD gezeigt und in Tab. 9.1 sind die Signale zugeordnet.

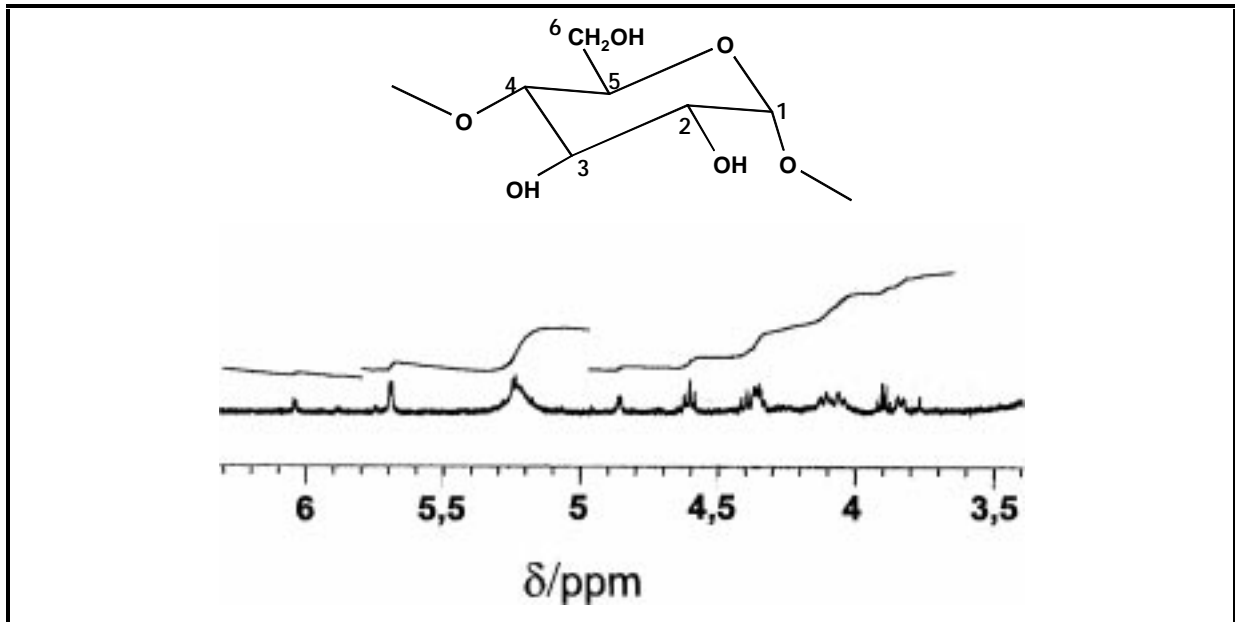


Abb. 9.4: ^1H -NMR-Spektrum des Pseudopolyrotaxans PPAR6.T α -CD

Die Signale des CDs können analog zur Literatur [141,100] zugeordnet werden. Zum Vergleich sind die Daten des in der Schmelzpolymerisation dargestellten Pseudopolyrotaxans α -CD-PA11 mit in Tab. 9.1 aufgeführt [113]. Da in konz. Schwefelsäure gemessen wurde, unterscheiden sich die Daten. Die Schwefelsäure bewirkt eine Verschiebung der Signale ins tiefere Feld.

Tabelle 9.1: ^1H -chemische Verschiebungen δ der Signale aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Pseudopolyrotaxans PPAR6.T α -CD und des Pseudopolyrotaxans α -CD-PA11

	α -CD-PA11 in DMSO/ CD_3COOD [113]	α -CD-PPAR6.T in $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{DMSO}$
	δ [ppm]	δ [ppm]
$\text{C}_1\text{-H}$	4,78	5,25
$\text{C}_2\text{-H}$	3,26	3,85
$\text{C}_3\text{-H}$	3,74	4,61
$\text{C}_4\text{-H}$	3,37	3,91
$\text{C}_5\text{-H}$	3,63	4,08
$\text{C}_6\text{-H}$	3,63	4,35
$\text{C}_2\text{-OH}$		6,05
$\text{C}_3\text{-OH}$		5,70
$\text{C}_6\text{-OH}$		4,86

Auch hier kann gezeigt werden, daß die verwendete Synthesestrategie geeignet ist, um Pseudopolyrotaxane darzustellen. Um Polyrotaxane zu erhalten, muß nur das Disäurechlorid ausgetauscht werden gegen eines mit größeren sterischen Dimensionen, z.B. 1,4-Naphthalindisäurechlorid, um α -CD zwischen zwei Säurechloriden zu fixieren.

-
- [138] A. Harada, J. Li, M. Kamachi,
Polymer Preprint, im Druck.
- [139] R. Isnin, A. E. Kaifer,
J. Am. Chem. Soc., 113 (1991), 8188-8190.
- [140] G. Wenz, E. Bey, L. Schmidt.
Angew. Chem., 104 (1992), 758-761.
- [141] M. Ceccato, P. L. Nostro, C. Rossi, C. Bonechi, A. Donati, P. Baglioni,
J. Phys. Chem. B 101 (1997), 5094-5099.