

12. Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind unter Anwendung des Prinzips der Selbstorganisation Mono-, Oligo- und Polyrotaxane mit dem Makrocyclus Cucurbituril dargestellt worden. Als Stabmoleküle und als polymere Ketten werden Amide bzw. Polyamide verwendet.

Die Wechselwirkungen zwischen dem Wirtmolekül Cucurbituril und seinen Gastmolekülen werden analysiert, damit das Prinzip der molekularen Erkennung für die Rotaxansynthese genutzt werden kann. Dazu sind mit kalorimetrischen Titrations Komplexbildungsreaktionen von Cucurbituril mit verschiedenen Kationen in 50%iger Ameisensäure untersucht worden. Neben Ion-Dipol-Wechselwirkungen spielen zusätzlich, wie bei der Komplexbildung von aliphatischen Aminen und Diaminen mit Cucurbituril gezeigt wird, hydrophobe Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Mit dem 1,6-Hexyldiammoniumion bildet Cucurbituril einen sehr stabilen Komplex, denn beide Ammoniumgruppen können mit den Carbonylgruppen des Cucurbiturils jeweils Ion-Dipol-Wechselwirkungen eingehen, und der hydrophobe Hohlraum ist mit der Hexamethylen-Kette optimal ausgefüllt. Der Komplex ist sowohl im sauren als auch im basischen Milieu stabil. Deshalb ist der 1,6-Hexyldiammonium-Cucurbituril-Komplex als vororganisierte Struktur für die weitere Umsetzung zu einem Rotaxan ausgewählt worden.

Die typische Reaktion von Aminen mit Säurehalogeniden wird für die Umsetzung der vororganisierten Struktur zum Rotaxan verwendet. Die Säurechloride werden eingesetzt, um das Abfädeln des Cucurbiturils zu verhindern. Die Umsetzung des 1,6-Hexyldiammonium-Cucurbituril-Komplexes zum Monorotaxan erfolgt in einer Zwei-Phasen-Kondensation. Die Monorotaxansynthese ist einfach durchzuführen, die Produkte können gut isoliert werden, und man erhält hohe Ausbeuten. Bei dieser Umsetzung gibt es sehr viele Möglichkeiten die Komponenten zu variieren, so daß man eine Vielzahl an Rotaxanen mit dieser Synthesestrategie erhalten kann. In der Arbeit sind verschiedene Monorotaxane synthetisiert worden. Mit aliphatischen Säurechloriden erhält man Pseudomonorotaxane und mit aromatischen Säurechloriden können Monorotaxane synthetisiert werden. Mit der NMR-Spektroskopie werden die Rotaxane nachgewiesen.

Das Verhalten des Auffädelns von Cucurbituril ist an aliphatischen Oligoamiden untersucht worden. In Lösung fädelt Cucurbituril auf die Oligoamide auf und es bilden sich

Pseudooligorotaxane. Die Anzahl der aufgefädelten Cucurbiturilmoleküle wird mit Hilfe kalorimetrischer Untersuchungen bestimmt. Cucurbituril fädelt bevorzugt auf die Diaminkomponente des Oligoamids auf. Für die Bildung eines 1:1-Komplexes benötigt Cucurbituril ein Stabmolekül von 2,5 mal der Länge seines Hohlraumes. Die Pseudooligorotaxane werden mit Stoppergruppen zu Oligorotaxanen umgesetzt, wobei die Anzahl an aufgefädelten Cucurbiturilmolekülen mit Hilfe der eingesetzten Konzentrationsverhältnisse von Stabmolekül zu Cucurbituril gesteuert wird.

Die Polyrotaxane werden analog zu den Monorotaxanen dargestellt. Es werden nur die Monosäurechloride durch Disäurechloride ersetzt. Durch die Wahl des Disäurechlorids wird bestimmt, ob sich ein Pseudopolyrotaxan oder ein Polyrotaxan bildet. Mit aliphatischen Disäurechloriden werden Pseudopolyrotaxane dargestellt. Der Abfädelprozess ist bei den Pseudopolyrotaxanen, aufgrund der starken Wechselwirkungen des Cucurbiturils mit der Diaminkomponente, sehr langsam. Wird die Synthese mit aromatischen Disäurechloriden durchgeführt, ist Cucurbituril auf der Diaminkomponente fixiert. Werden gleichzeitig aliphatische und aromatische Dicarbonsäurechloride eingesetzt, besitzt Cucurbituril eine Teilbeweglichkeit auf der Polymerkette. Wie bei den Monorotaxanen kann mit dieser Synthesestrategie eine Vielzahl an Polyrotaxanen dargestellt werden. Mit Hilfe der Elementaranalyse wird der Gehalt an aufgefädelttem Cucurbituril bestimmt. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren findet man für die Polyrotaxane typische Signalverschiebungen. Die differenzthermoanalytischen Untersuchungen zeigen, daß der kristalline Anteil des Polymers vom Gehalt an aufgefädelttem Cucurbituril beeinflusst wird.

Mit derselben Synthesestrategie zur Darstellung von Mono- und Polyrotaxanen mit Cucurbituril sind Mono- und Polyrotaxane mit α -Cyclodextrin dargestellt worden. Diese Synthesestrategie ist außerdem geeignet, um gemischte Polyrotaxane zu synthetisieren. Dazu werden in der Synthese gleichzeitig die Makrocyclen Cucurbituril und α -Cyclodextrin eingesetzt. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen lassen sich die gleichzeitig aufgefädelten Makrocyclen nachweisen.

Neben der Zwei-Phasen-Polykondensation in Lösung ist ebenfalls in der Schmelzpolymerisation aus dem 11-Aminoundecansäure-Cucurbituril-Komplex ein Pseudopolyrotaxan mit Cucurbituril hergestellt worden. Die Darstellung eines

Pseudopolyrotaxans mit α -Cyclodextrin kann stark vereinfacht werden, indem man statt des vororganisierten 11-Aminoundecansäure- α -Cyclodextrin-Komplexes, die physikalische Mischung von α -Cyclodextrin und 11-Aminoundecansäure verwendet. In der physikalischen Mischung findet die Selbstorganisation zum Pseudopolyrotaxan während des Schmelzens der 11-Aminoundecansäure statt.

Cucurbituril bildet auch mit 4,4'-Bipyridin-Derivaten in Lösung Pseudomonorotaxane. Für die Komplexbildung sind aliphatische Spacergruppen zwischen den Bipyridinmolekülen von mindestens fünf Methylengruppen notwendig. Bietet man Cucurbituril ein entsprechendes Polymer aus 4,4'-Bipyridin und aliphatischen Spacern an, fädelt Cucurbituril nachträglich auf das Polymer auf und man erhält ein Pseudopolyrotaxan.

Mit der bekannten Methode, einen Polymerfilm an der Grenzfläche zweier Phasen zu bilden, werden Pseudopolyrotaxan- und Polyrotaxanfilme hergestellt. Diese Filme werden mit einem Säurefarbstoff gefärbt. Das aufgefädelt Cucurbituril erschwert die Wechselwirkungen des Farbstoffes mit dem Polyamid, so daß man indirekt über die Farbtiefe einen halbquantitativen Nachweis über den Gehalt an aufgefädelt Cucurbituril erhält.

Die Polyrotaxane eignen sich möglicherweise auch für den technischen Einsatz. Bedingt durch die hohe Komplexstabilität der vororganisierten Struktur können die Polyrotaxane mit unterschiedlichen Gehalten an aufgefädelt Cucurbituril synthetisiert werden. Der Gehalt an aufgefädelt Cucurbituril beeinflußt die thermischen Eigenschaften und die Kristallinität des Polyrotaxans, so daß neue Polymere, basierend auf den bekannten Polyamiden, mit einstellbaren Eigenschaften hergestellt werden können.