
ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war die Synthese vierarmiger Moleküle, welche ein selbstkomplementäres Bindungsmotiv an den Enden der Seitenarme aufweisen. Bei dem Generieren der Molekülaufbauten sollte berücksichtigt werden, dass die für die supramolekularen Polymermoleküle typischen Nanoeigenschaften auch bei geringeren Konzentrationen möglich sind und diese vor allem in polaren Lösungsmitteln zum Tragen kommen. Dazu mussten die Moleküle einen gewissen Grad an Rigidität besitzen, der aber nicht allein durch das Vorhandensein planarer aromatischer Systeme erfolgen sollte, da sonst das Löslichkeitsverhalten in polaren Lösungsmitteln erschwert würde.

Der Grundstein zur Ausbildung von dreidimensionalen Strukturen wurde durch die Verwendung des *Schmuckschen* Bindungsmotivs **11** gelegt, welches sich an den Enden der Seitenarme befand. Um die dreidimensionalen Strukturen durch die GCP-Einheiten grundsätzlich bilden zu können, bedurfte es einer räumlichen Anordnung, die Assemblierungen in alle Raumrichtungen erlaubt. Daher fiel die Wahl auf eine tetraedische Ausrichtung.

Als Ausgangspunkt für die Zielverbindungen wurde das Molekül **13** von *Hisamatsu* genutzt. Doch besaß diese Verbindung eine zu hohe Flexibilität, sodass die Polymereigenschaften erst bei höheren Konzentrationen detektiert werden konnten. Grund für die konzentrationsabhängige Assemblierung waren die starken intramolekularen Wechselwirkungen. Diese traten aufgrund der hohen Flexibilität im Molekül auch noch bei höheren Konzentrationen auf.

Beim ersten System erfolgte die Verknüpfung der GCP-Einheit **34** direkt an dem Kern **30** über eine Amidbindung ohne Verwendung eines Linkers. Kraftfeldrechnungen zeigten, dass hier die Ausbildung intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den GCP-Einheiten erschwert sein sollte.

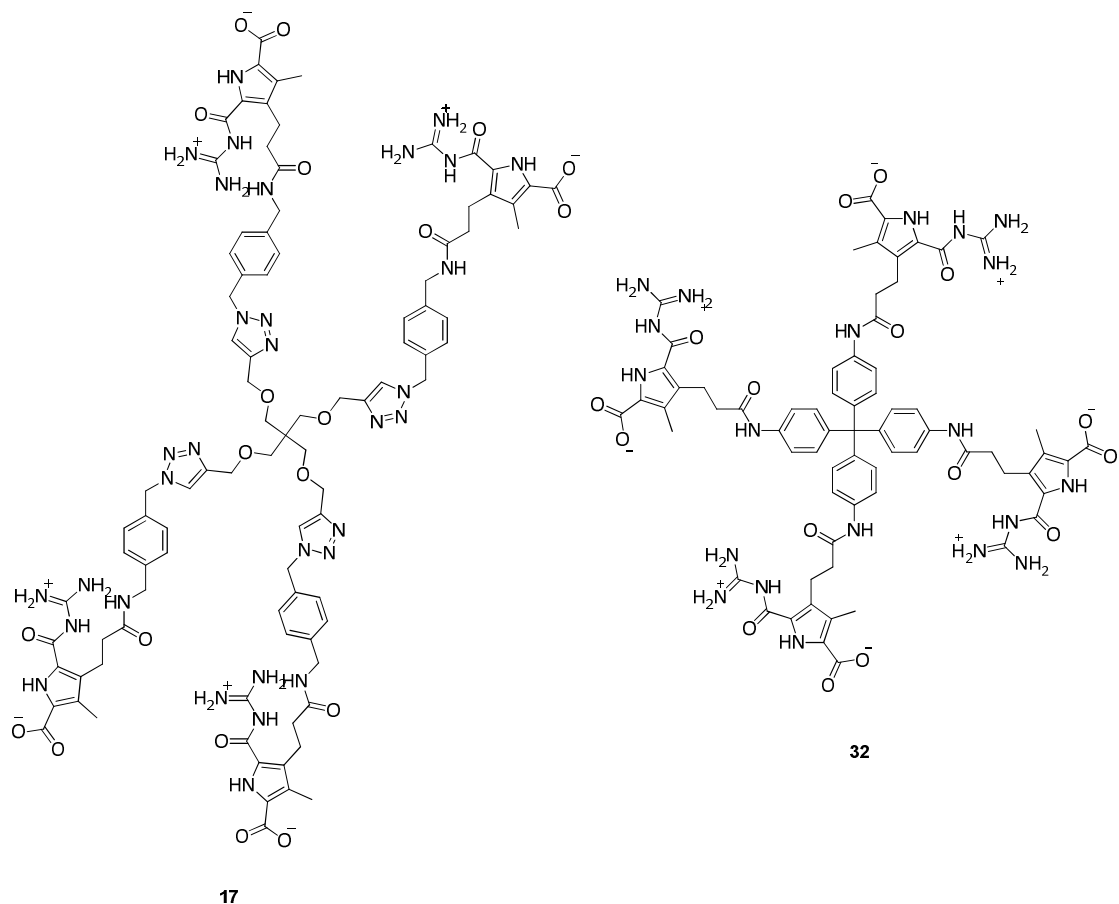


Abb. 0-1: Links: Vorgänger-Molekül **13** von Hisamatsu; rechts: neu synthetisiertes Molekül **32**

Die Synthese des Zielmoleküls **32** verlief erfolgreich. Jedoch kam es aufgrund der hohen Rigidität bereits bei der Einstellung des Zwitterions **32** zu einer so starken Assemblierung, dass die Löslichkeit stark herabgesetzt wurde. Die Verbindung **32** konnte in keinem Mischungsverhältnis in organischen, polaren Lösungsmitteln solvatisiert werden. Dagegen ließen sich das TFA- und das Na-Salz (**32⁺/32⁻**) in DMSO sehr gut lösen. Die Charakterisierung der Zielverbindung **32** wurde daher mit dem TFA-Salz **32⁺** durchgeführt. Die erfolgreiche Einstellung des Zwitterions **32** konnte mittels ¹H-NMR- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie beobachtet werden.

Die Überprüfung der Schaltbarkeit des Zwitterions **32** mittels der Kernspinresonanzspektroskopie war aufgrund der schlechten Löslichkeit nur bedingt erfolgreich.

Abschließend lässt sich über dieses System festhalten, dass die Erhöhung der Rigidität zu einer deutlich stärkeren, intermolekularen Assemblierung der Monomere geführt hat, da die intramolekularen Interaktionen verhindert wurden. Allerdings ist die Verwendung als Polymer nicht möglich, da die gebildeten Aggregationen in keinem organischen, polaren Lösungsmittel solvatisiert werden konnten. Der Ansatz der höheren Rigidität führt in die gewünschte Richtung, doch ein Mindestmaß an Flexibilität muss erhalten bleiben.

Daher wurde das neue Zielmolekül **47** unter Beibehaltung des Kerns entwickelt. Die Einführung der fehlenden Flexibilität erfolgte durch die Veränderung der Seitenketten, die nun aus einem Linker und der GCP-Einheit **34** aufgebaut waren. Zwar wurde das Molekül durch die Verwendung eines Linkers zur Ausbildung von intramolekularen Wechselwirkungen befähigt, doch mussten diese näher in Betracht gezogen werden. Die Verbindung **32** hatte gezeigt, dass ohne intramolekulare Interaktionen und der damit einhergehenden, fehlenden Flexibilität die Assemblierungen in polaren Lösungsmitteln nicht gelöst werden konnten. Daher musste ein besseres Gleichgewicht zwischen den intra- und intermolekularen Wechselwirkungen gefunden werden, wobei die intermolekulare Assemblierung stärker bevorzugt werden sollte. Als Linker wurde für das neue Zielmolekül **47** das Analogon des Triethylglycols **51** genutzt, da es neben der benötigten Flexibilität zudem auch einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit des gesamten supramolekularen Polymers in polaren Lösungsmitteln besitzt.

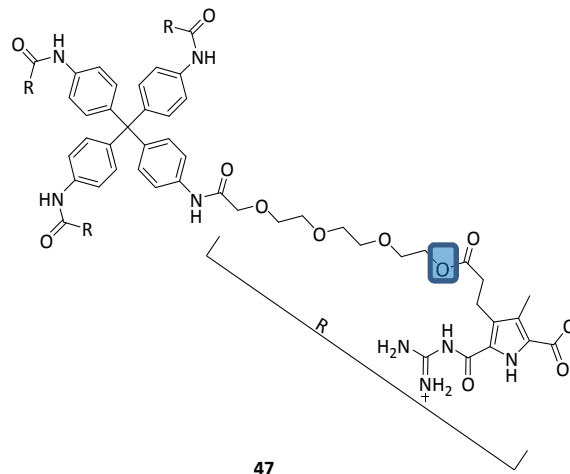
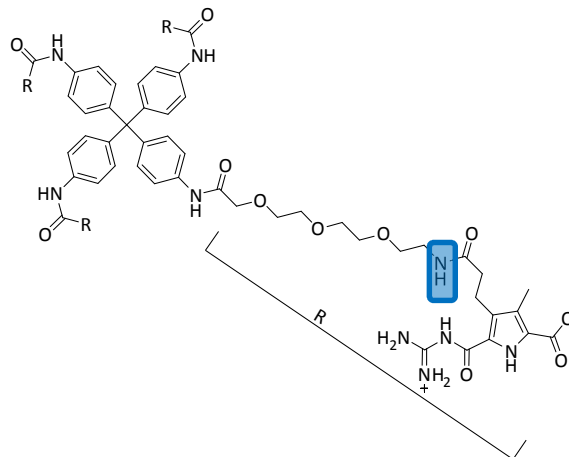


Abb. 0-2: Zielmolekül **47** mit löslichkeitsförderndem und flexiblem Linker

Die Verknüpfung des Linkers **51** an die GCP-Einheit **34** über eine Esterbindung war nicht zielführend. Zwar verlief die Kupplung erfolgreich, allerdings zeigte sich bei den nachfolgenden Syntheseschritten, dass eine Abspaltung des Linkers **52** vom GCP-Baustein **34** erfolgte. Es wurde hier postuliert, dass es zu einem intramolekularen Angriff einer Aminogruppe des Guanidins an die Esterbindung kam. Dies ähnelt dem Mechanismus, den *Fenske*^[67] bereits in seiner Dissertation für die Abspaltung des *tert*-Butylesters annahm.



65

Abb. 0-3: geändertes Zwitterion, jetzt mit Amidbindung anstelle des Esters

Da die Verknüpfung über eine Esterverbindung nicht möglich war, wurde nun auf eine Säureamidfunktion zurückgegriffen. Die Darstellung der Zielverbindung **65** verlief erfolgreich. Nach Einstellung des pH-Wertes konnte ein Zwitterion erhalten werden, welches diesmal in DMSO löslich war. Daher wurde es auf seine Materialeigenschaften hin untersucht. Dabei ließen sich bereits ab einer Konzentration von 200 μM netzartige Strukturen detektieren. Aber auch bei niedrigeren Konzentrationen unter 200 μM zeigte das Molekül in AFM- und TEM-Aufnahmen die Ausbildung von Assemblierungen. Dabei handelte es sich um mit Lösungsmitteln gefüllte Vesikel.

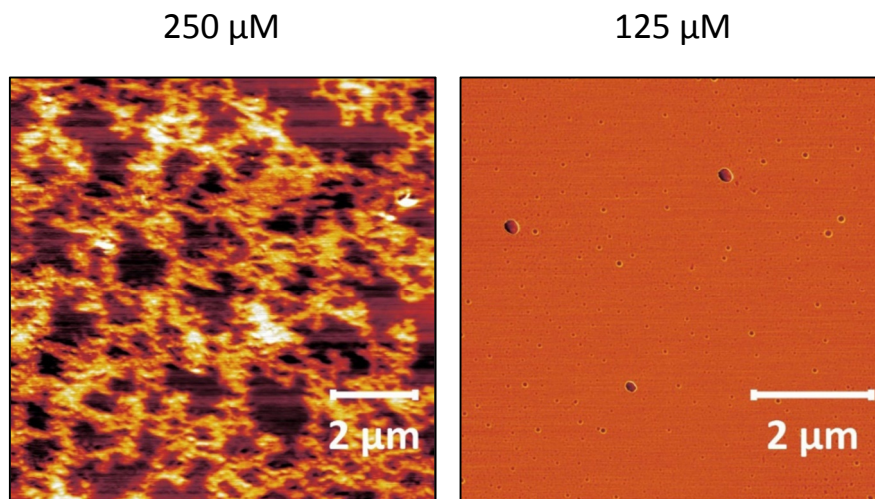


Abb. 0-4: AFM-Höhen-Messungen des Zwitterions 65 bei den Konzentrationen 250 und 125 μM in DMSO

Durch Messung der Viskosimetrie ließ sich zudem nachweisen, dass ab 250 μM die Viskosität deutlich zunahm. Ab einer Konzentration über 25 mM trat zudem eine starke Gelierung der Lösung auf, sodass hier die Viskosität nicht weiter bestimmt werden konnte. Um 30 mM wurde ein weiches und elastisches Gel und mit zunehmender Konzentration (45 mM) ein hartes und unelastisches Gel erhalten. Somit zeigte sich deutlich, dass durch das bessere Gleichgewicht zwischen den inter- und

intramolekularen Wechselwirkungen die Nanomaterialeigenschaften bereits ab einem viel kleineren Konzentrationsbereich detektiert werden konnten.

Zudem wies dieses Molekül **65** eine pH-Schaltbarkeit in beide Richtungen auf. Darüber hinaus ließ sich feststellen, dass das Gel eine Thermoreversibilität und eine hohe -stabilität besaß. So blieb das Gel bis zu einer Temperatur von 120 °C stabil. Erst danach begann es sich zu verflüssigen. Nach dem Abkühlen dieser Lösung auf Raumtemperatur wurde das Gel wieder erhalten. Dieser Zyklus konnte beliebig oft wiederholt werden.

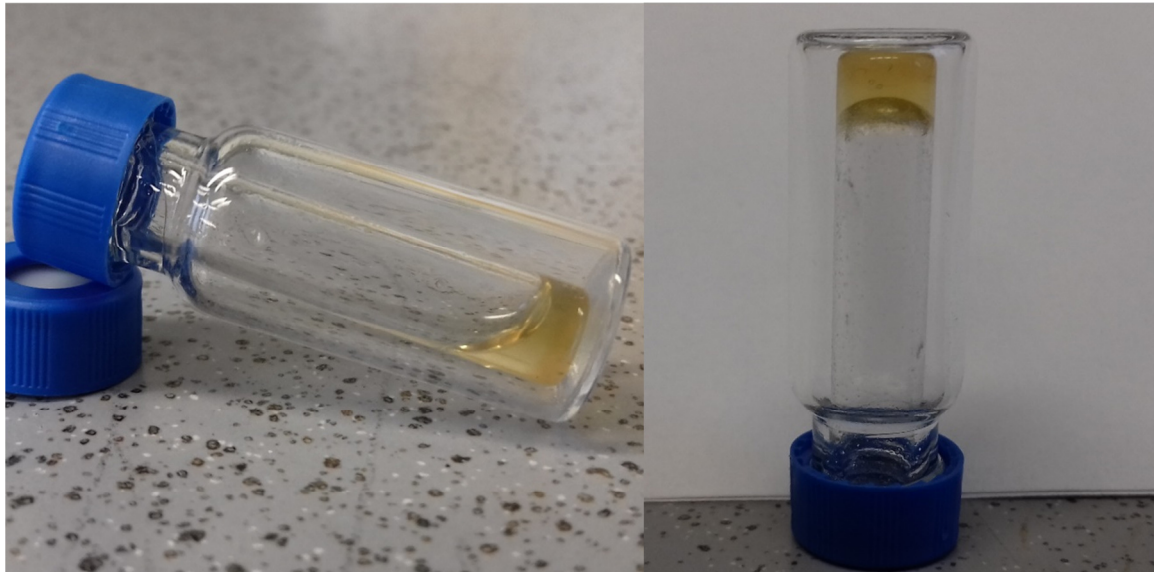


Abb. 0-5: Aufnahmen zur Thermoreversibilität des Gels; links: nach Erwärmen auf 120 °C; rechts: bei Raumtemperatur nach drei Stunden

Des Weiteren wurde das Verhalten des Zwitterions **65** in wässrigen Systemen untersucht. Es ließ sich nicht in reinem, aber mit einem Zusatz von 10 % DMSO in Wasser lösen. In diesem Gemisch lag das Zwitterion **65** in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 45 μM stabil vor und bildete sphärische Nanopartikel aus.

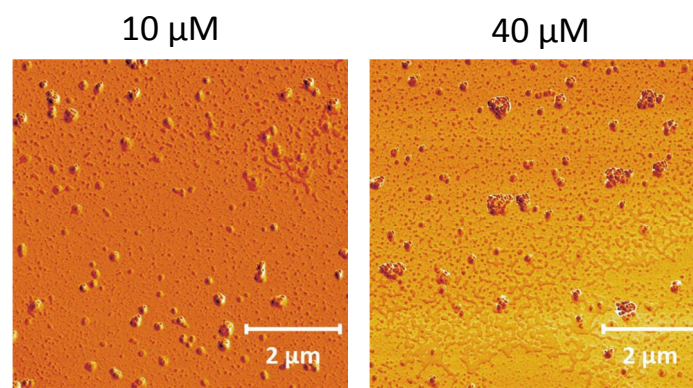


Abb. 0-6: AFM-Höhen-Messungen des Zwitterions **65** bei den Konzentrationen 10 und 40 μM in Wasser-DMSO-Lösung

Durch verschiedene Messverfahren konnte gezeigt werden, dass die gefundenen Partikel mit steigender Konzentration auch an Größe zunahmten. Durch die Viskosimetrie ließ sich zudem eine deutliche Viskositätsänderung bei einer Konzentration von 15 μM detektieren. Dies ist ebenfalls durch das Vorliegen größerer Strukturen zu erklären. Bei dem Vergleich der Mikroskopie-Aufnahmen mit den Bildern, die bei den geringen Konzentrationen in DMSO gemacht wurden, konnte festgestellt werden, dass hier eine deutliche Ähnlichkeit der Strukturen vorhanden war. Daher wird auch hier als Assemblierung eine Vesikel- oder Käfigstruktur postuliert.

Nachdem das gewünschte System charakterisiert werden konnte, sollte nun ein Molekül entwickelt werden, welches sich in reinem Wasser auch bei höheren Konzentrationen stabil verhält. Um dies zu erreichen ohne mehr Flexibilität in das System zu bringen, erfolgte nun die Verknüpfung des Linkers an das rigide Zentrum **30** über die Bildung eines quartären Amins zum Zielmolekül **81**.

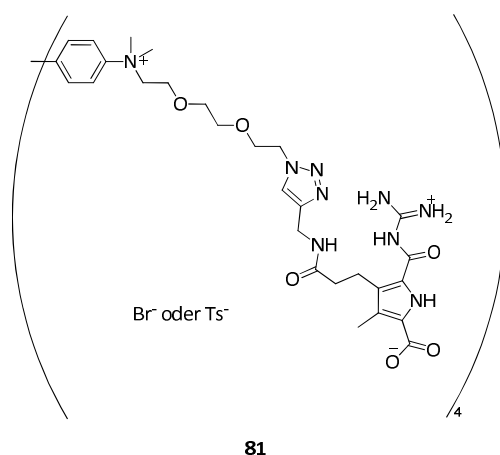


Abb. 0-7: Zielmolekül 81 mit quartären Einheiten und Tetraanilinmethan als Kern 30

Der rigide Kern **30** des erfolgreichen Zielmoleküls **65** wurde modifiziert, um die Bildung von quartären Aminen zu ermöglichen. Allerdings zeigte sich bei der Alkylierung des Kerns **30** mit dem Linker **85**, dass dieses Molekül **30** für die beabsichtigte Reaktion nicht geeignet war. Zwar konnte eine Mono- und Disubstitution nachgewiesen werden, doch keine vollständige Alkylierung. Zudem ließ sich durch verschiedene Testreaktionen beobachten, dass das Molekül oxidiert wurde. Der ablaufende Mechanismus wurde von *Müller und Zimmermann*^[86] postuliert.

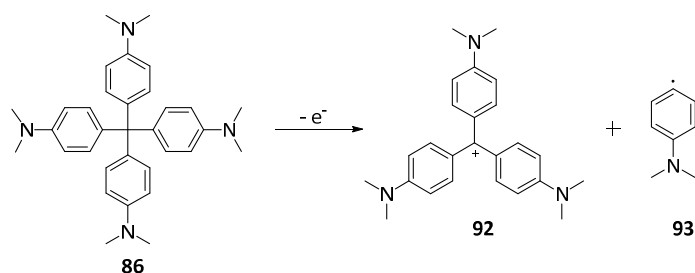


Abb. 0-8: Angenommener Mechanismus zur Oxidation des modifizierten Kern 86

Da sowohl eine vollständige Alkylierung als auch ein stabiles Ammoniumsalz benötigt wurde, erfolgten die weiteren Syntheseschritte unter der Verwendung des Kerns **31**. Nun sollte zur Bildung einer positiven Ladung anstelle eines Amins eine Pyridineinheit genutzt werden, weil sich diese bereits bei moderateren Bedingungen alkylieren lässt.

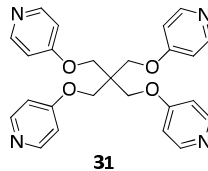


Abb. 0-9: Genutzter neuer Kern mit Pyridineinheiten 31

So konnte mit dem Bromid-Linker **85** die vollständige Alkylierung des Kerns **31** erfolgreich durchgeführt werden.

Doch für die Bindungsknüpfung mit den GCP-Einheiten **34** ließen sich in dieser Arbeit keine zielführenden Bedingungen finden. So konnte weder über eine Cycloaddition oder Säureamidbindung noch über die Bildung eines disubstituierten Harnstoffderivates das gewünschte Molekül synthetisiert werden. Auch die Verwendung der GCP-Bausteine **112**, **114** und **118** waren nicht erfolgreich.

Jedoch konnte in einer Testreaktion mit der Verbindung **118** und reinem Pyridin **124** als Kern ein erster quartärer GCP-Baustein **125** synthetisiert werden. Er wies, wie alle anderen isolierten Intermediate, eine sehr gute Wasserlöslichkeit auf. Daher scheint die Vereinigung von Pyridiniumsalzen mit dem vorher erfolgreich dargestellten Zwitterion ein zielführender Ansatz zu sein, um supramolekulare Polymere mit einem hohen Polymerisierungsgrad und somit einer hohen Vernetzung bei niedrigen Konzentrationen zu entwickeln.

Somit lässt sich sagen, dass es in dieser Arbeit möglich war, ein neues vierarmeiges Molekül zu entwickeln, welches stark verbesserte Polymereigenschaften aufwies. So war dieses in der Lage in seiner zwitterionischen Form bei sehr geringen Konzentrationen Netzwerke auszubilden. Auch erfolgte die Gelierung bei deutlich kleineren Konzentrationen als beim Vorgänger-Molekül. Des Weiteren konnte dieses Molekül in einem Wasser-DMSO-Gemisch gelöst und so physikochemisch untersucht werden. Dies war bei dem vorherigen System nicht möglich. Die Messungen ergeben, dass auch hier dreidimensionale Polymerstrukturen vorlagen.