

10. Gemischte Polyrotaxane mit Cucurbituril und α -Cyclodextrin

Setzt man den 1,6-Hexandiamin-Cucurbituril-Komplex und den 1,6-Hexandiamin- α -CD-Komplex als vororganisierte Strukturen gemeinsam in einer Polykondensationsreaktion ein, können Polyrotaxane mit gleichzeitig aufgefüdelten Cucurbituril- und Cyclodextrinringen synthetisiert werden. Man erhält „gemischte“ Polyrotaxane. Aus der Literatur ist bislang lediglich ein [3]-Rotaxan mit zwei unterschiedlichen Kronenethern als aufgefüdelte Ringmoleküle bekannt [142].

Auch hier bestehen sehr viele Möglichkeiten, die Edukte und damit die Produktvielfalt zu variieren. So können neben den verschiedenen Klassen an Disäurechloriden ebenfalls die vororganisierten Komplexe variiert werden, solange die Komplexe eine entsprechende Stabilität besitzen.

Im folgenden wird das Beispiel eines gemischten Polyrotaxans PAR6.T α -CD:Cuc (s. Abb. 10.1) diskutiert.

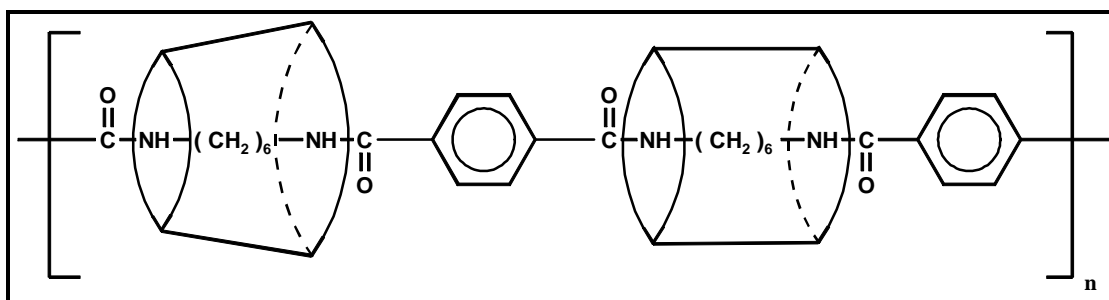


Abb. 10.1: Struktur des Monomeren vom gemischten Polyrotaxan PAR6.T α -CD:Cuc

Cucurbituril ist durch den Benzylring auf der Diaminkomponente fixiert, weil das eingesetzte Terephthaloylchlorid als Stoppergruppe wirkt. Für das aufgefüdelte α -CD ist der Benzylring keine Stoppergruppe, so daß sich CD auf der Polymerkette ungehindert bewegen kann. Trifft das CD allerdings auf ein aufgefüdeltes Cucurbiturilmolekül, fungiert dieses als Stoppergruppe für das CD, so daß sich das CD nur auf einem Teilbereich der Polymerkette bewegen kann. Deshalb reichen schon wenige aufgefüdelte Cucurbiturilmoleküle aus, um das Abfädeln des CDs zu verhindern. Unter der Annahme der statistischen Verteilung beider Makrocyclen auf dem Polymer, kann hier also von einem Polyrotaxan gesprochen werden.

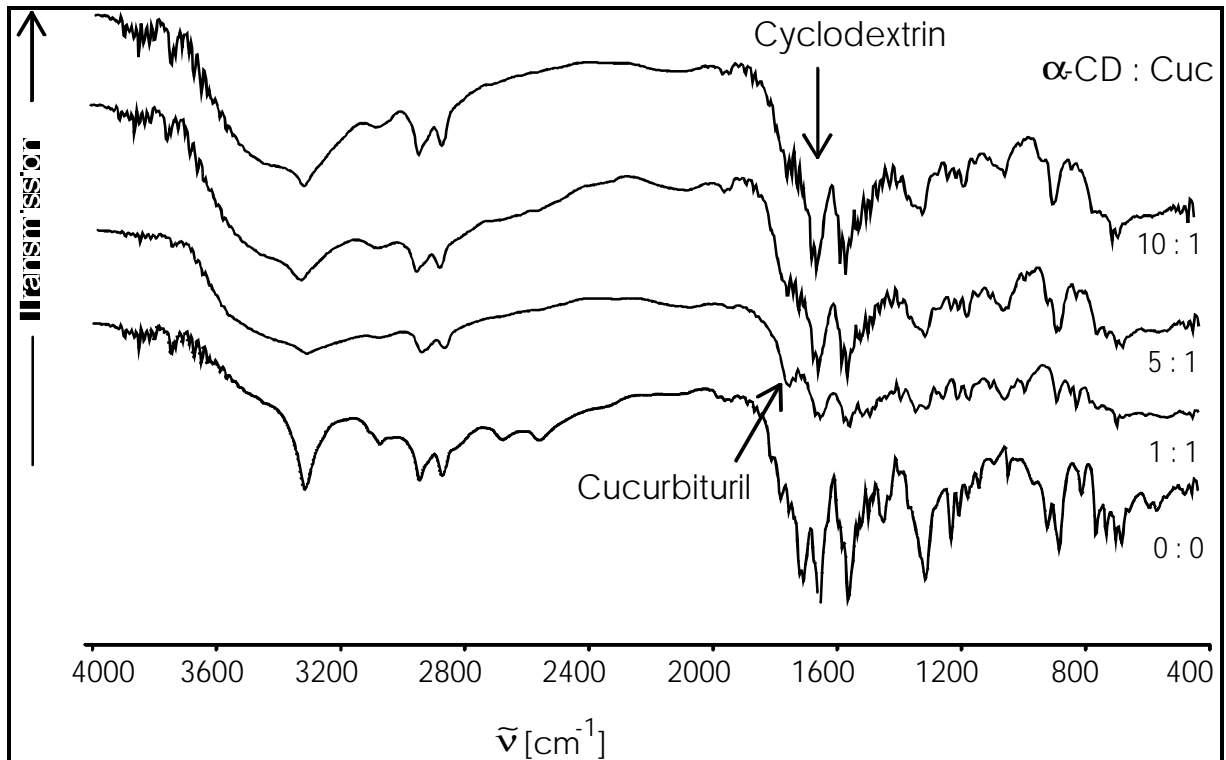


Abb. 10.2: IR-Spektren der gemischten Polyrotaxane PAR6.T α -CD:Cuc

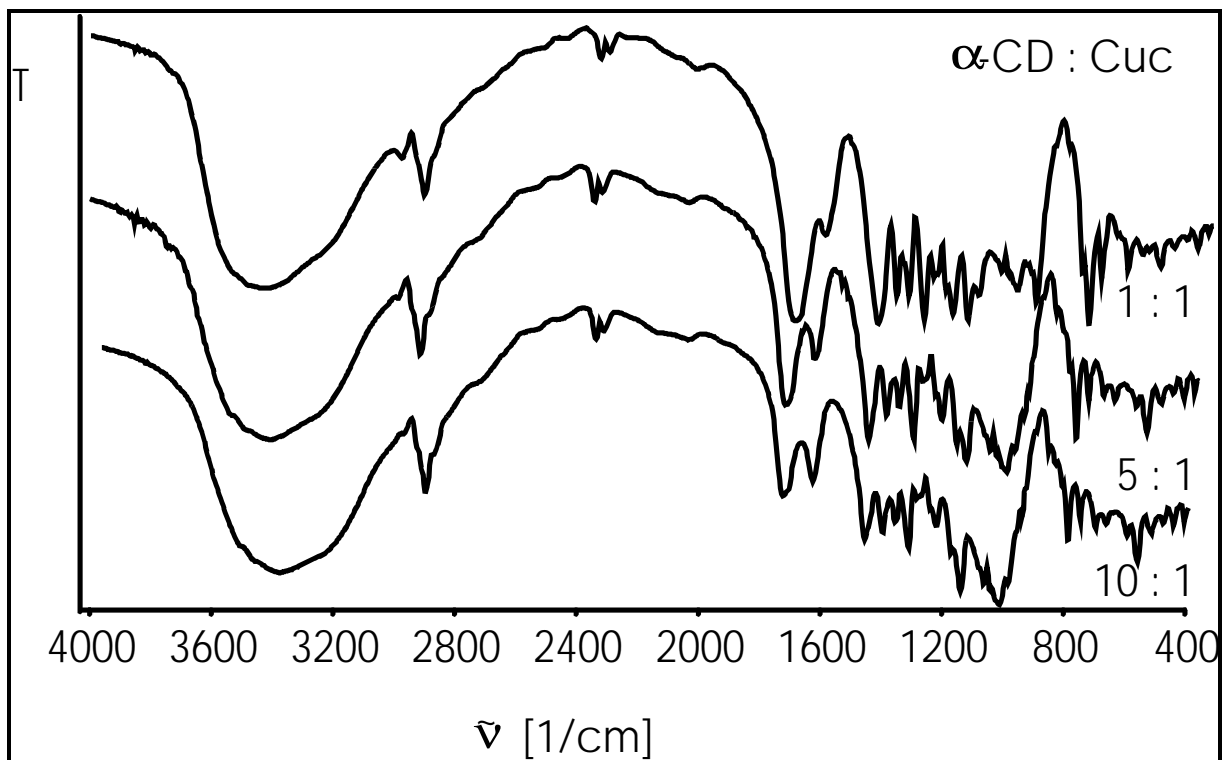


Abb. 10.3: IR-Spektren der Mischungen von α -CD und Cucurbituril in unterschiedlichen Verhältnissen

Abb. 10.2 zeigt die IR-Spektren von den gemischten Polyrotaxanen PAR6.T α -CD:Cuc, die mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen von α -CD zu Cucurbituril synthetisiert wurden. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 10.3 die IR-Spektren von den Mischungen aus α -CD und Cucurbituril gezeigt. Die Banden des Cucurbiturils sind wesentlich intensiver und überdecken die Banden des CDs bis auf zwei, bei 1635 cm^{-1} und bei 1013 cm^{-1} .

Die IR-Spektren der gemischten Polyrotaxane in Abb. 10.2 zeigen für Cucurbituril eine Bande bei 1750 cm^{-1} . Das aufgefädelt CD bewirkt, daß die Amidbande I bei 1634 cm^{-1} im IR-Spektrum aufgespalten ist. Die starke Bande des CDs bei 1013 cm^{-1} ist im Polyrotaxan-Spektrum nicht mehr zu sehen. Die IR-Spektren der Polyamidrotaxane zeigen im Gegensatz zum reinen Polyamid bei 3500 cm^{-1} eine deutliche Bande der OH-Gruppen des CDs und des an beiden Macrocyclen anhaftenden Wassers.

Wie man in Abb. 10.3 aus den IR-Spektren der Mischungen von Cucurbituril und CD und dem IR-Spektrum des reinen Polyamids (Abb. 10.2, α -CD:Cuc 0:0) sieht, überlappen eine Vielzahl der Banden der Makrocyclen und des Polyamids, so daß es hier nicht möglich ist, den Gehalt an aufgefädelten Makrocyclen quantitativ zu ermitteln.

Bei der Untersuchung der gemischten Polyrotaxane mittels Differenzthermoanalyse, ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen dem reinen Polymer und den Polyrotaxanen. Die Makrocyclen Cucurbituril und CD zeigen in ihren DTA-Kurven breite endotherme Peaks, die der Abgabe von Wasser entsprechen. Die DTA-Kurven der gemischten Polyrotaxane mit unterschiedlichen Konzentrationen von α -CD und Cucurbituril sind in der Abb. 10.4 zu sehen. Der endotherme Peak zwischen $120\text{ -}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird größer, je höher der Anteil an CD in der Synthese ist. Dieser Effekt wird durch die Dehydratisierung der Probe verursacht und unterscheidet sich von der Dehydratisierung der reinen Makrocyclen. Bei den Polyrotaxanen mit den Verhältnissen von 10:1 und 20:1 α -CD:Cuc ist ein neuer Peak bei $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ in den DTA-Kurven zu sehen, was auf zusätzliche stark gebundene Wassermoleküle hinweist.

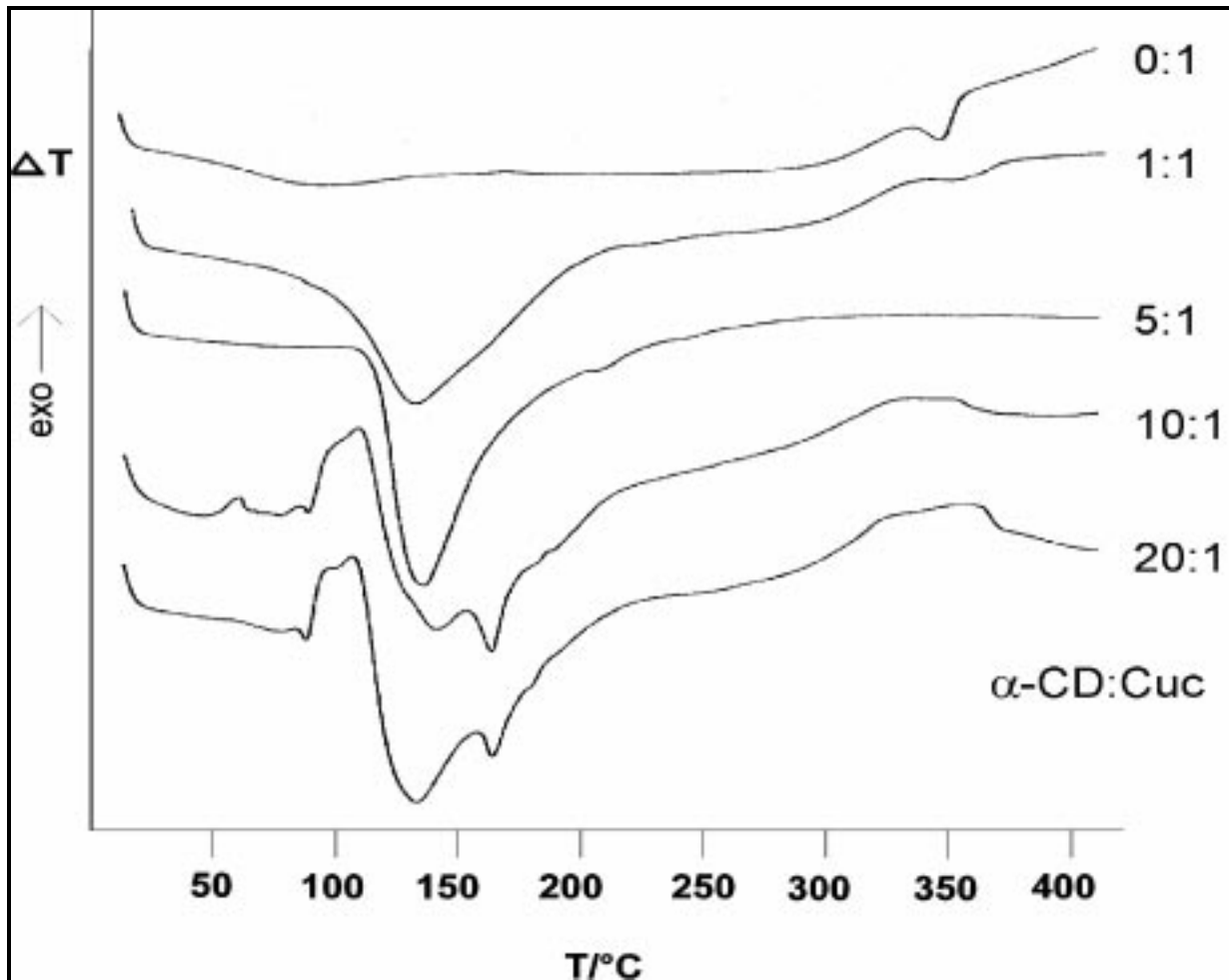


Abb. 10.4: DTA-Kurven der gemischten Polyrotaxane mit unterschiedlichen Konzentrationen von α -CD und Cucurbituril

Um den Gehalt an aufgefädeltm Cucurbituril und CD zu bestimmen, ist dies hier nicht mit Hilfe der Elementaranalyse möglich, da die Gleichung (1) zu viele Variablen enthält. Das C/N-Verhältnis des gemischten Polyrotaxan setzt sich zusammen aus:

$$\text{C/N-Verhältnis}_{\text{gem. Polyrotaxan}} = \frac{[\text{AnzahlC}_{\text{Polymer}} + x \cdot \text{AnzahlC}_{\text{Cuc}} + y \cdot \text{Anzahl}_{\text{CD}}] \cdot 12,001}{[\text{AnzahlN}_{\text{Polymer}} + x \cdot \text{AnzahlN}_{\text{Cuc}}] \cdot 14,007} \quad (10.1)$$

Für die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen der gemischten Polyrotaxane, die mit unterschiedlichen Konzentrationen von α -CD zu Cucurbituril synthetisiert wurden, sind die Spektren in Abb. 10.5 gezeigt und die Zuordnung der Signale in Tab. 10.1 aufgeführt.

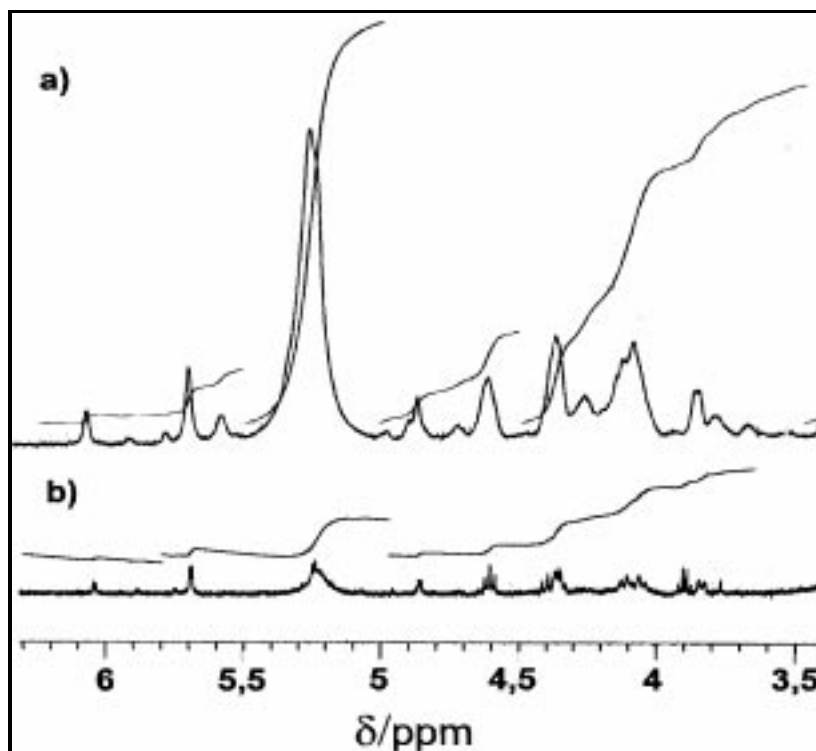


Abb. 10.5: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von a) dem gemischten Polyrotaxan α -CD-Cuc-PAR6.T 5:1 und b) vom Pseudopolyrotaxan α -CD-PAR6.T, in $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{DMSO-d}_6$

Tabelle 10.1: Zuordnung der ^1H -chemischen Verschiebungen δ von den gemischten Polyrotaxanen PAR6.T α -CD:Cuc, gemessen in konz. Schwefelsäure

	α -CD-PPAR6.T δ [ppm]	α -CD-Cuc-PAR6.T 10:1 δ [ppm]	α -CD-Cuc-PAR6.T 5:1 δ [ppm]
C ₁ -H	5,25	5,23	5,22
C ₂ -H	3,85	3,82	3,74
C ₃ -H	4,61	4,60	4,57
C ₄ -H	3,91	3,90	3,81
C ₅ -H	4,08	4,06	4,04
C ₆ -H	4,35	4,35	4,32
C ₂ -OH	6,05	6,04	6,03
C ₃ -OH	5,70	5,68	5,66
C ₆ -OH	4,86	4,85	4,82
Cuc			
CH ₂		4,22	4,22
CH ₂		5,23	5,22
CH		5,23	5,22

Zum Vergleich sind die ^1H -chemischen Verschiebungen von den CD-Protonen des Pseudopolyrotaxans PPAR6.T α -CD mitaufgeführt. Man stellt fest, daß mit steigendem Gehalt an Cucurbituril die Signale des CDs leicht ins hohe Feld verschoben werden. Die Cucurbiturilsignale sind in den ^1H -NMR-Spektren nur schwach zu erkennen. Das im tiefen Feld liegende Methylensignal und das Methinsignal von Cucurbituril werden vom C_1 -H-Signal des CDs überlagert. Die Größe der Peakfläche weist auf die überlagerten Cucurbiturilprotonen hin. Außerdem sind die drei Peaks für die Carbonyl-, Methylene- und Methinkohlenstoffatome des Cucurbiturils im ^{13}C -NMR-Spektrum enthalten.

Die Quantifizierung des Cyclodextrin- und Cucurbiturilgehaltes ist bei den gemischten Polyrotaxanen mit Hilfe der Verhältnisse der Integrale aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen nur bedingt möglich, weil sich Signale überlappen.

Aus dem Spektrum für PAR6.T α -CD:Cuc 5:1 wird das Verhältnis von α -CD zu Cucurbituril abgeschätzt: das Integral des C_3 -H-Signals (6H) wird von dem Integral des C_1 -H (6H) subtrahiert, das Ergebnis liefert den Anteil für die Cucurbiturilprotonen. Daraus ergibt sich das Verhältnis von 1:2 α -CD zu Cucurbituril.

Es kann gezeigt werden, daß die verwendete Synthesestrategie für Polyrotaxane mit Cucurbituril übertragen werden kann, um gemischte Polyrotaxane darzustellen.

[142] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Bělohradský, F. M. Raymo, J. F. Stoddart,
J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995), 747-750.