

Polymerisierbare Semi-Rotaxane auf Basis von Cyclodextrinen

Vom Fachbereich 9 Chemie der Bergischen Universität-
Gesamthochschule Wuppertal zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Olaf Noll

Remscheid

2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1996 bis September 2000 im Fach Makromolekulare Chemie des Fachbereichs Chemie der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Ritter

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Zentel

Tag der mündlichen Prüfung: 16.02.2001

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Betreuung von

Herrn Prof. Dr. H. Ritter

dem ich an dieser Stelle für seine fruchtbaren Diskussionen, aber auch für das erwiesene Engagement meinen Dank aussprechen möchte.

Danken möchte ich dem gesamten Arbeitskreis Makromolekulare Chemie, für dessen unterstützende Diskussionen bei chemischen und alltäglichen Problemen. Insbesondere gilt das auch für die, auf engem Raum, nicht immer einfache, aber immer angenehme Arbeitsatmosphäre.

Besonderen Dank den vielen Mitarbeitern, ohne deren Arbeit bei der Vermessung der Proben diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Frau I. Polanz für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Herr R. Radon für die Aufnahme der Elementaranalysen und DSC-Messungen. Ebenso im außeruniversitären Bereich Herrn Dr. Wünsche für die FAB Massenspektren und Herrn Dr. M. Born für die FT-IR Spektren.

Zum Schluß noch ein besonderer Dank der DFG für die finanzielle Unterstützung der Arbeit sowie der Firma Teijin Ltd. für die kostenlose Überlassung des Cyclodextrins.

Abstract

The first part of the thesis deals with the synthesis of cyclodextrin-complexes. Different kinds of hydrophobic methacryl amide monomers were incorporated as a guest into the cavity of heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin ($\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$) as host yielding water compatible complexes. The structures of these complexes were proved by use of NMR spectroscopy, FT-IR and FAB mass spectroscopy. To determine the most preferred location of the cyclodextrin in the complexes, $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy at low temperatures was applied. From that data it could be concluded, that the most preferred location of the $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ is close to the methacryl amide group.

Polymerisation experiments of the monomer/cyclodextrin-complexes in various mediums showed, that hydrophobic monomers polymerize very well in aqueous medium, if complexed with hydrophilic $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$. The obtained polymerisation rates of the complexes are significantly higher than the rates of the pure guests. In addition, the synthesized polymers were practically free of cyclodextrin, so that the cyclodextrin can be used in a circular process.

The second part of the thesis deals with the alteration of the guest monomers, in order to further investigate the polymerisation process. Cholic acid was used as a barrier group to prevent the cyclodextrin from unthreading.

It was found that 40% of the cyclodextrin remains in the new build polymer. From these results the process of the so called „unthreading-polymerisation“ could be further refined. It was possible to confirm these results with 3-amino-cholic acid as barrier group.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	5
1.1	Rotaxane, Polyrotaxane, Semi-Rotaxane: Eigenschaften und Anwendungen	5
1.2	Cyclodextrine: Eigenschaften und Anwendungen	10
2	AUFGABENSTELLUNG	13
3	ALLGEMEINER TEIL	15
3.1	Synthese und Charakterisierung von methacrylamidhaltigen Semi-Rotaxanen	15
3.1.1	Synthese von N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure <u>1</u> und N-Methacryloyl-1-aminononan <u>2</u>	15
3.1.2	Synthese von Dimethyl- β -Cyclodextrin-Komplexen aus N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure <u>3</u> und N-Methacryloyl-1-aminononan <u>4</u>	16
3.1.3	Freie radikalische Polymerisation der Semi-Rotaxane <u>3</u> , <u>4</u>	25
3.1.4	Enzymatische Abspaltung des Cyclodextrins	31
3.2	Cholsäurehaltige Semi-Rotaxane	32
3.2.1	Enzymatische Veresterungen der Cholsäure mit Lipasen von <i>Candida Antarctica</i>	34
3.2.1.1	<i>Enzymatische Homopolykondensation</i>	34
3.2.1.2	<i>Enzymatische Kondensation mit N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure</i>	36
3.2.2	Synthese des 3-(N-Methacryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure <u>12</u> mittels Mitsunobu Reaktion	39

3.2.3	Synthese des 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/Me ₂ -β-CD Semi-Rotaxan <u>15</u>	41
3.2.4	Polymerisation des 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/Me ₂ -β-CD Semi-Rotaxan	46
3.3	Semi-Rotaxane auf Basis von 3-Aminocholsäure als Sperrgruppe	49
3.3.2	Synthese von 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido) Cholsäure	51
3.3.3	Synthese von 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido) Cholsäure/Me ₂ -β-CD Semi-Rotaxan <u>22</u>	54
3.3.4	Polymerisation von 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido) Cholsäure/Me ₂ -β-CD Semi-Rotaxan <u>22</u>	55
3.4	Vergleich des Polymerisationsverhaltens von Semi-Rotaxanen der 3-Hydroxycholsäure und 3-Aminocholsäure	58
3.5	Sorbinsäurehaltige Semi-Rotaxane	59
3.5.1	Synthese der Sorbinsäurederivate	59
3.5.2	Polymerisation von sorbinsäurehaltigen Semi-Rotaxanen	62
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	65
4.1	Zusammenfassung	65
4.2	Ausblick	67
5	EXPERIMENTELLER TEIL	68
5.1	Allgemeine Hinweise	68
5.2	Synthese der Semi-Rotaxane aus methacrylamidhaltigen Verbindungen	69
5.2.1	N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure <u>1</u>	69

5.2.2	N-Methacryloyl-1-aminononan <u>2</u>	71
5.2.3	Komplexierung der Monomere mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin:	73
5.2.3.1	<i>N</i> -Methacryloyl-11-aminoundecansäure -Komplex (<u>3</u>):	73
5.2.3.2	<i>N</i> -Methacryloyl-1-aminononan -Komplex (<u>4</u>):	76
5.2.4	Polymerisationskinetiken:	78
5.2.4.1	Homopolymer aus <u>3</u> polymerisiert in D_2O (<u>5</u>)	78
5.2.4.2	Homopolymer aus <u>3</u> polymerisiert in d_6 -DMSO/ D_2O (<u>6</u>)	79
5.2.4.3	Homopolymer aus <u>1</u> polymerisiert in d_6 -DMSO/ D_2O (<u>7</u>)	79
5.2.4.4	Homopolymer aus <u>4</u> polymerisiert in D_2O (<u>8</u>)	80
5.2.4.5	Homopolymer aus <u>4</u> polymerisiert in d_6 -DMSO/ D_2O (<u>9</u>)	80
5.2.4.6	Homopolymer aus <u>2</u> in d_6 -DMSO/ D_2O (<u>10</u>)	81
5.2.5	Enzymatischer Abbau	81
5.3	Synthesen der Semi-Rotaxane mit Cholsäuresperrgruppe	82
5.3.1	Cholsäure	82
5.3.2	Oligo(cholsäureester) (<u>11</u>)	83
5.3.3	3-(<i>N</i> -Methacryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure (<u>12</u>)	85
5.3.4	<i>N</i> -Acryloyl-11-aminoundecansäure (<u>13</u>)	87
5.3.5	3-(<i>N</i> -Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure (<u>14</u>)	89
5.3.6	3-(<i>N</i> -Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin Semi-Rotaxan (<u>15</u>)	91
5.3.7	Poly 3-(<i>N</i> -Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/ Me_2 - β -CD Semi-Rotaxan (<u>16a, c</u>)	93
5.4	Synthese der Semi-Rotaxane mit 3-Aminocholsäuresperrgruppe	96
5.4.1	3 α ,7 α ,12 α -Triformyloxy-cholsäure (<u>17</u>)	96
5.4.2	3 α -Hydroxy-7 α ,12 α -diformyloxy-cholsäure (<u>18</u>)	98
5.4.3	3-Oxo-7 α ,12 α -diformyloxy-cholsäure (<u>19</u>)	100
5.4.4	3-Amino-7 α ,12 α -hydroxy-cholsäure (<u>20</u>)	102
5.4.5	3-N-(<i>N</i> -Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure (<u>21</u>)	104
5.4.6	3-N-(<i>N</i> -Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure/ Me_2 - β -CD Semi-Rotaxan (<u>22</u>)	106
5.4.7	Poly(3-N-(<i>N</i> -Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure/ Me_2 - β -CD) Semi-Rotaxan (<u>23a, c</u>)	108
5.5	Synthesen der sorbinsäurehaltigen Semi-Rotaxane	110
5.5.1	Sorbyl-11-aminoundecansäure (<u>24</u>)	110

5.5.2	Sorbyl-1-aminononan (25)	112
5.5.3	Sorbyl-11-aminoundecansäure/Me ₂ -β-CD Komplex (26)	114
5.5.4	Sorbyl-1-aminononan/Me ₂ -β-CD Komplex (27)	116
5.5.5	Polymerisationskinetiken	118
5.5.5.1	Homopolymer aus 26 mit K ₂ S ₂ O ₈ /KHSO ₃ in H ₂ O (28)	118
5.5.5.2	Homopolymer aus 26 mit AIBN in THF (29)	119
5.5.5.3	Polymerisation von 26 in der Schmelze (30)	119
5.5.5.4	Copolymer aus 26 und Methacrylsäure in THF (31)	120
5.5.5.5	Homopolymer aus 27 mit K ₂ S ₂ O ₈ /KHSO ₃ in H ₂ O (32)	121
5.5.5.6	Homopolymer aus 27 mit AIBN in THF (33)	121
6	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	122
7	LITERATURVERZEICHNIS	124

1 EINLEITUNG

1.1 Rotaxane, Polyrotaxane, Semi-Rotaxane: Eigenschaften und Anwendungen

Als Rotaxane bezeichnet man Gast-Wirt-Komplexe, die schematisch in Abbildung 1 dargestellt sind:

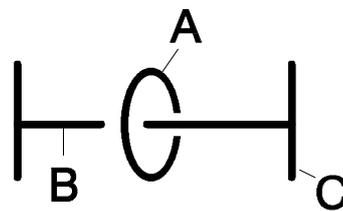


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer rotaxanartigen Struktur

Ein Ringsystem **A** befindet sich nicht kovalent gebunden auf dem linearen Molekül **B**. An beiden Enden des Moleküls **B** befinden sich sperrige Reste **C**, die ein Abgleiten des Ringsystems verhindern. Die erste Verbindung dieses Types wurde von *Schill* und *Zollenkopf* 1967 synthetisiert¹. Cyclodextrine wurden in der Folgezeit in vielen Fällen als Wirtskomponente eingesetzt. Beispielhaft seien hier Arbeiten von *Isnin* und *Kaifer* genannt, die Aminosäurederivate mit Cyclodextrin komplexierten und ferrocenhaltige Endgruppen benutzten^{2,3}.

Ein Überblick über mögliche Strukturklassen polymerer Rotaxane (Polyrotaxane) ist in Abbildung 2 dargestellt:

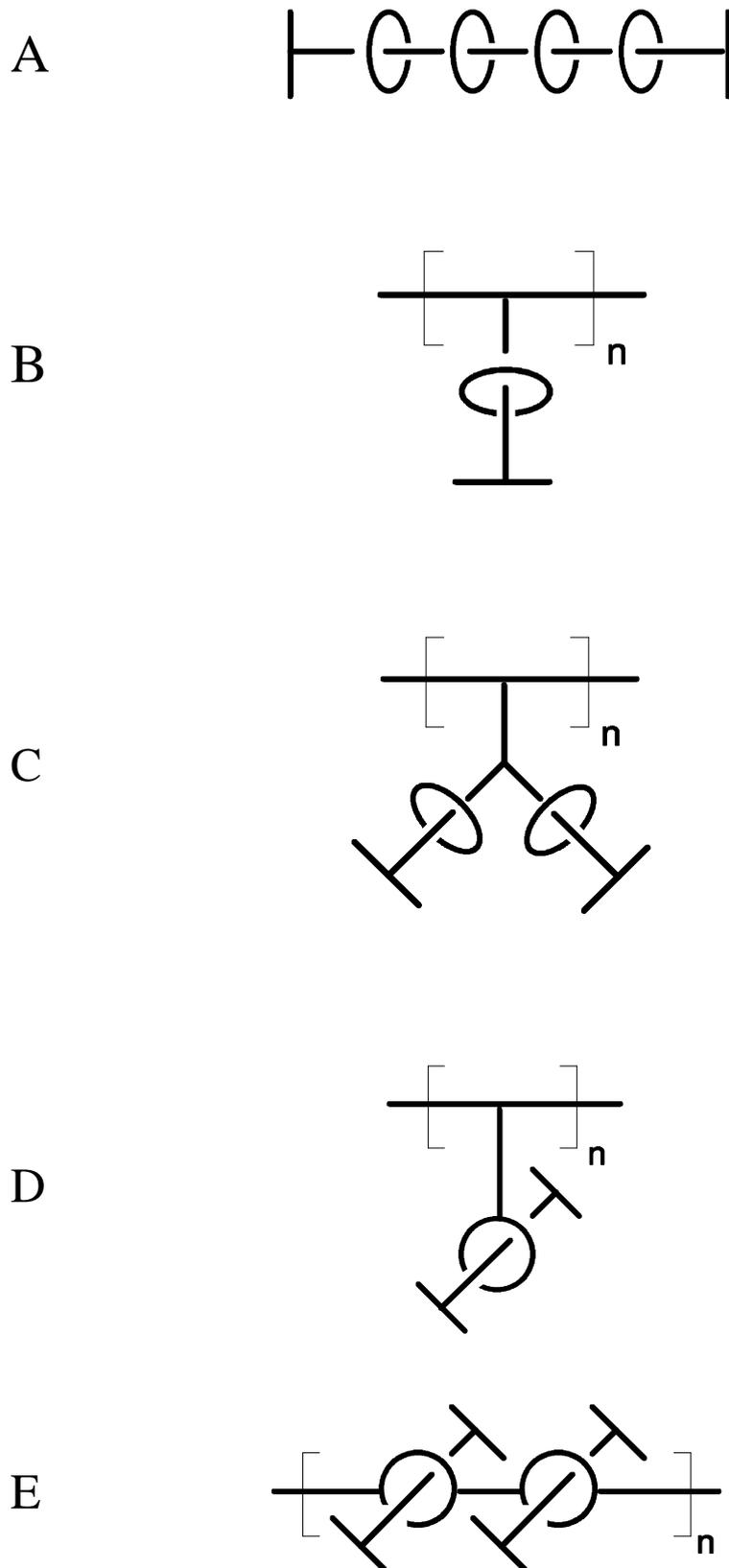


Abbildung 2: Strukturvarianten polymerer Rotaxane

In Struktur **A** (Hauptketten-Polyrotaxane) befinden sich auf einer linearen Polymerkette mehrere Ringmoleküle, deren Abgleiten durch sperrige Endgruppen verhindert wird.

Diese Art von Polyrotaxanen ist seit 1976 von *Agam* in der Literatur bekannt⁴. Wie *Agam* benutzten auch *Gibson, Marand et al.* Kronenether als Wirtkomponente ebenfalls für verschiedene lineare Polymere^{5,6,7,8,9}.

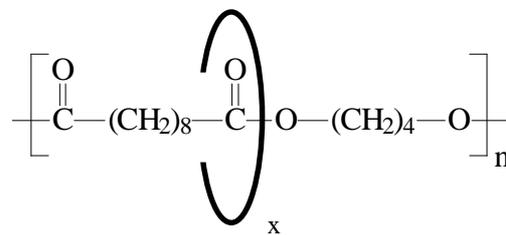


Abbildung 3: Kronenether-Rotaxan von Gibson et al. (Struktur **A**)¹⁰

Beispiele mit Cyclodextrinen als Wirtmolekül sind z.B. von *Harada, Li* und *Kamachi* hergestellt worden^{11,12,13}. Die Synthese von kammartigen Seitenkettenpolyrotaxanen (Abbildung 2, Struktur **B**) gelang erstmals *Born* und *Ritter* 1991¹⁴. Ein weiteres Beispiel für die Anbindung eines reaktiven Cyclodextrinkomplexes bestehend aus Me₂-β-CD und einer sperrigen Endgruppe (4-Aminobuttersäure-4'-triphenylmethylanilid) mit reaktionsfähiger Amin-Funktion an ein Polymer, in diesem Fall ein Copolymer aus Methacrylsäuremethylester und einem methacrylamidhaltigen Oligoester, zeigt Abbildung 4¹⁵.

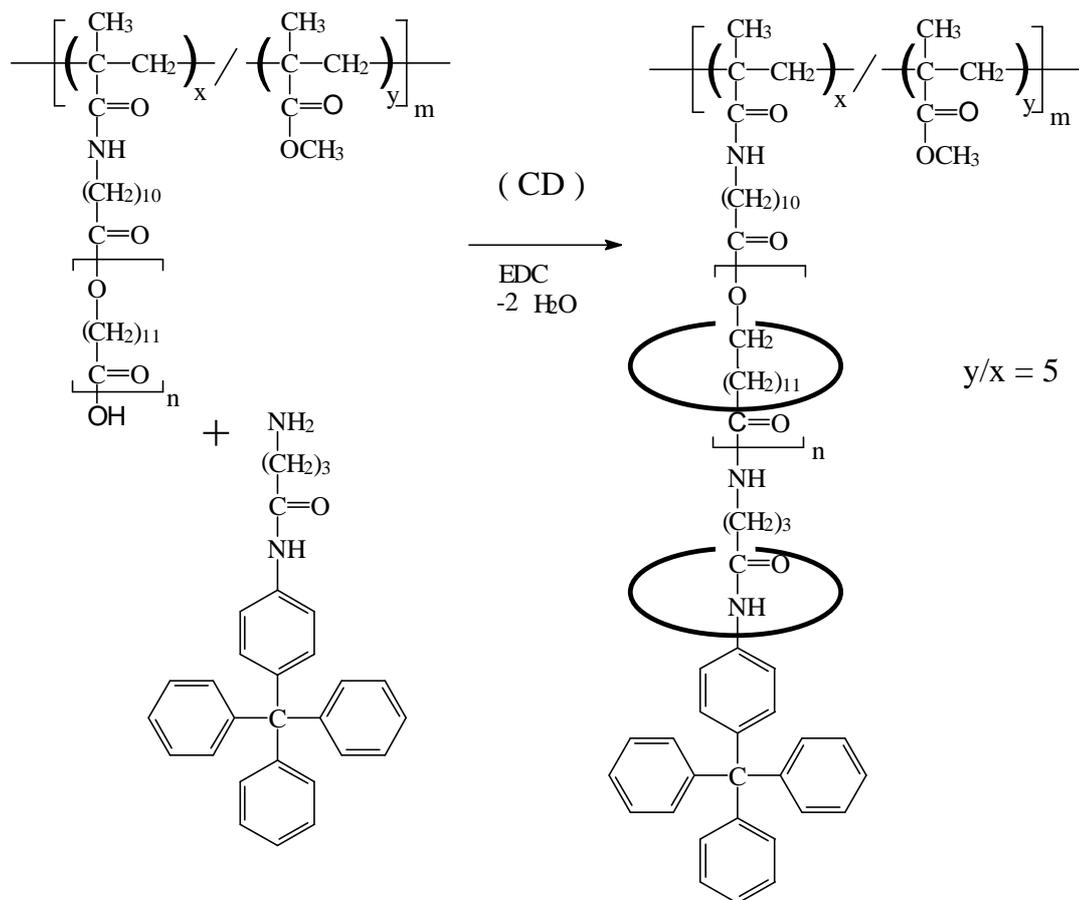


Abbildung 4: Chemoenzymatisch hergestelltes Polyrotaxan.

Erwähnenswert ist hierbei auch die Tatsache, daß sich hier erstmals mehr als ein Cyclodextrinring auf der Seitenkette nachweisen ließ.

Bei Tandem-Polyrotaxanen (Abbildung 2, Struktur C) ist die Seitenkette nochmal verzweigt¹⁶. Moleküle der Struktur D, mit der Wirkkomponente in der Seitenkette, sind noch nicht bekannt. Struktur E, mit der Wirkkomponente in der polymeren Hauptkette, ist bisher nur als Makrozyklus, aber ohne Gast, verwirklicht worden¹⁷.

Als Semi-Rotaxane werden Strukturen bezeichnet, bei denen die Gastkomponente nur auf einer Seite des Moleküls durch eine Sperrgruppe gehindert wird, herabzugleiten¹⁸ (Abbildung 5).

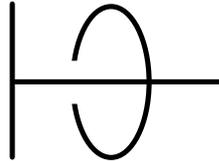


Abbildung 5: Semi-Rotaxan

Durch die Verwendung verschiedener Gäste, sowie funktioneller Gruppen am offenen Ende des Moleküls, lassen sich die Einsatzgebiete der Semi-Rotaxane fast beliebig erweitern.

1.2 Cyclodextrine: Eigenschaften und Anwendungen

Cyclodextrine unterteilt man nach der Anzahl der Glucoseeinheiten in α -, β - und γ -Cyclodextrin. α -Cyclodextrin (α -CD) besteht aus sechs, β -CD aus sieben und γ -CD aus acht Glucoseeinheiten. Diese Glucoseeinheiten sind über α -1,4-glycosidische Bindungen ringförmig verknüpft. Durch diese Verknüpfung erhalten die Cyclodextrine die Form eines hohlen Kegelstumpfes^{19,20} mit einem hydrophoben Innenraum und einem hydrophilen Äußeren. Abbildung 6 gibt die Strukturen schematisch wieder:

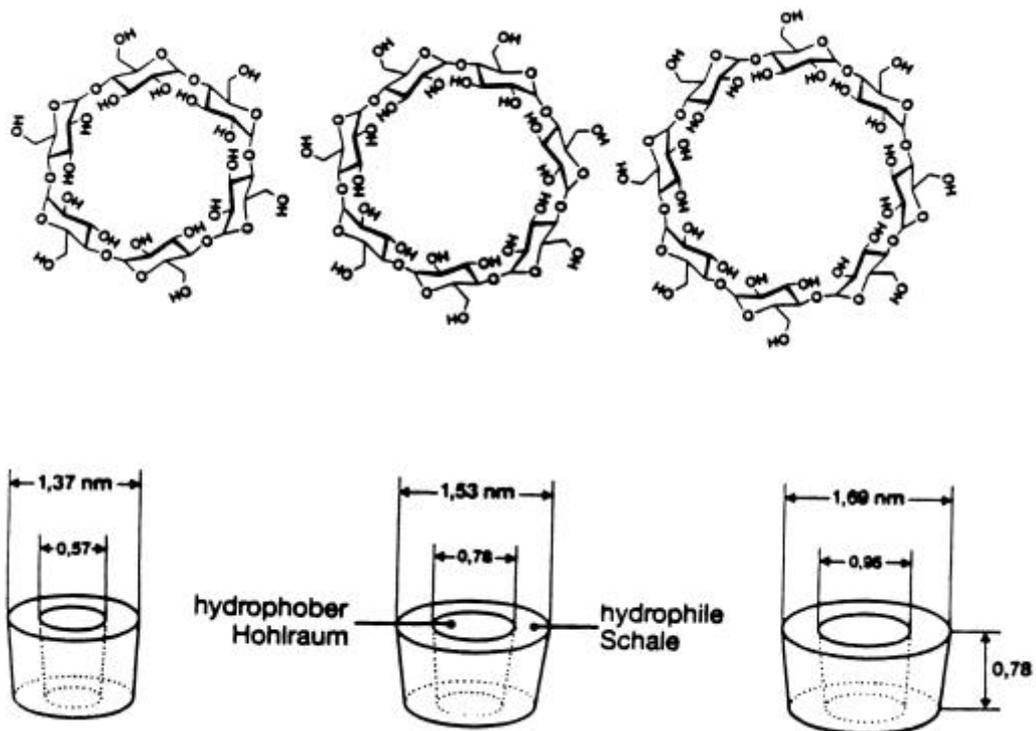


Abbildung 6: α -, β - und γ -Cyclodextrine und ihre Dimensionen²¹

Entdeckt wurden die Cyclodextrine 1891 von *Viliers*²², aber erst *Schardinger* konnte sie 1904 als ringförmige Moleküle identifizieren²³. Heute werden Cyclodextrine in größerem Maßstab durch enzymatischen Stärkeabbau mittels Glucosyl-Transferasen gewonnen²⁴. Abbildung 7 gibt den Syntheseverlauf wieder²⁵:

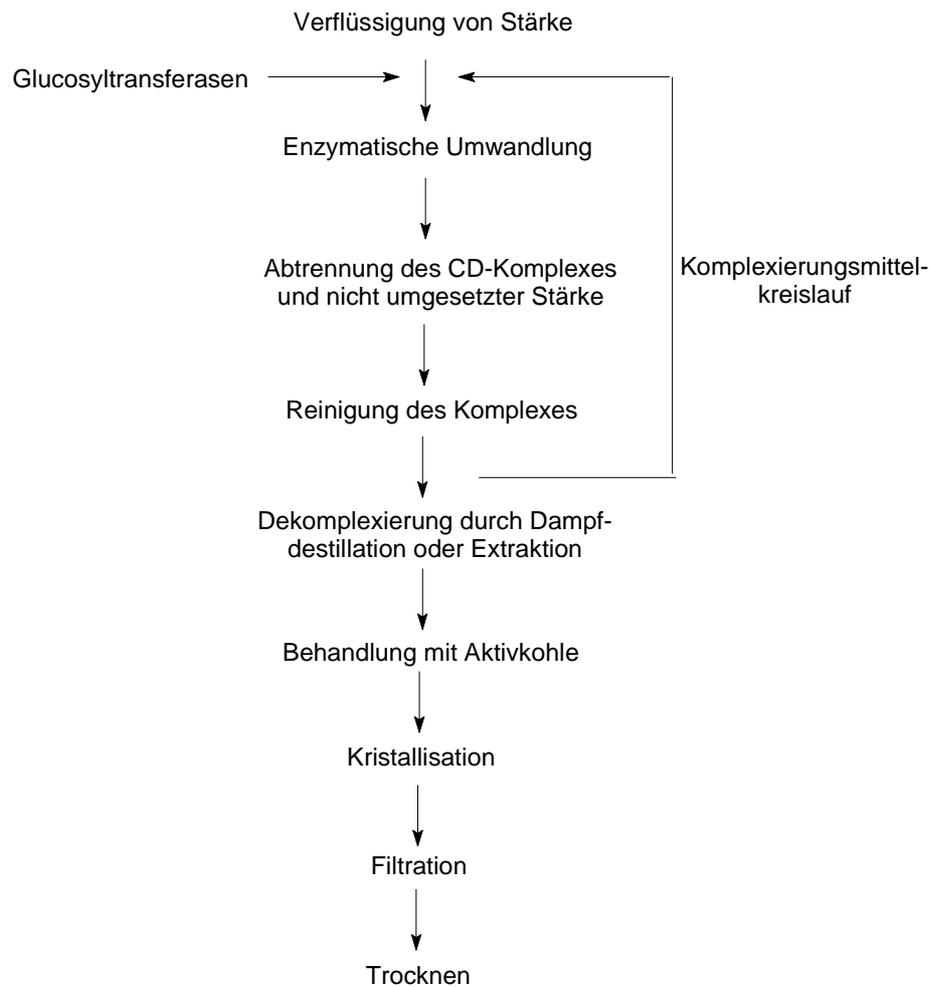


Abbildung 7: Syntheschema der Cyclodextrinherstellung

Interessant sind die Cyclodextrine wegen ihrer Fähigkeit verschiedene Substanzen, z.B. pharmazeutische, toxische oder leichtflüchtige, bei geeigneten Dimensionen gegebenenfalls in ihrem Hohlraum einzulagern^{26,27,28}. Durch die Komplexierung

können physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Löslichkeit, verändert werden. Diese Änderung kann zur Trennung von Stoffgemischen, aufgrund ihres unterschiedlichen Komplexierungsverhaltens, dienen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß diese Komplexe, im Gegensatz zu den Chlatraten, schon im gelösten Zustand existieren. Es gibt verschiedene Theorien, weshalb Cyclodextrine dazu neigen, Komplexe zu bilden:

1. Van der Waals-Kräfte^{29,30,31}
2. Hydrophobe Wechselwirkungen bedingt durch das Ausstoßen intern gelagerter Wassermoleküle durch den Gast sowie durch das Abstreifen der Hydrathülle unter Entropiegewinn³².
3. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Substrat und OH-Gruppen des Cyclodextrins.

Im Bereich der Pharmaindustrie werden Cyclodextrine weltweit eingesetzt³³. Die bessere Löslichkeit der Wirkstoff-Cyclodextrinkomplexe in Wasser kann eine leichtere Aufnahme der Wirkstoffe in den Körper bewirken³⁴.

Da unmodifizierte Cyclodextrine in organischen Lösungsmitteln kaum löslich sind, werden Derivate mit besserem Löslichkeitsverhalten synthetisiert^{35,36,37,38}. In dieser Arbeit wird Heptakis-(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin Me_2 - β -CD verwendet, welches gut in Tetrahydrofuran, Methylenchlorid aber auch in Wasser löslich ist.

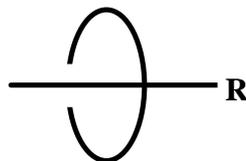
2 AUFGABENSTELLUNG

Durch die Fähigkeit der Cyclodextrine mit hydrophoben Gastmolekülen wasserlösliche Cyclodextrinkomplexe zu bilden, sind Polymerisationen ohne Verwendung von organischen Lösungsmitteln denkbar, ohne auf die Substanzpolymerisation zurückzugreifen, die durch die schlechtere Abführbarkeit der Reaktionswärme, gegenüber der Lösungspolymerisation, häufig problembehaftet ist. Gegenüber der Lösungspolymerisation sind im Polymer zurückbleibende Wasserreste, unschädlich. Ein weiterer Vorteil ist die einfachere Copolymerisation in wässriger Lösung von wasserunlöslichen mit wasserlöslichen Monomeren.

Ziel dieser Arbeit ist es, neue polymerisationsfähige Semi-Rotaxane auf Basis von Me₂-β-CD aufzubauen, die als Gast eine geeignete Vinylverbindung enthalten.

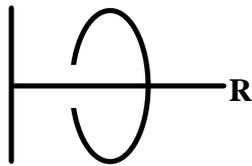
Daraus ergeben sich folgende Aufgaben:

1. Synthese von polymerisierbaren Semi-Rotaxanen aus Me₂-β-CD und verschiedenen Gästen.



R = polymerisierbare Gruppe

2. Homo- und Copolymerisationen dieser Semi-Rotaxane mit verschiedenen Comonomeren in verschiedenen Lösungsmitteln, hauptsächlich wässrige Medien.
3. Untersuchungen der Reaktionskinetik der Polymerisation in wässrigem Medium.
4. Variation des Gastes zur weiteren Untersuchung der Kinetik:
 - a) Einführung einer Sperrgruppe.



R = polymerisierbare Gruppe

- b) Variation der polymerisierbaren Gruppe.

der Vinylischen Protonen bei 5,26 ppm **2b** und 5,65 ppm **2a** und das Signal der Methylgruppe **1** bei 1,89 ppm. Die weitere Zuordnung der Signale kann der Abbildung 8 entnommen werden.

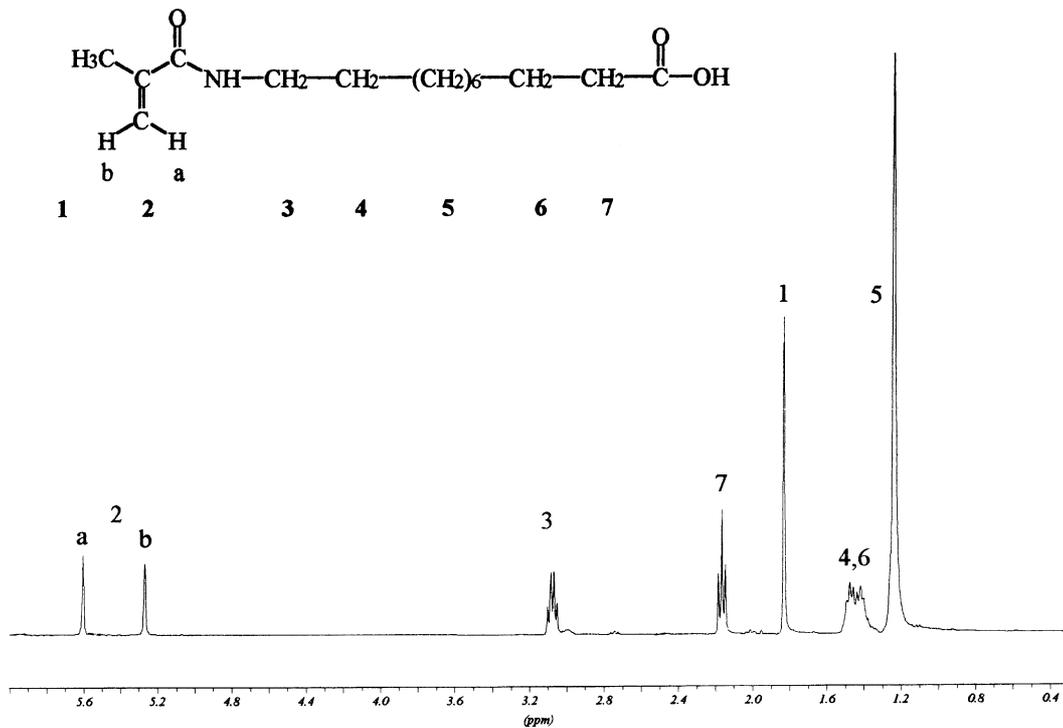


Abbildung 8: ¹H-NMR-Spektrum von N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure **1** (400 MHz, CDCl₃)

3.1.2 Synthese von Dimethyl-β-cyclodextrin-Komplexen aus N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure **3** und N-Methacryloyl-1-aminononan **4**

Die erhaltenen und gereinigten Produkte **1** und **2** werden dann mit Me₂-β-CD für drei Tage in Methylenchlorid komplexiert (Schema 2).

Die Cyclodextrinkomplexe sind im Gegensatz zu den unkomplexierten Monomeren vollständig wasserlöslich. Einschränkend muß hier gesagt werden, daß sich bei stärkeren Konzentrationen eine leichte Trübung einstellt. Dies kann auf eine eventuelle Assoziatbildung zurückgeführt werden. Weiterhin zeigt sich das unterschiedliche Lösungsverhalten auch in der Dünnschichtchromatographie. Während die reinen Gastmonomere auf der Dünnschichtplatte wandern ($R_f = 0,43$ Ethylacetat), konnte bei den Komplexen überhaupt keine Mobilität unter gleichen Bedingungen festgestellt werden.

¹H-NMR-Spektroskopie

Abbildung 9 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Me₂-β-CD Komplexes von N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure **3**. Die Zuordnung der Signale können der Abbildung 9 entnommen werden.

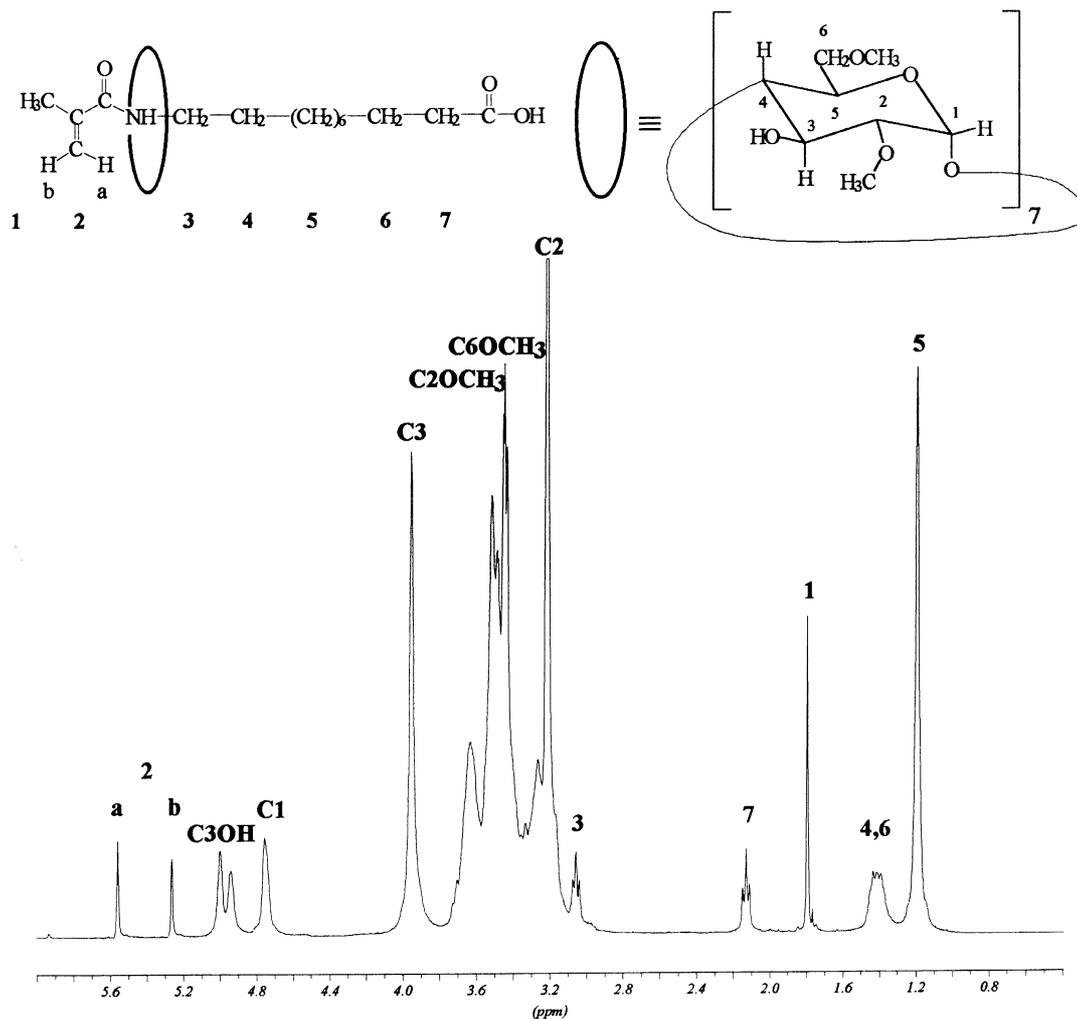


Abbildung 9: ¹H-NMR-Spektrum von N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure/Me₂-β-CD Komplex **3** (400 MHz, CDCl₃)

Der Komplex **3** zeigt, wie in der Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren von **1** und **3** (Abbildung 10) zu sehen ist, eine deutliche Beeinflussung des Signales des Protons **2a** zu höherem Feld. Die alleinige Verschiebung des Signales des Protons **2a** ohne

eine signifikante Verschiebung des Signales des Protons **2b** deutet darauf hin, daß zwar Proton **2a** im Einflußbereich des Me₂-β-CD liegt, nicht jedoch Proton **2b**.

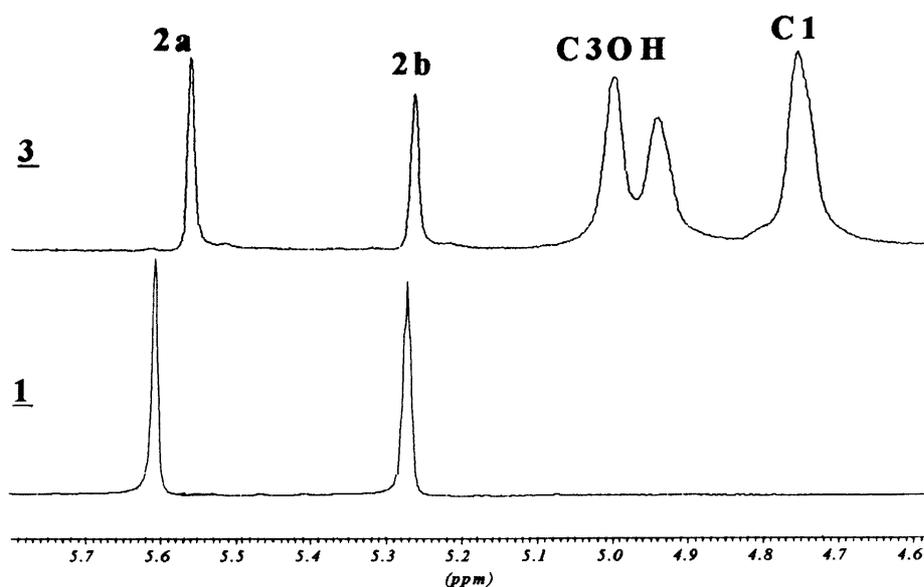


Abbildung 10: Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren von N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure **1** und N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure/Me₂-β-CD Komplex **3** (400 MHz, d₆-DMSO)

Um die Dynamik des Cyclodextrins bzw. den bevorzugten Ort des Cyclodextrins im Komplex genauer zu bestimmen, wurde ¹H-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Um die Mobilität des Cyclodextrinrings zu reduzieren, wurden die Untersuchungen bei verschiedenen tiefen Temperaturen durchgeführt (Abbildung 11).

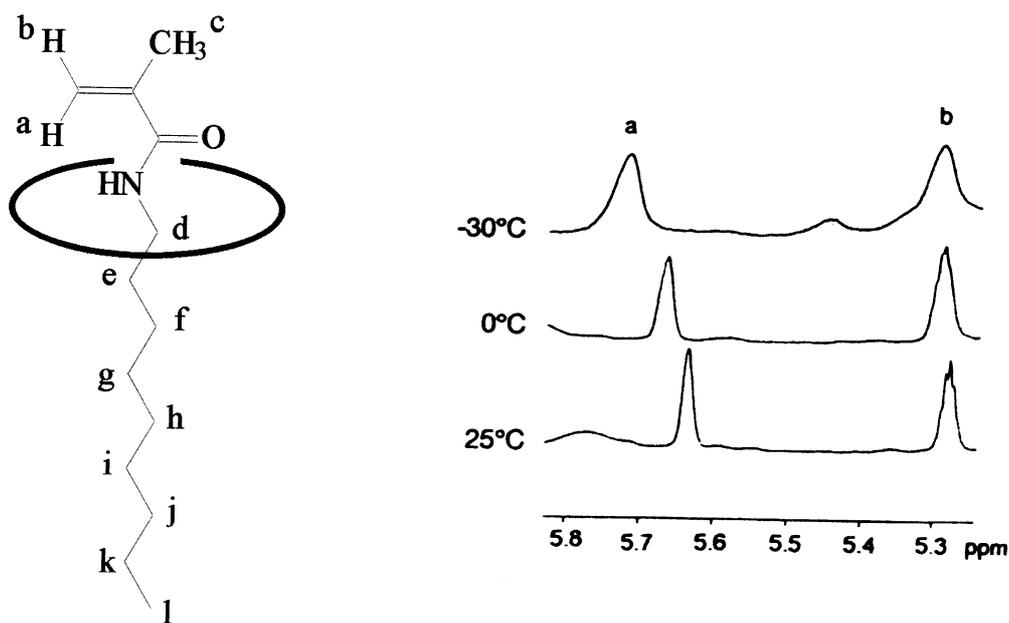


Abbildung 11: Ausschnittsvergrößerung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Methacryloyl-1-aminononan/ $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ -Komplex **4** bei verschiedenen Temperaturen

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4** kann man erkennen, daß bei sinkender Temperatur die Protonen der Methacrylgruppe in signifikanter Weise beeinflusst werden. Während die Methyl-Protonen (c) (1.9 ppm) und das externe Vinyl-Proton (b) (5.3 ppm) nur schwach vom Cyclodextrinring beeinflusst werden, wird das Vinyl-Proton, daß auf der Ringseite liegt (a), signifikant zu niedrigerem Feld verschoben (5.6-5.7 ppm). Diese Verschiebung zu niedrigerem Feld kann dem Einfluß der polaren Hydroxy- oder Methoxy-Funktionen, die sich an den Öffnungen des Cyclodextrins befinden, zugeschrieben werden. Die aliphatischen Gast-Protonen (d-l) werden jedoch um ca. 0.1 ppm nach höherem Feld verschoben, wahrscheinlich auf Grund des steigenden Einflusses des hydrophoben Ringinneren. Daraus kann geschlossen werden, daß die bevorzugte Position des Cyclodextrinringes bei tieferen

Temperaturen nahe an der Methacrylamidgruppe des Gastes liegt. Die somit offensichtlich günstige molekulare Struktur des Komplexes wird in Abbildung 12 anhand eines computersimulierten, raumerfüllenden Modells demonstriert, wobei die Richtung des konisch strukturierten Cyclodextrins willkürlich gewählt wurde. Gut zu erkennen ist, daß die Methacrylgruppe halb aus dem Ringbereich herausragt. Zur besseren Visualisierung der Gast-Wirt-Unterscheidung sind die Kohlenstoffatome des Gastes schwarz, die des Wirtes grau eingefärbt.

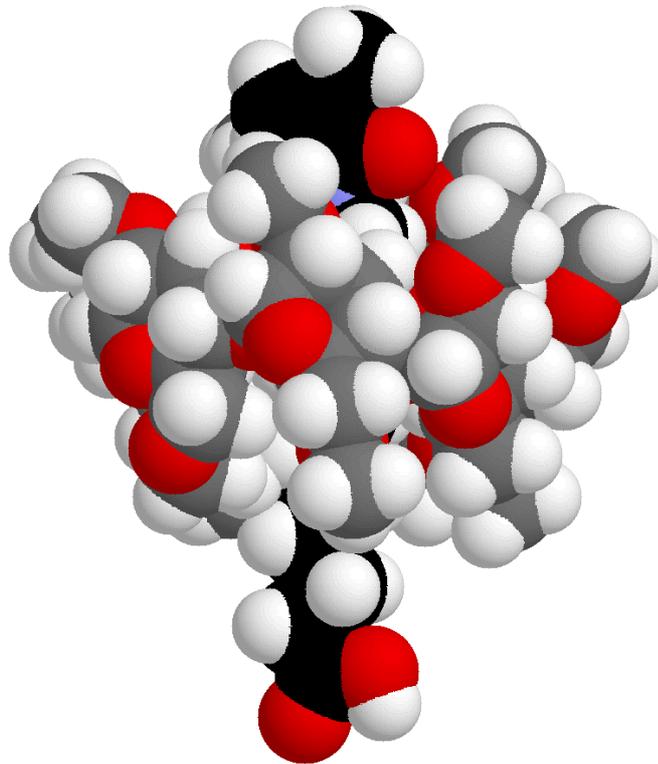


Abbildung 12: Strukturmodell eines Komplexes aus N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure und 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin 3⁴¹

FAB-Massenspektrometrie

Durch FAB (fast atom bombardement) Massenspektrometrie ließ sich der Komplex **3** als $[M+H]^+$ Peak (1601 m/z), der Summe der Massen des Gastes (269 m/z) und des Cyclodextrinringes (1331 m/z) eindeutig nachweisen (Abbildung 13), d.h. daß die Stabilität der Komplexe ist auch weitgehend unter den Bedingungen der FAB-Ionisation gegeben ist. Da aber auch der $[M+H]^+$ Peak des reinen Me₂-β-CD bei 1332 m/z zu erkennen ist, muß es während der FAB Massenspektrometrie auch zu Dekomplexierungen gekommen sein.

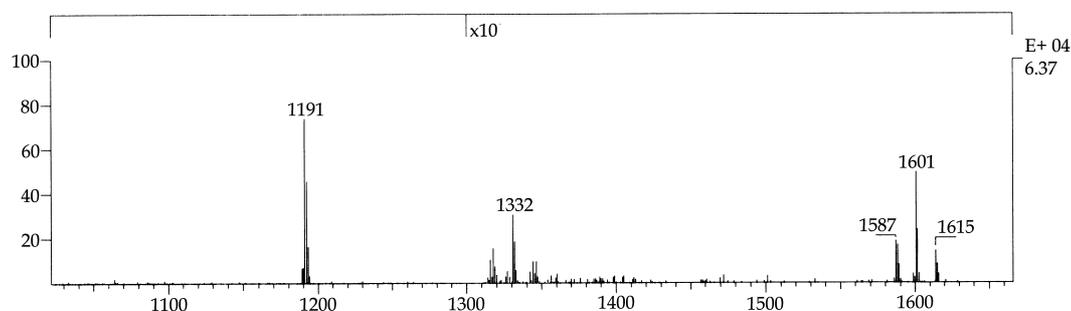


Abbildung 13: FAB-Massenspektrum des Me₂-β-CD-Komplexes **3**

Besonders zu beachten sind die Signale bei 1615 und 1587 m/z, bzw. 1318 und 1346 m/z, die von einer unterschiedlichen Methylierung des 2,6-Dimethyl-β-cyclodextrin herrühren. Aus Kostengründen ist Me₂-β-CD mit nur ca. 97% Reinheit benutzt worden⁴².

Die Schmelzpunkte der Gastmonomeren waren im Komplex jeweils nicht zu dedektieren, es konnte lediglich Zersetzung festgestellt werden.

IR- und FT-IR-Spektroskopie

Der Vergleich der FT-IR-Spektren des Komplexes **3** und der reinen Gastverbindung **1** (Abbildung 14) kann zu einem Beweis der Komplexstruktur beitragen. Da die charakteristischen Signale des Cyclodextrins sich zwar teilweise mit den Signalen des Gastes überlagern, aber es doch an bestimmten Signalen möglich ist, Verschiebungen zu erkennen. Die gemessenen Signalverschiebungen sind zwar gering, doch durch die Methode der Fourier- Transformations- Infrarotspektroskopie dennoch signifikant.

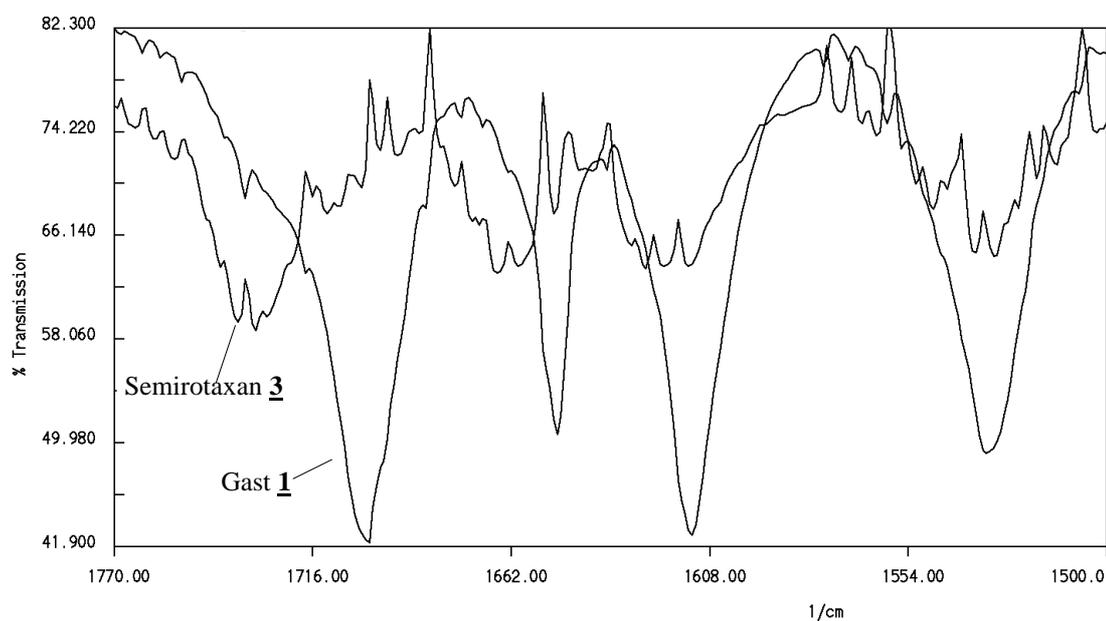


Abbildung 14: Vergleich der FT-IT Spektren von **1** und **3**

Zuordnung	Amid II	C=C- Valenz	C=O-Valenz
1	1538,2	1614,3	1701,9
3	1542,1	1612,7	1701,2

Tabelle 1: signifikante FT-IR Daten von **1** und **3** im Bereich 1500- 1770 cm^{-1}

Zur Einordnung möglicher Einflüsse der Gast-Wirt-Wechselwirkungen auf das Reaktionsverhalten (z.B. Reaktionsgeschwindigkeit, Taktizität usw.) wurde zunächst die Kinetik der Polyreaktion der Komplexe mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmbarer Umsatz- / Zeit- Beziehungen analysiert. Zum Vergleich wurden die unkomplexierten Monomere **1**, **2** unter ähnlichen Bedingungen, jedoch aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit, lediglich in einer Wasser/DMSO Mischung, ebenfalls radikalisch polymerisiert. Abbildung 15 illustriert anhand der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Zeit- / Umsatz- Kurven die Polymerisationsneigung der unterschiedlichen Monomersysteme in den Lösemitteln Wasser und Wasser/DMSO.

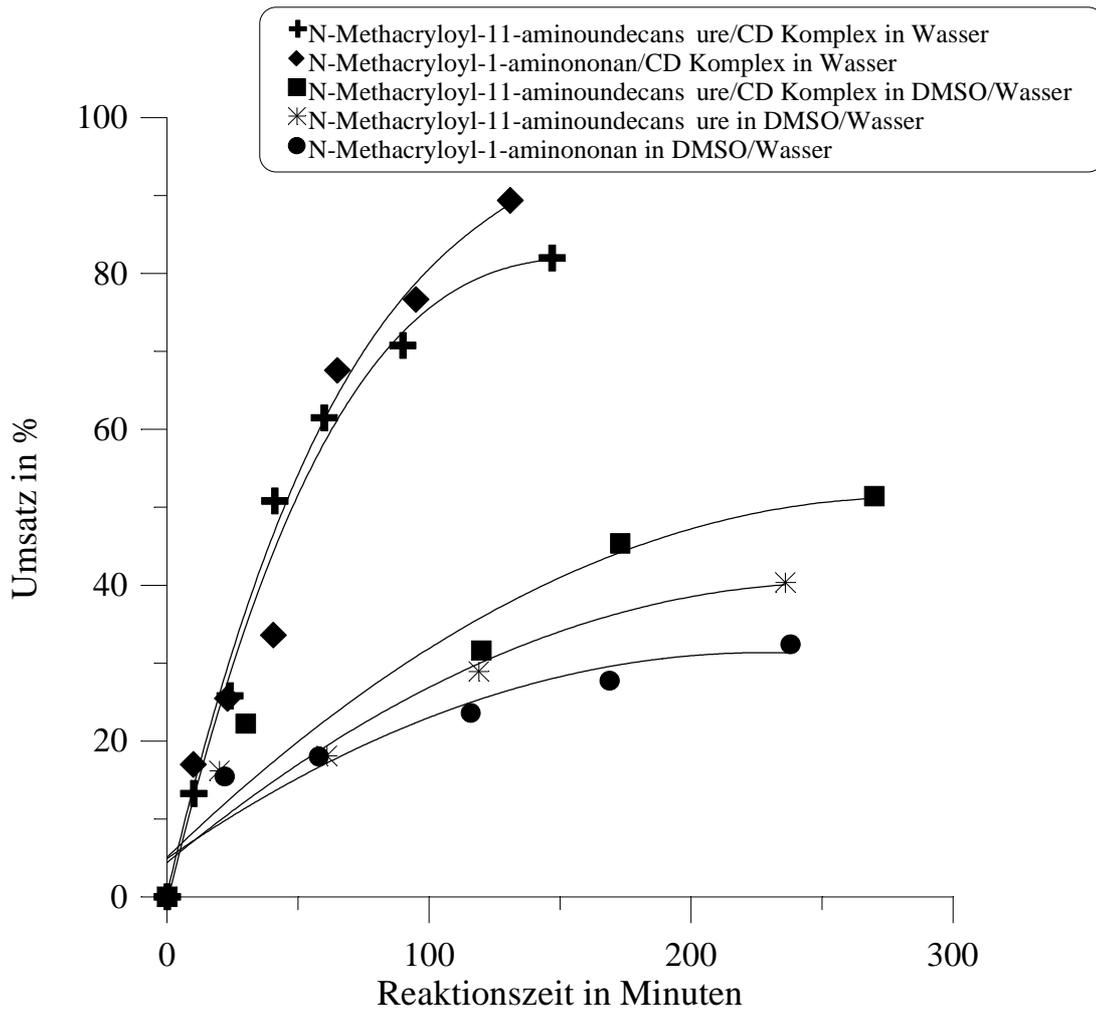


Abbildung 15: Einfluß der Komplexbildung von Methacrylamid Monomeren auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bei 60°C

Überraschend war, daß bei der Polymerisation der Komplexe aus wässriger Lösung sehr rasch Polymerprodukte ausfallen, die bei $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen nur noch sehr wenig nachweisbares Cyclodextrin enthalten (Abbildung 16).

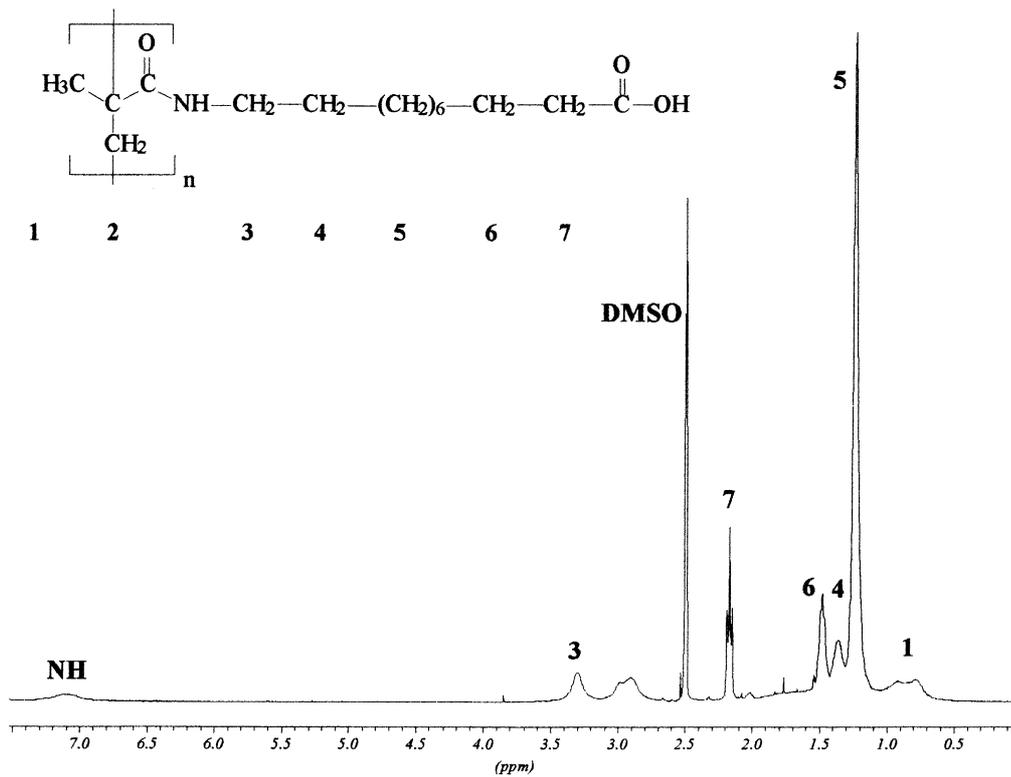
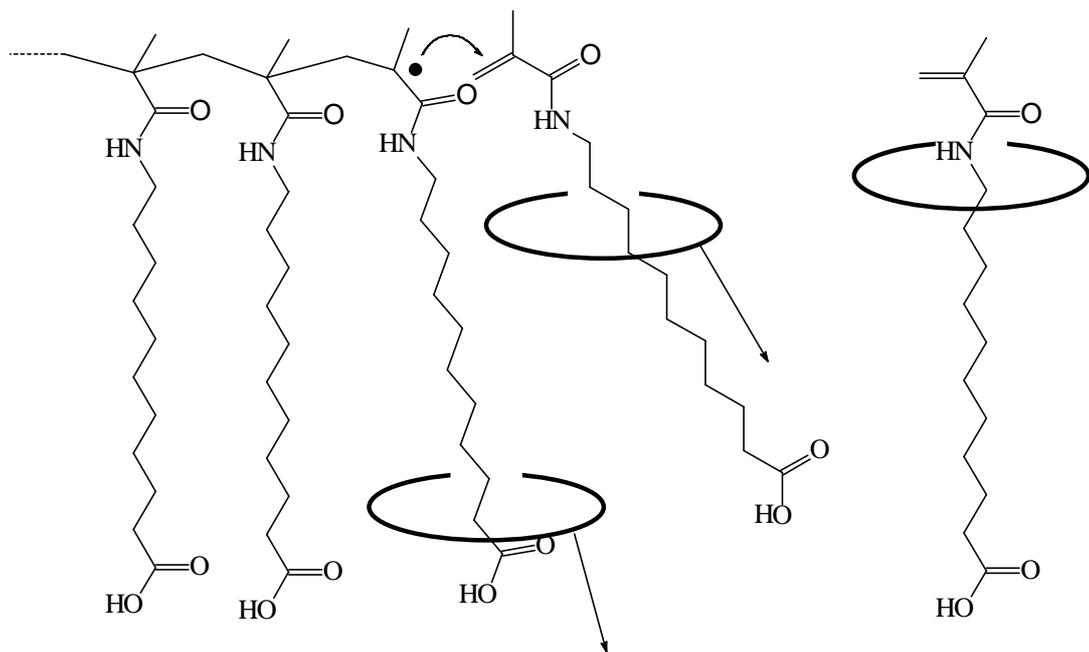


Abbildung 16: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers **5** (hergestellt aus **3** in H_2O) (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$)

Dies bedeutet, daß die Cyclodextrinringe während der Anlagerung der Monomere an die Radikal-Endgruppen offensichtlich restlos abgleiten. Das führt zur Postulierung der „Abstreifpolymerisation“ (Schema 4), da hier bei der Anlagerung des Monomers an die wachsende Kette der Cyclodextrinring aus sterischen Gründen an der aliphatischen Kette entlang abgleiten muß.



Schema 4: Postulierte Kinetik der Abstreifpolymerisation illustriert am Beispiel von N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure/Me₂-β-CD Komplex **3**.

Die relativ hohe Polymerisationsgeschwindigkeit der Komplexe in reinem Wasser kann in erster Näherung auf die Unlöslichkeit des jeweils entstehenden Polymers zurückgeführt werden. Allgemein kommt es bei Fällungspolymerisationen aufgrund der stark eingeschränkten Beweglichkeit der Radikalengruppen zur Behinderung bei der Abbruchreaktion^{43,44}, während die Monomeren eher noch beweglich sind und sich somit an die aktiven Kettenenden anlagern können. Durch fortlaufenden Initiator-Zerfall steigt die Zahl der aktiven Polymerradikale, wodurch die erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit resultiert.

Obwohl die Methacrylgruppe, wie oben diskutiert, durch die raumerfüllende Komplexierung sterisch sehr stark abgeschirmt sein sollte, zeigten unerwartet die

zugehörigen Komplexe auch in dem Wasser/DMSO-Gemisch eine höhere Polymerisationsreaktivität als die unkomplexierten Modellverbindungen. Ein solcher Befund läßt auf eine gewisse Vorordnung der komplexierten Monomere schließen⁴⁵. Das heißt, durch die besondere Struktur des Cyclodextrins befinden sich die polymerisierbaren Gruppen in einer Position, in der sie sich leichter an die wachsende Polymerkette anlagern können. Zwischen den aus komplexierten und unkomplexierten Monomer hergestellten Polymeren konnte kein signifikanter Unterschied durch NMR-Spektroskopie (¹H und ¹³C) festgestellt werden. Bei GPC-Untersuchungen und Viskositätsmessungen, die einen Rückschluß auf die Molmasse der jeweiligen Polymere zulassen, konnte jedoch ein Unterschied zwischen den verschiedenen Polymeren festgestellt werden. Tabelle 2 zeigt die verschiedenen GPC-Ergebnisse und Viskositäten der Polymere 5, 6, 7, 8, 9.

Polymere	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
GPC (Polystyrol Standard, THF)	M _n = 15 000 M _w = 37 000	M _n = 4 300 M _w = 18 000	M _n = 2 300 M _w = 5 300	M _n = 15 000 M _w = 80 000	M _n = 1 200 M _w = 2 800
reduzierte Viskosität [10 ⁻³ l/g]	54,0 ^{a)}	16,0 ^{a)}	15,0 ^{a)}	17,4 ^{b)}	1,8 ^{c)}

^{a)} c = 3 g/l in DMSO ^{b)} c = 4,83 g/l in THF ^{c)} c = 5,45 g/l in THF

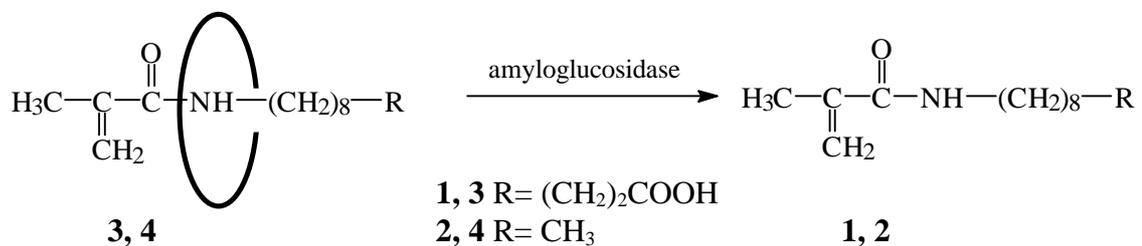
Tabelle 2: GPC und reduzierte Viskositäten der Polymere 5, 6, 7, 8, 9

Die in Wasser durchgeführten Polymerisationen der Semi-Rotaxane zeigen aufgrund der behinderten Abbruchreaktion naturgemäß die größten Molmassen. Aber auch im Lösungsmittel DMSO/H₂O erreichen die aus Semi-Rotaxanen hergestellten

Polymere (**6**, **9**) höhere Molmassen als die aus unkomplexierten Monomeren hergestellten Polymere (**7**). Dies kann als weiterer Hinweis auf eine Beeinflussung der Polymerisation durch aufgefädelt Cyclodextrin gesehen werden.

3.1.4 Enzymatische Abspaltung des Cyclodextrins

Der Abbau des Cyclodextrin-Wirtes mittels Amyloglucosidase in wässrigem Medium, die in der Lage ist, die α -glycosidischen Bindungen der Cyclodextrine zu spalten, führte sehr rasch zur Bildung eines Niederschlages, bestehend aus den unlöslichen, nicht mehr komplexierten Monomeren (**1** oder **2**) (Schema 5).

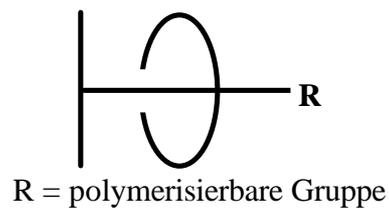


Schema 5: Schematischer Reaktionsverlauf der enzymatischen Abspaltung des Cyclodextrins vom Gast

Dieser Abbau ermöglicht die Abspaltung von Cyclodextrin auch aus Systemen, bei denen das Cyclodextrin durch Sperrgruppen nicht physikalisch abgefädelt werden kann.

3.2 Cholsäurehaltige Semi-Rotaxane

Um ein besseres Verständnis der Polymerisation von Cyclodextrinkomplexen zu erhalten, wurde Cholsäure als Sperrgruppe eingeführt, um das Abgleiten der Cyclodextrine bei der Abstreifpolymerisation zu verhindern.



Cholsäure ist ein amphiphiles Molekül. Es besitzt durch die Hydroxyl-Gruppen, die alle auf einer Seite des Moleküls (Abbildung 17) liegen, eine hydrophile Seite und eine hydrophobe Seite.

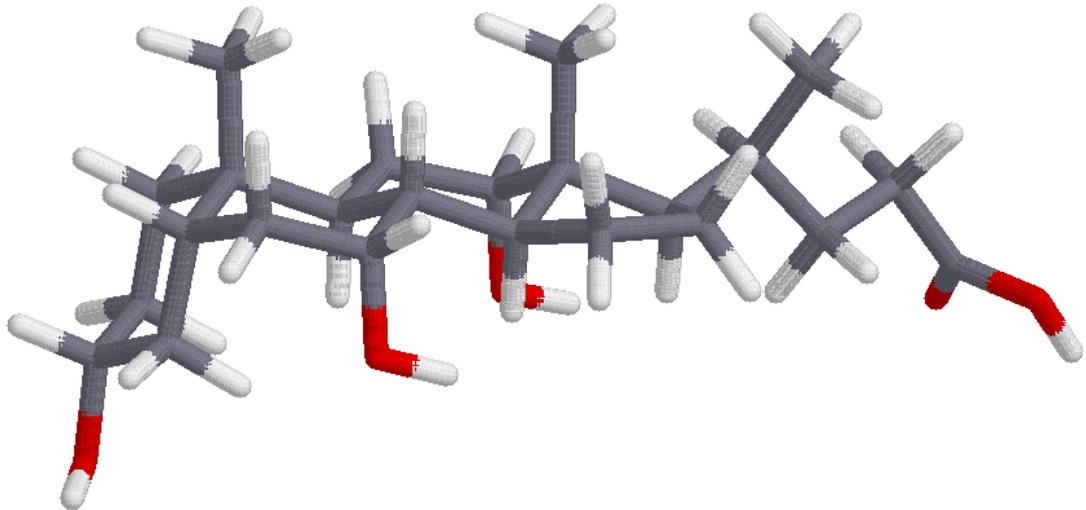


Abbildung 17: Computer generiertes Modell von Cholsäure ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- 5β -cholan-24-säure)⁴⁶

Als Startmaterial für die technische Synthese von Cortisonderivaten wird Cholsäure in großem Maßstab aus Ochsgallen gewonnen⁴⁷. Im menschlichen Organismus sind die Salze der Gallensäuren an der Absorption von Fetten im Verdauungstrakt beteiligt. Ihre genaue Funktion ist aber bislang noch nicht abschließend geklärt⁴⁸. Wie man bei Abbildung 17 sehen kann, ist nur die Hydroxyl-Funktion in der 3-Position äquatorial, während die in 7- und 12-Position axial positioniert sind. Daher ist die Hydroxyl-Funktion in 3-Position relativ gesehen reaktiver als die Hydroxyl-Funktionen in 7- und 12-Position und sollten selbst bei weniger selektiven Reaktionspartnern nur zum 3-Produkt führen.

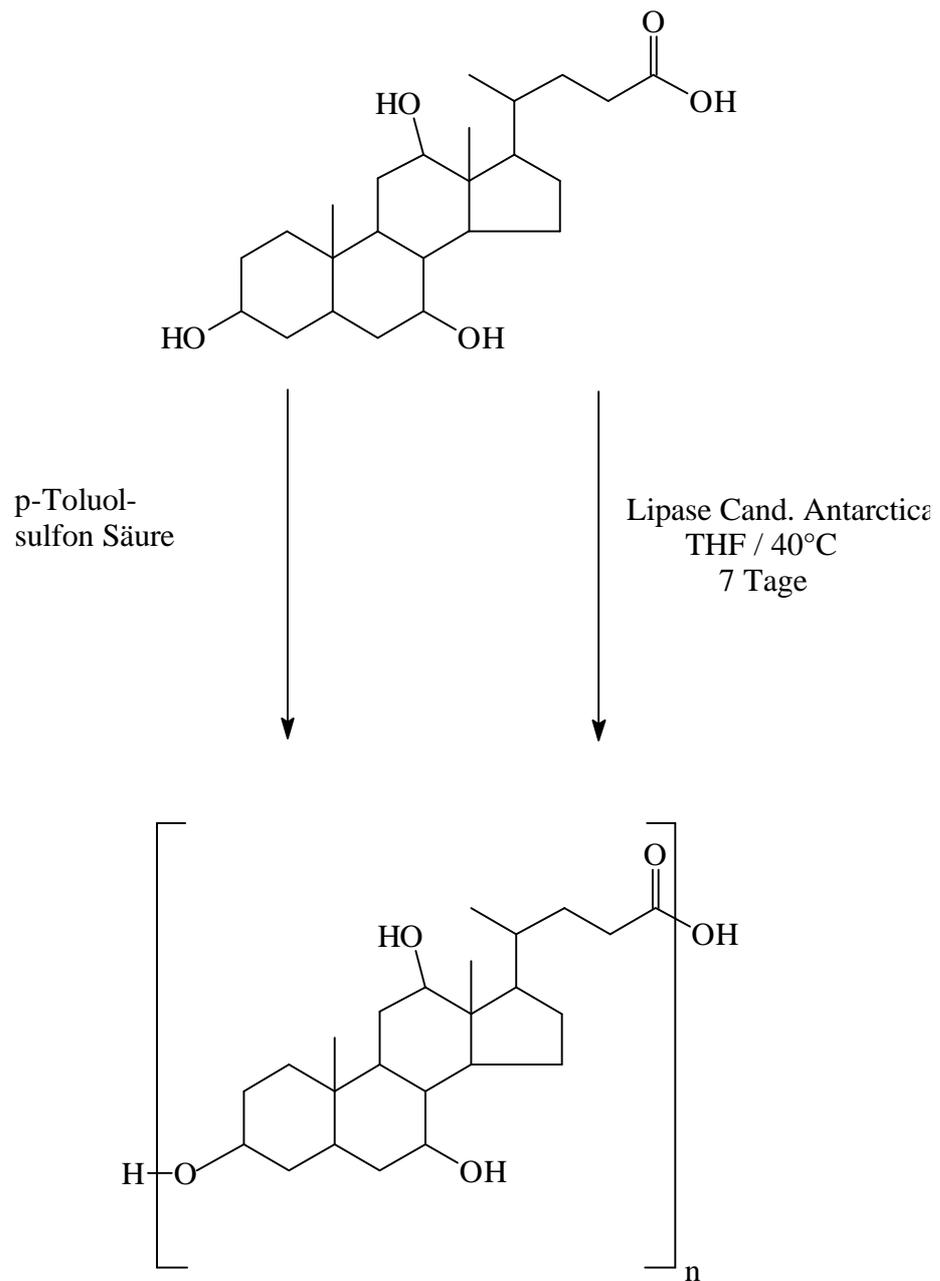
In der Polymerchemie ist Cholsäure bisher selten benutzt worden. *Hallensleben* und *Ahlheim* haben Cholsäure mit Paratoluolsulfonsäure polykondensiert und versucht die amphiphile Natur der Cholsäure in der Seitenkette von Methacrylderivaten zu benutzen^{49,50,51}. Weitere Arbeiten zur Polymerisation mit 3 α -Methacrylamid-Cholsäure wurden von *Zhu et al.* durchgeführt^{52,53}. Cholsäure kann durch seine besondere Biokompatibilität die biologische Toleranz gegenüber Polymeren steigern⁵⁴. Enzymatische Veresterungen der 3 α -OH-Gruppe sind im Rahmen der Polymerchemie bislang noch nicht durchgeführt worden und werden hier erstmals präsentiert.

3.2.1 Enzymatische Veresterungen der Cholsäure mit Lipasen von *Candida Antarctica*

Als besonders einfache und schonende Veresterungsmethode hat sich die über Lipasen vielfach bewährt^{55,56}. Die Lipase von *Candida Antarctica* zeichnet sich besonders dadurch aus, daß sie in organischen Lösungsmitteln, z.B. THF, auch bei höheren Temperaturen (bis ca. 80°C) vielfältig eingesetzt werden kann^{57,58,59}.

3.2.1.1 Enzymatische Homopolykondensation

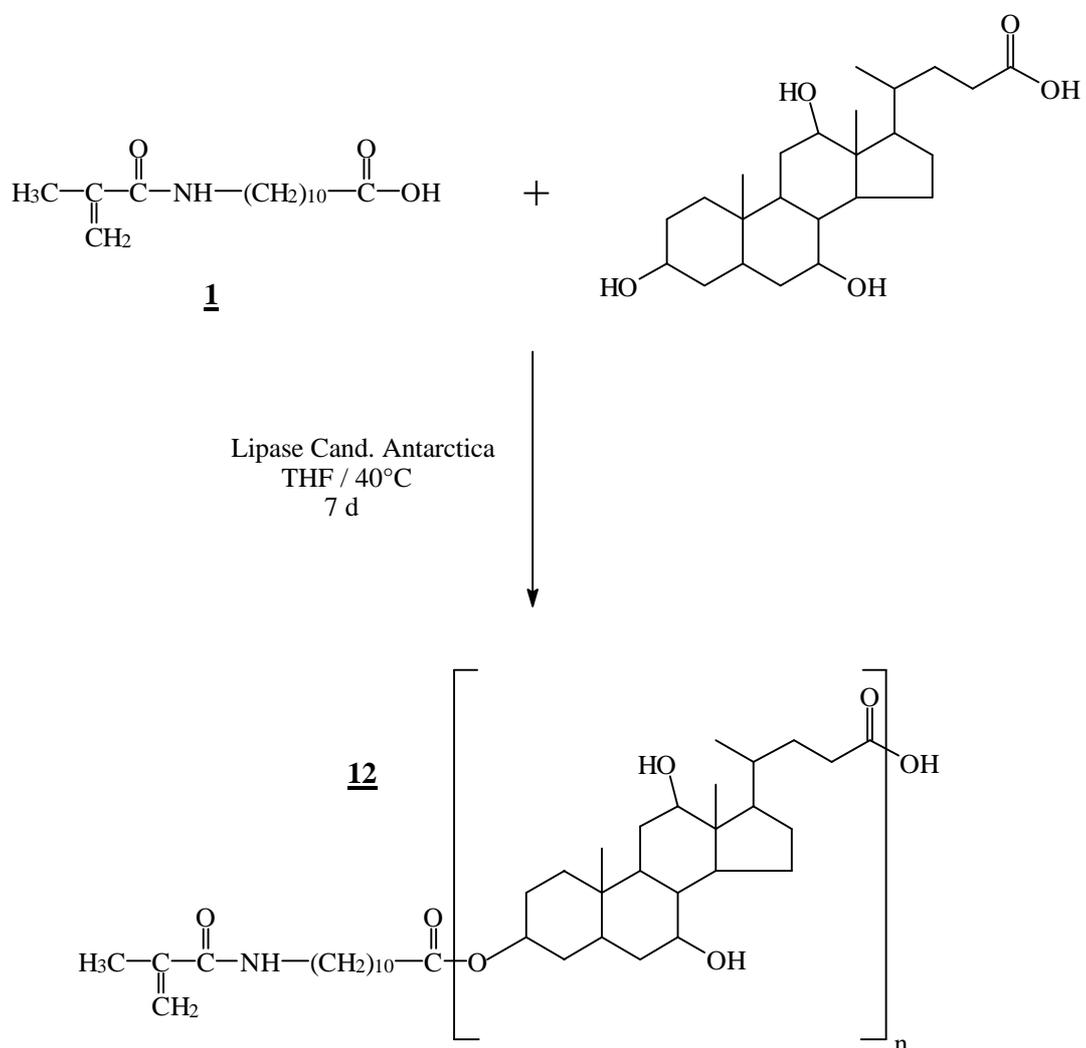
Die enzymatische Homopolykondensation von Cholsäure (Schema 6) führte nur zu Oligomeren **11** mit einem Molekulargewicht von $M_n = 1350$ (GPC), was einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 2,1 entspricht. Durch chemische Polykondensation mit Paratoluolsulfonsäure nach *Hallensleben et al.* konnte dagegen ein Molekulargewicht von $M_n = 5000$ erreicht werden³². Für die Anbindung von Cholsäure als Sperrgruppe in Semi-Rotaxanen ist die geringe Neigung Homopolykondensate zu bilden, jedoch eher von Vorteil.



Schema 6: Schema der Homopolykondensation von Cholsäure.

3.2.1.2 Enzymatische Kondensation mit N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure

Die enzymatische Veresterung von N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure **1** mit Cholsäure an wurde mit Lipasen von *Candida Antarctica* in organischen Lösungsmitteln wie z.B. THF durchgeführt. Um optimale Ausbeuten zu erreichen, wurde die Reaktion sieben Tage durchgeführt.



Schema 7: Schematischer Reaktionsverlauf der enzymatischen Anbindung von Cholsäure an N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure **1**

¹H-NMR- Spektroskopie

Wie in Abbildung 18 zu sehen ist, die den Vergleich des vergrößerten Bereiches von 2,5 bis 5,0 ppm der ¹H-NMR-Spektren von Cholsäure und 3-(N-Methacryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **12** zeigt, verschwindet das Signal der 3-Hydroxyl-Gruppe der Cholsäure bei 4,3 ppm im Reaktionsprodukt vollständig und das Signal der veresterten 3-Hydroxyl-Gruppe erscheint bei 4,61 ppm. Die nicht triviale vollständige Zuordnung der Signale der Cholsäure in der ¹H-NMR-Spektroskopie ist schon von *Toms et al.* durch zweidimensionale ¹H-NMR-Untersuchungen vorgenommen worden⁶⁰.

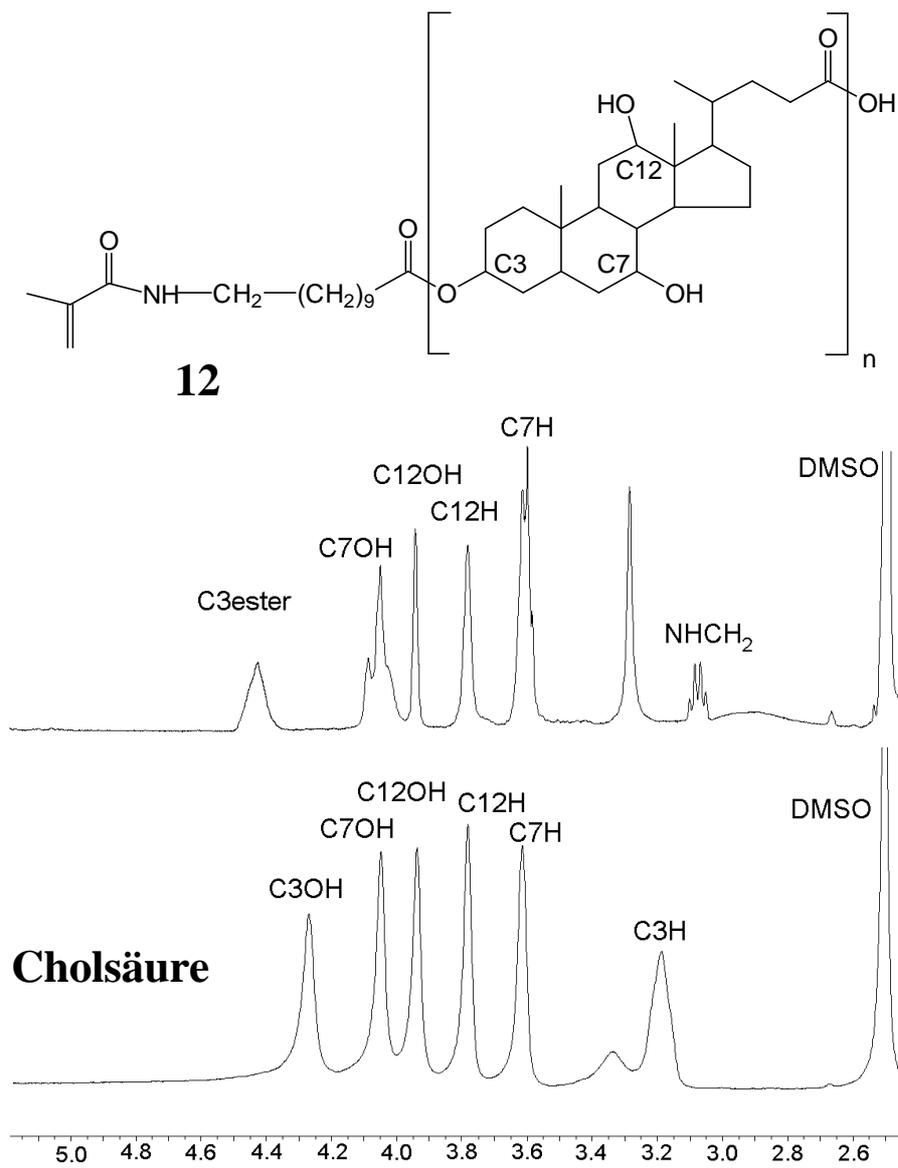
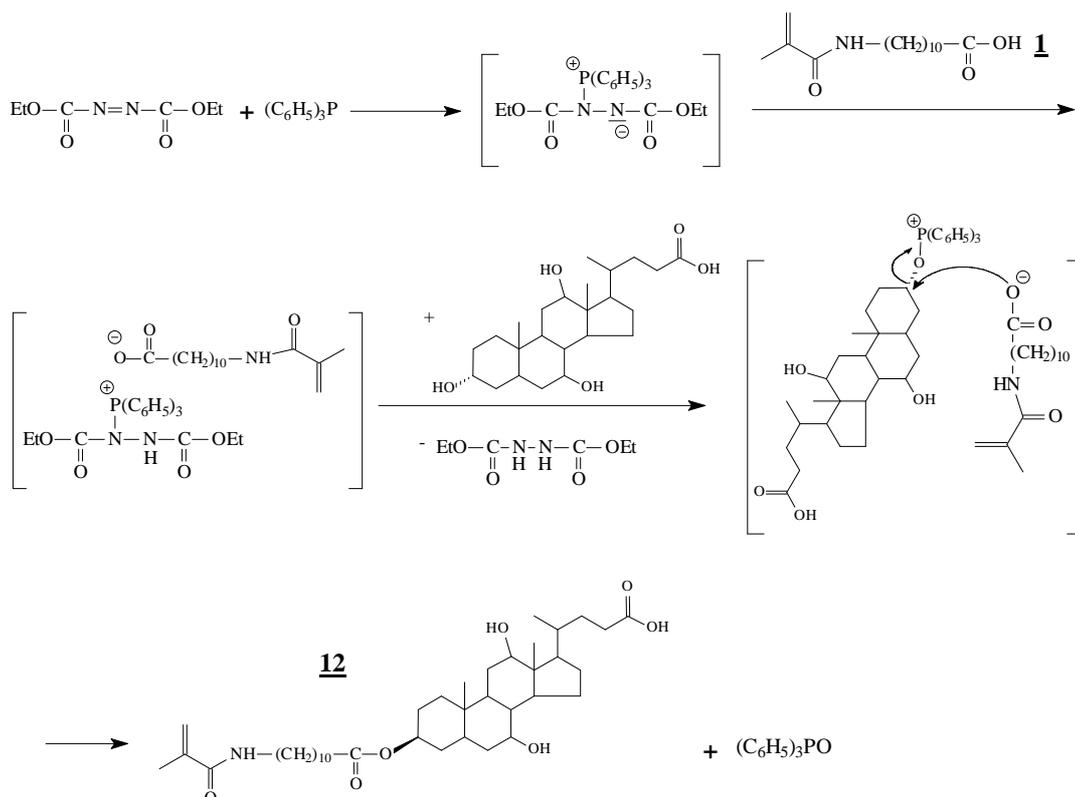


Abbildung 18: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von Cholsäure und 3-(N-Methacryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **12** (400 MHz, D₆-DMSO)

3.2.2 Synthese des 3-(N-Methacryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **12** mittels Mitsunobu Reaktion

Eine weitere Möglichkeit 3-(N-Methacryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **12** herzustellen, bietet die Mitsunobu Reaktion, da einfachere Methoden, wie die Anknüpfung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) unter Abspaltung von N,N'-Dicyclohexylharnstoff^{61,62} oder über ein Säurechlorid, nicht selektiv genug sind, um nur Veresterungsprodukte am Kohlenstoffatom in 3-Position zu erhalten. Die Mitsunobu Reaktion zur Veresterung von Carbonsäuren (Schema 8) wird mit Azodicarbonsäurediethylester und Triphenylphosphin durchgeführt, wobei immer eine Umkehrung der Konformation am Alkohol stattfindet^{63,64}.



Schema 8: Schema der Synthese von 3-(N-Methacryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **12** durch Mitsunobu Reaktion

Azodicarbonsäurediethylester aktiviert Triphenylphosphin für einen nucleophilen Angriff durch den Alkohol. Da weder für die Komplexierung, noch für die Wirkung als Sperrgruppe, noch für die Polymerisation die Umkehrung der Konfiguration der 3-Hydroxyl-Gruppe eine Rolle spielt, kann die Mitsunobu Reaktion durch ihre höhere Ausbeute im Gegensatz zur Enzymkatalysierten Reaktion mit Lipasen von *Candida Antarctica* durchaus in Erwägung gezogen werden.

3.2.3 Synthese des 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/ Me₂-β-CD Semi-Rotaxan **15**

Bei der Synthese des Me₂-β-CD Komplexes mit der Methacrylverbindung **12** traten unerwartet Schwierigkeiten auf, da sich das Cyclodextrin nicht auffädeln ließ. Untersuchungen mit der entsprechenden Acrylverbindung konnten das Problem auf das Vorhandensein der Methylgruppe des Methacrylats zurückführen, da die Probleme bei der nach gleichen Verfahren hergestellten Acrylverbindung **14** nicht auftraten. Bedingt durch die Sperrgruppe kann das Cyclodextrin nur über die polymerisierbare Gruppe auffädelt werden. Durch die geringe Größe der Methylgruppe (<0,04 nm) im Gegensatz zur Innengröße des Me₂-β-CD (0,78 nm) (Abbildung 6) kann es sich aber nicht um alleinige Verhinderung der Auffädellung durch die Molekülgröße handeln, sondern es müssen auch andere Faktoren zu einer Behinderung führen. Genauere Untersuchungen dazu sind aber bislang noch nicht durchgeführt worden. Im Folgenden wurden nur noch die entsprechenden Acryl-Verbindungen verwendet, bei denen N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure **1** durch N-Acryloyl-11-aminoundecansäure **13** ersetzt wird. Abbildung 19 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **14**. Die Zuordnung der Signale der Cholsäuresperrgruppe (C1- C24) erfolgt gemäß der üblichen Nummerierung der Kohlenstoffatome in Gallensäuren.

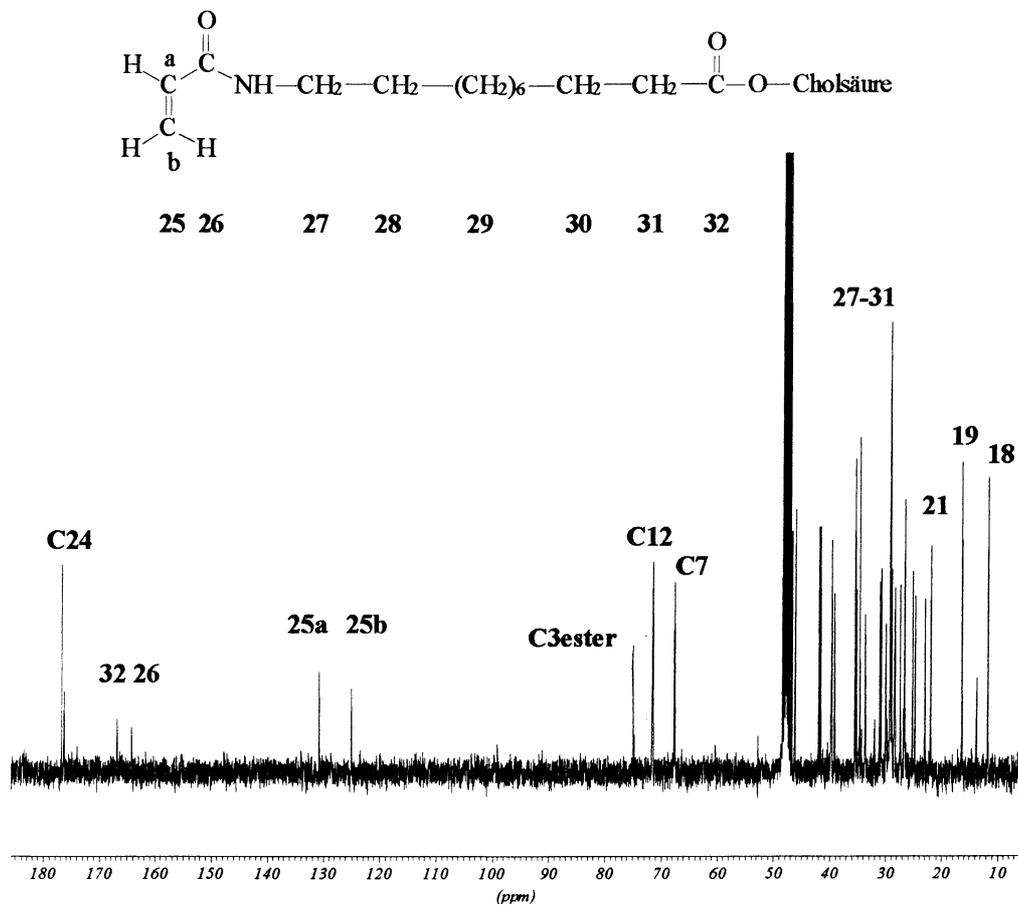
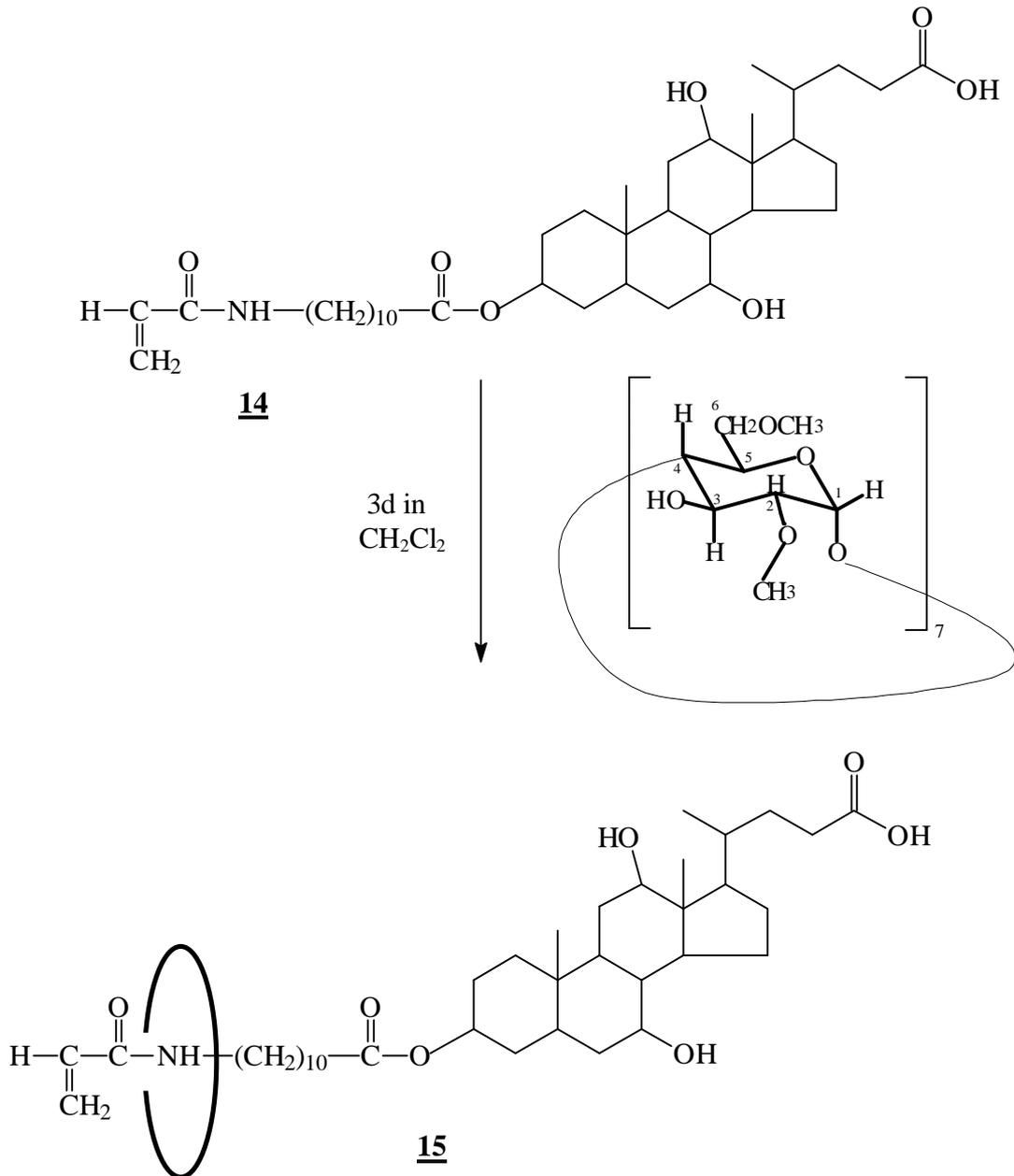


Abbildung 19: ^{13}C -NMR-Spektroskopie von 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **14** (100,6 MHz, d_6 -DMSO)

Auch in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Signale, hier am Kohlenstoffatom C3 der Cholsäure von 71,2 ppm nach 74,4 ppm bei der Veresterung mit Acryloyl-11-aminoundecansäure, was die erfolgreich Umsetzung bestätigt.

Das Gast-Wirt-System 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/ Me_2 - β -CD Semi-Rotaxan **15**, dessen Synthese in Schema 9 dargestellt ist, ist den Erwartungen entsprechend komplett wasserlöslich. Der Wirt **14** alleine hingegen ist

wasserunlöslich. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Komplexierung bisher nicht in Wasser als Lösungsmittel möglich ist, sondern nur in organischen Lösungsmitteln wie z.B. THF oder CH_2Cl_2 , obwohl das Produkt wasserlöslich ist.



Schema 9: Schematische Darstellung der Komplexierung von 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **14** mit $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$

Es konnte, wie auch schon bei den Komplexverbindungen **3** und **4**, eine Verschiebung der Signale in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei der Komplexverbindung **15** festgestellt werden (Abbildung 20). Das Signal des Kohlenstoffatoms **1** der Doppelbindung ist von 130,9 nach 132,5 ppm nach tieferem Feld verschoben, während das Signal des Kohlenstoffatoms **2** praktisch nicht verschoben ist (125,1 nach 125,2 ppm).

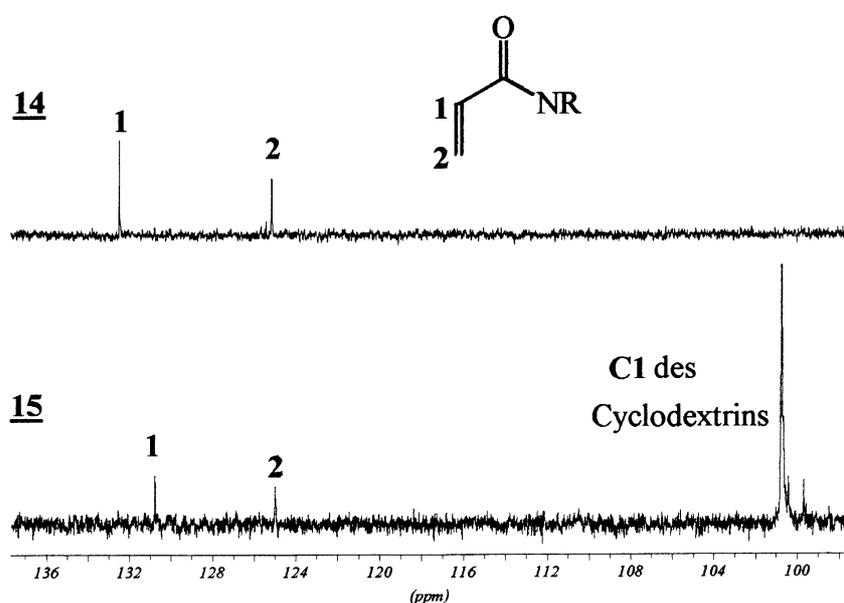


Abbildung 20: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von Gastverbindung **14** und Komplex **15** (100,6 MHz, CDCl_3)

Aus den experimentellen Daten kann wieder auf einen bevorzugten Aufenthaltsort des Cyclodextrins im Bereich der Doppelbindung geschlossen werden. Abbildung 21 zeigt ein raumfüllendes Modell des Semi-Rotaxans **15** mit dem $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ in der Nähe der Doppelbindung.

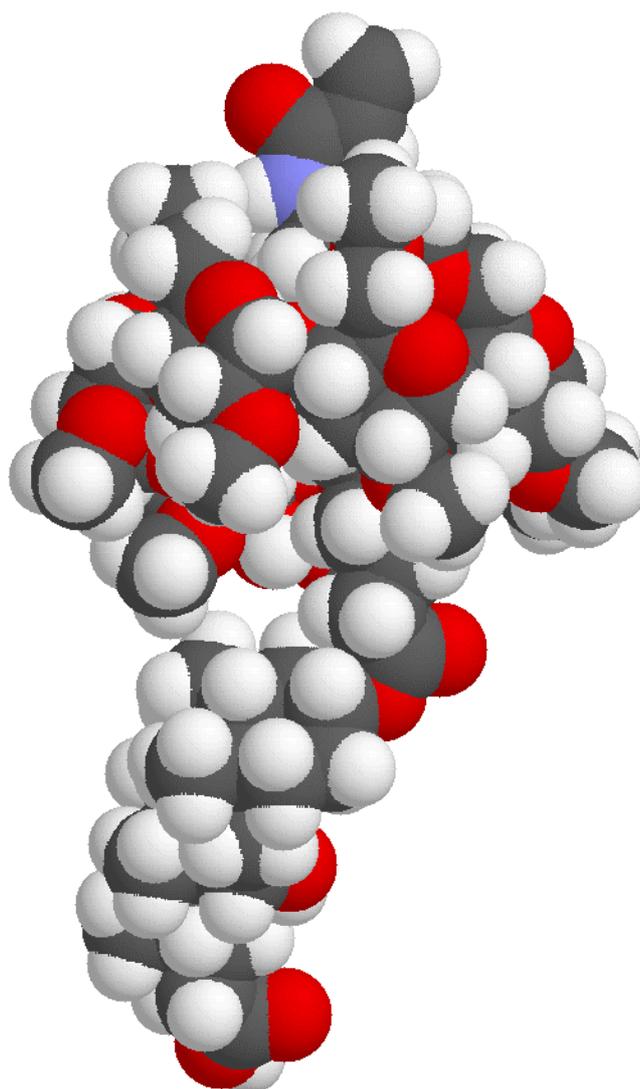


Abbildung 21: Strukturmodell des Komplexes **15** aus 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **14** und 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin⁶⁵

3.2.4 Polymerisation des 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/Me₂-β-CD Semi-Rotaxan

Das komplexierte Monomer 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/Me₂-β-CD **15** wurde in wässriger Lösung mit dem Redoxinitiator K₂S₂O₈/KHSO₃ polymerisiert. Schon nach wenigen Minuten bildete sich ein Niederschlag. Durch Extraktionsexperimente mit Wasser konnten nach 24 Stunden, insgesamt drei Fraktionen isoliert werden. In der massenanteilig größten Fraktion **16a** (49 Gew.%) wurde ein nicht wasserlösliches Polymer gefunden, welches, nach Berechnungen aus der ¹H-NMR-Spektroskopie, statistisch nur noch ca. 0,4 Cyclodextrine pro Seitenkette enthielt. Die zweite Fraktion **16b** (33 Gew.%) ist wasserlöslich und besteht aus freiem Cyclodextrin, welches während der Polymerisation abgestreift wurde. Die dritte Fraktion (18 Gew.%) schließlich besteht aus einem wasserlöslichen Polymer **16c**, das ca. 0,95 Cyclodextrine pro Seitenkette enthält. Es fand also bei der dritten Fraktion fast keine Abstreifung von Cyclodextrin statt. GPC Untersuchungen haben für die erste Fraktion, das wasserunlösliche Polymer **16a**, ein Molgewicht von M_n=42000 und für die dritte Fraktion, das wasserlösliche Polymer **16c**, ein Molgewicht von M_n=12000 ergeben. Das Molgewicht von 12000 ergibt bei einem Molgewicht des komplexierten Monomers von 1977 g/mol einen niedrigen Polymerisationsgrad von nur P_n ≅ 6. Wie Abbildung 22, die einen Vergleich der GPC-Diagramme der ersten Fraktion **16a** und einer physikalischen Mischung aus Me₂-β-CD und einem Modellpolymer (Homopolymer der nicht komplexierten Gastverbindung 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl) Cholsäure **14**) zeigt, sind in dem Polymer noch geringe Spuren von freiem Cyclodextrin zu erkennen.

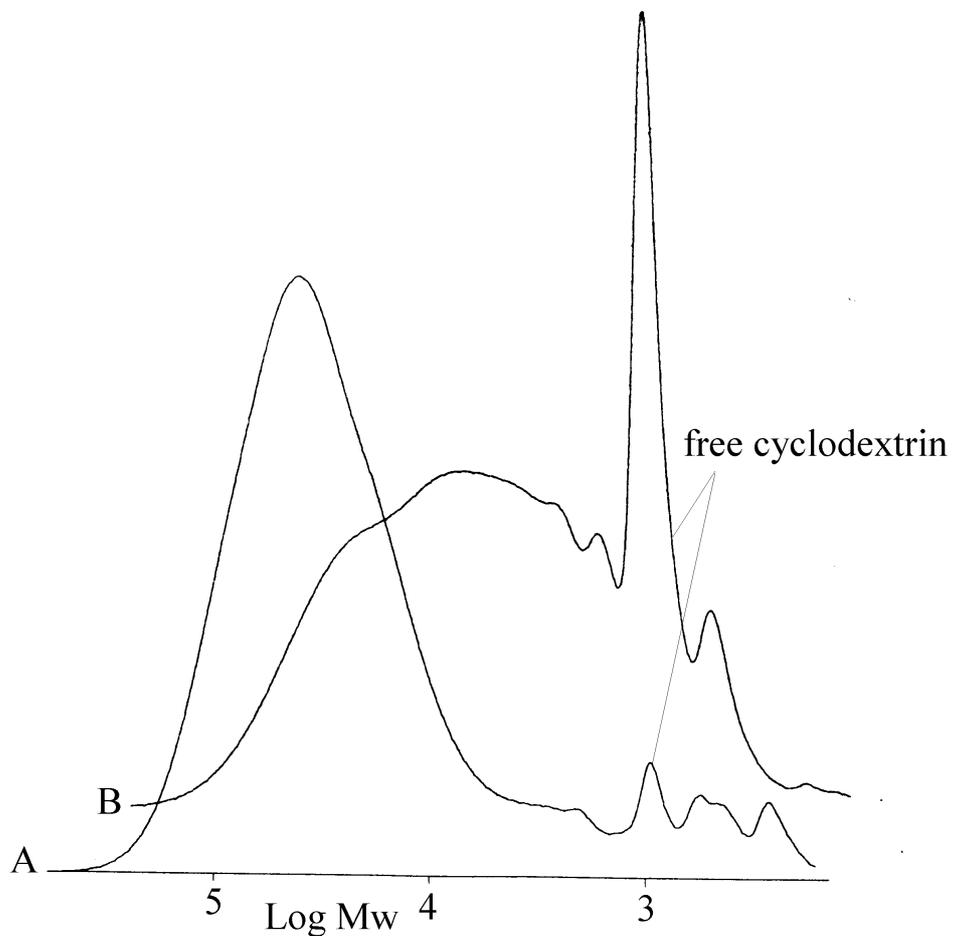
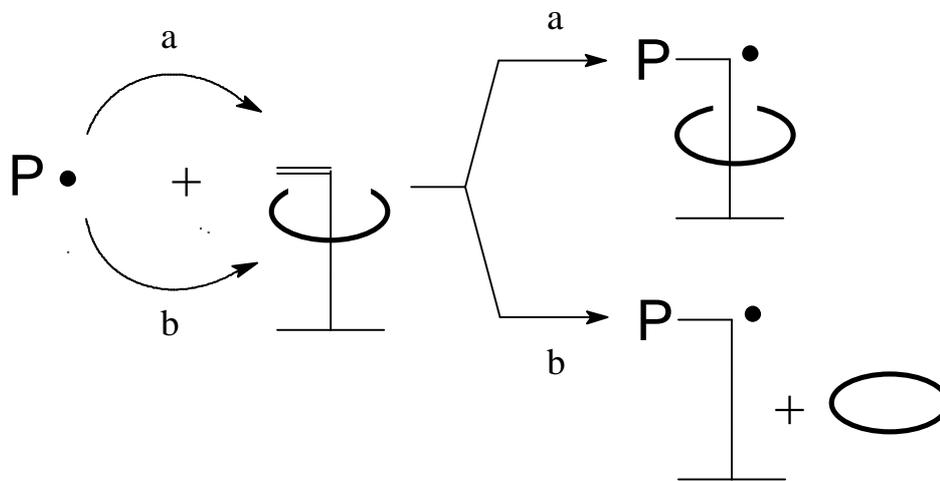


Abbildung 22: Vergleich der GPC-Diagramme von **16a** **A** und einer physikalischen Mischung von Me₂-β-CD und einem Modellpolymer **B**

Um die erhaltenen Resultate mit dem bestehenden Modell der „Abstreifpolymerisation“ in Einklang zu bringen, wurde das Modell weiterentwickelt. Da der bevorzugte Aufenthaltsort des Cyclodextrins in der Nähe der Acrylamid-Gruppe liegt, muß während der Polymerisation die polymerisationsfähige Gruppe das Innere des Cyclodextrins verlassen, um mit der

wachsenden Polymerkette zu reagieren. Dabei hat das Cyclodextrin grundsätzlich zwei Möglichkeiten am Molekül entlangzuleiten (Schema 10): 1. In Richtung der Sperrgruppe (a) und 2. Kann das Me₂-β-CD vom Molekül abgestriphen werden (b). Diese postulierte Kinetik wird durch die Zusammensetzung des Hauptproduktes **16a**, bei dem der Besetzungsgrad der Seitenketten ca. 40% ist gestärkt.

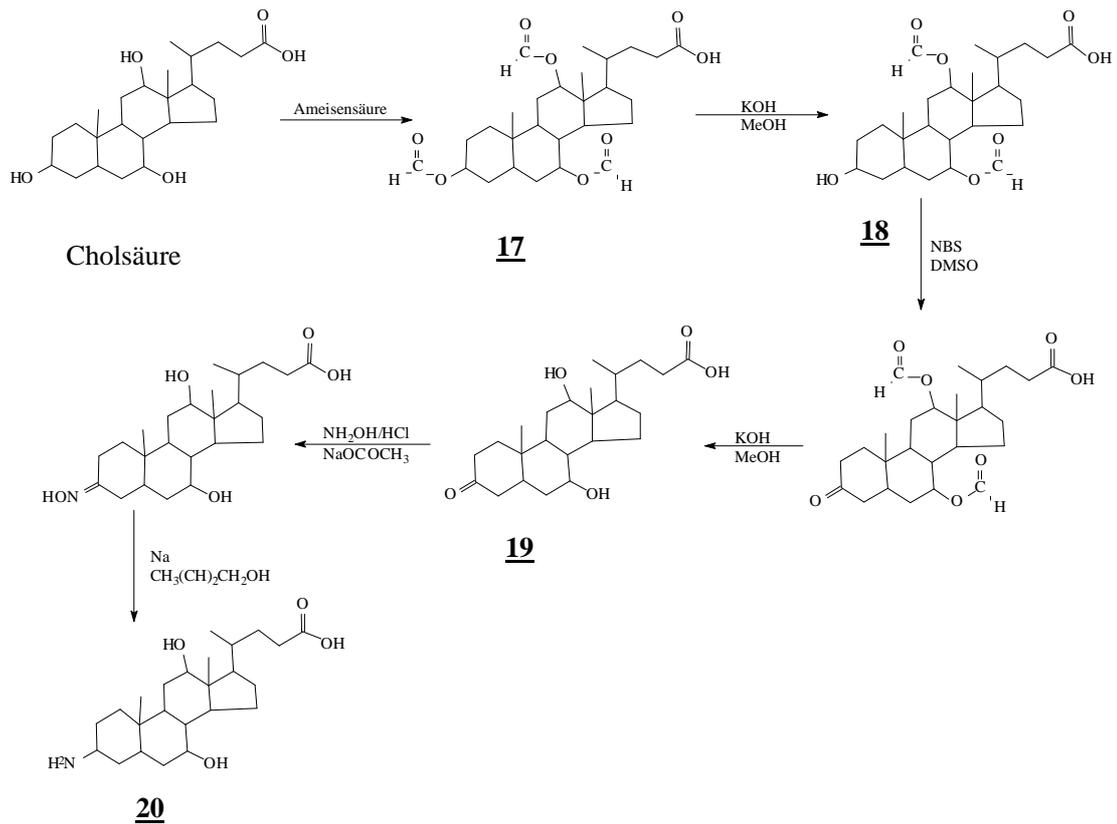


Schema 10: Modell einer Kinetik der Polymerisation von 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **15**, die in Abhängigkeit der Angriffsrichtung zu zwei verschiedenen Produkten führt

Diese Ergebnisse stützen weiterhin die These über den bevorzugten Aufenthalt des Cyclodextrins in der Nähe der polymerisierbaren Gruppe. Ein bevorzugter Aufenthalt in der Nähe der Sperrgruppe müßte zu einem höheren Besetzungsgrad der Seitenketten im Polymer führen. Zur Überprüfung dieser These kann in der Nähe der Schutzgruppe eine für das Cyclodextrin affine Gruppe eingebaut werden.

3.3 Semi-Rotaxane auf Basis von 3-Aminocholsäure als Sperrgruppe

Die bisherigen Ergebnisse zum bevorzugten Aufenthaltsort des Cyclodextrins in der Nähe der Amidfunktion der N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure legen die Einführung einer Amidfunktion in die Nähe der Sperrgruppe nahe. Der Ersatz der 3 α ,7 α ,12 α -Trihydroxy-5 β -cholan-24-säure durch 3-Amino-7 α ,12 α -dihydroxy-5 β -cholan-24-säure **20** (3-Aminocholsäure) ermöglicht die Schaffung einer solchen Amidfunktion, die als mögliche affine Funktion für Cyclodextrine dienen kann. 3-Aminocholsäure **20** wurde in einem die Literaturangaben vereinfachendem Verfahren (Schema 11) hergestellt^{66,67}. Die Stufen zwei „Entfernen der Schutzgruppe in 3 Position“, drei „Bromierung mit NBS“ und vier „Oxidation mit DMSO“ wurden ohne zwischenzeitliche Reinigung der Zwischenprodukte, ohne Beeinflussung der Ausbeute, durchgeführt. Die beiden Enantiomere 3 α -Amino- und 3 β -Aminocholsäure wurden aus praktischen Gründen nicht getrennt, da bislang keine Erkenntnisse darüber vorliegen, ob Cyclodextrine stereochemisch selektiv Einschlußverbindungen eingehen.

Schema 11: Synthese von 3-Aminocholsäure **20****¹H-NMR-Spektroskopie**

Da bei der Reinigung darauf verzichtet wurde, 3 α -Aminocholsäure und 3 β -Aminocholsäure zu trennen, können in der ¹H-NMR-Spektroskopie, im Gegensatz zur ¹³C-NMR-Spektroskopie, deutlich die beiden verschiedenen Signale des C3-H Protons unterschieden werden.

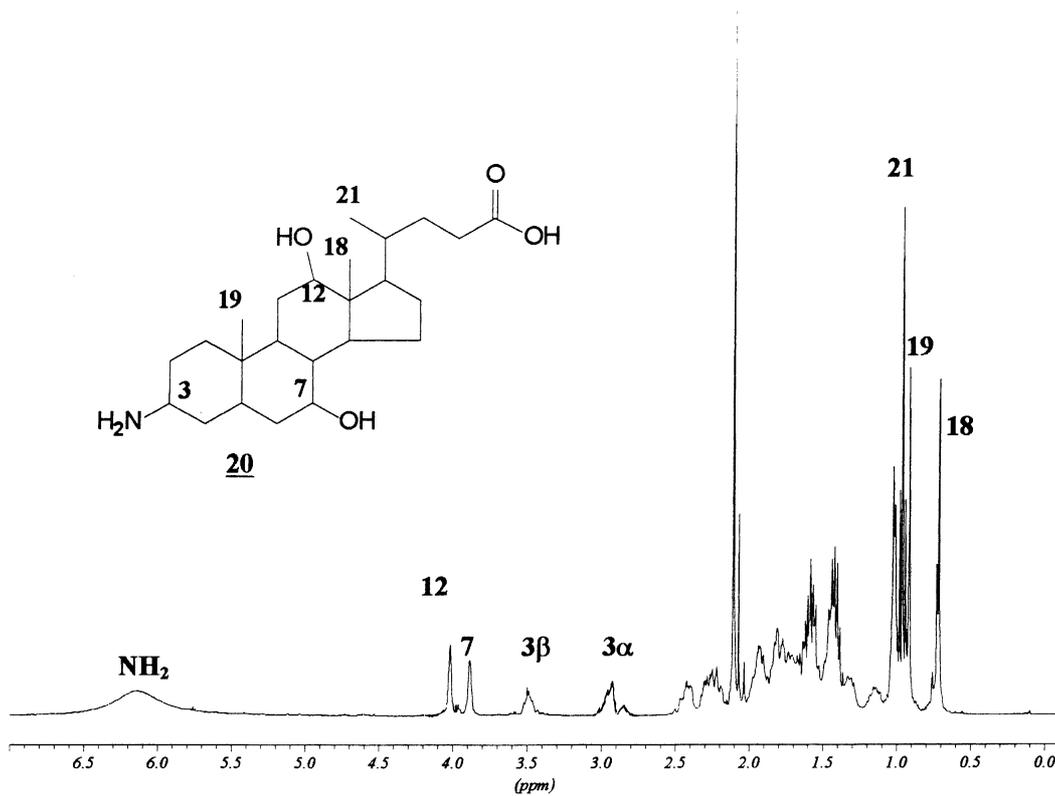
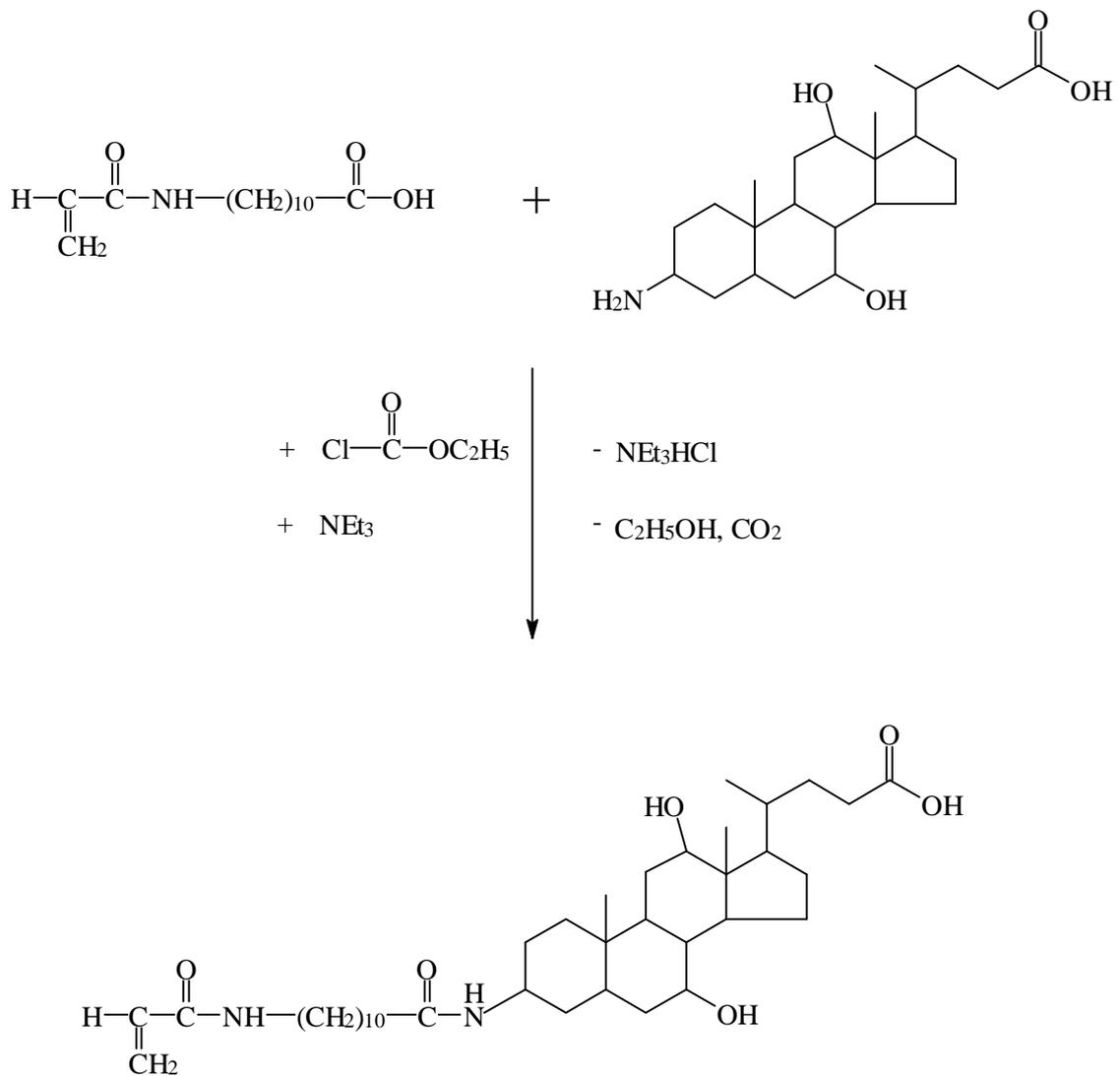


Abbildung 23: ¹H-NMR- Spektrum von 3-Aminocholsäure **20** bestehend aus einem Gemisch von 3α-Aminocholsäure und 3β-Aminocholsäure (100,6 MHz, MeOD)

3.3.2 Synthese von 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanido)cholsäure

In einem weiteren Schritt wurde 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanido)cholsäure **21** aus 3-Aminocholsäure **20** und N-Acryloyl-11-aminoundecansäure **13** durch Reaktion mit Chlorameisensäureethylester und Triethylamin erhalten.



Schema 12: Synthese von 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure 21

¹H-NMR-Spektroskopie

In Abbildung 23 können deutlich die 3 α -amido- und 3 β -amido- Derivate unterschieden werden. Gegenüber der reinen 3-Aminocholsäure haben sich die Signale der C3-H Protonen von 2,93 nach 3,61 ppm (3 α -amido) und von 3,49 nach

4,25 ppm (3β -amido) verschoben. Wobei das 3α -amido-Derivat durch Vergleich der integrierten Signale mit ca. 80% überwiegt.

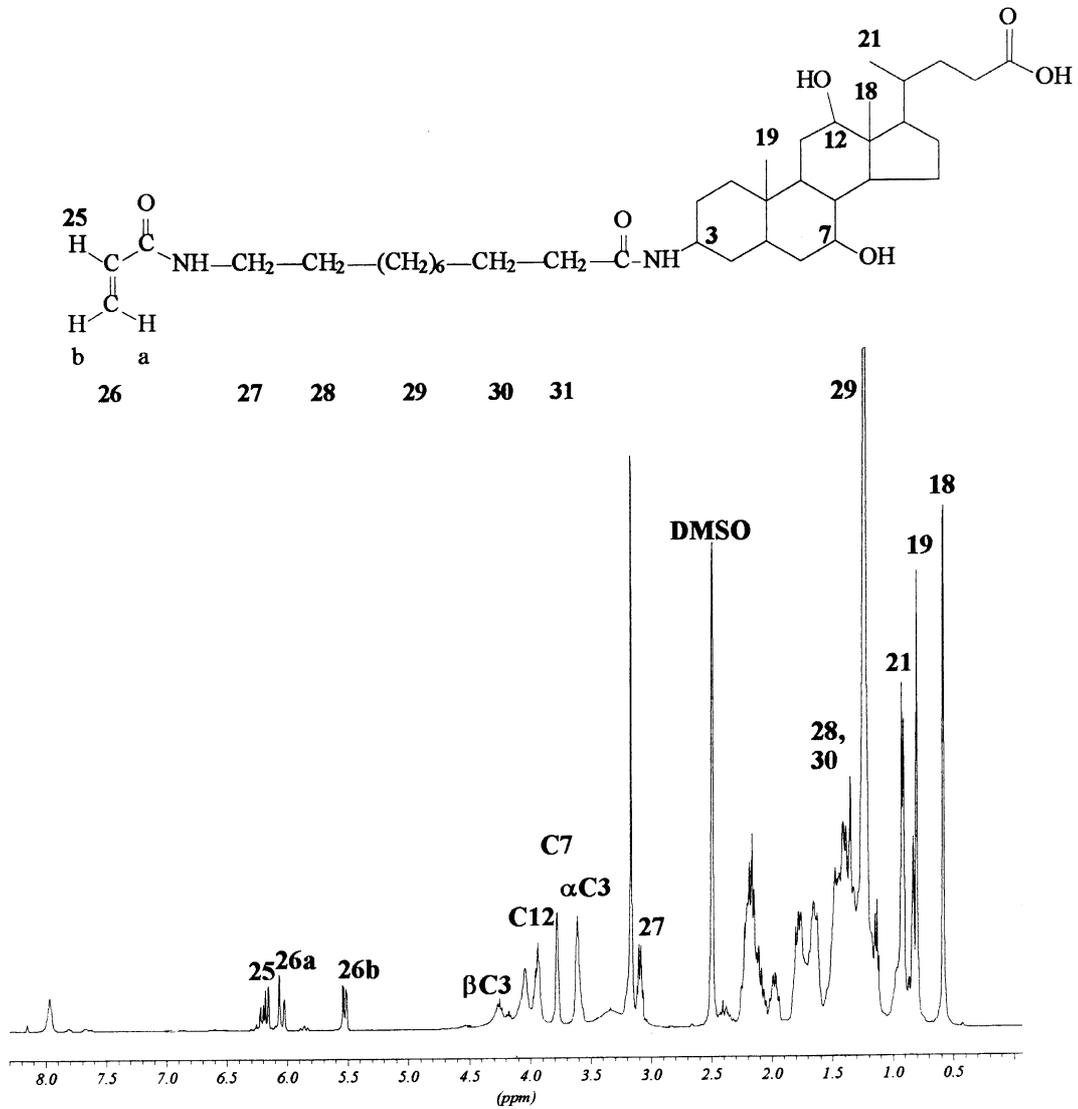
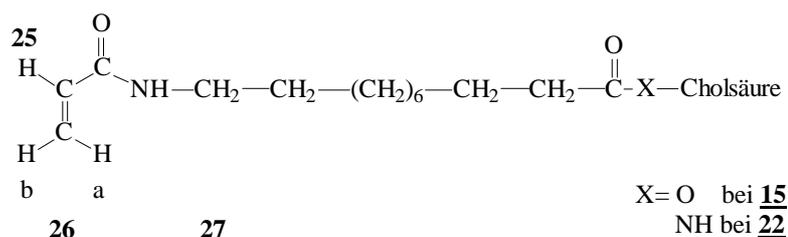


Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21** (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$)

3.3.3 Synthese von 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure/Me₂-β-CD Semi-Rotaxan 22

Das 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure/Me₂-β-CD Semi-Rotaxan 22 wurde durch Komplexierung von 21 mit Me₂-β-CD im gleichen Verfahren wie 15 erhalten (s. Schema 9). Auch bei Verbindung 22 konnten Signalverschiebungen in der ¹H-NMR- Spektroskopie zwischen Semi-Rotaxan und reiner Gastverbindung beobachtet werden. Diese Verschiebungen liegen aber, ähnlich den Verbindungen 3, 4 und 15, im Bereich der olefinischen Protonen. Tabelle 3 zeigt einen Vergleich zwischen den Verbindungen 15 und 22.



	25	26a	26b	27
<u>15</u>	+0,013 ppm	+0,055 ppm	+0,009 ppm	+0,011 ppm
<u>22</u>	-0,008 ppm	+0,059 ppm	+0,004 ppm	+0,026 ppm

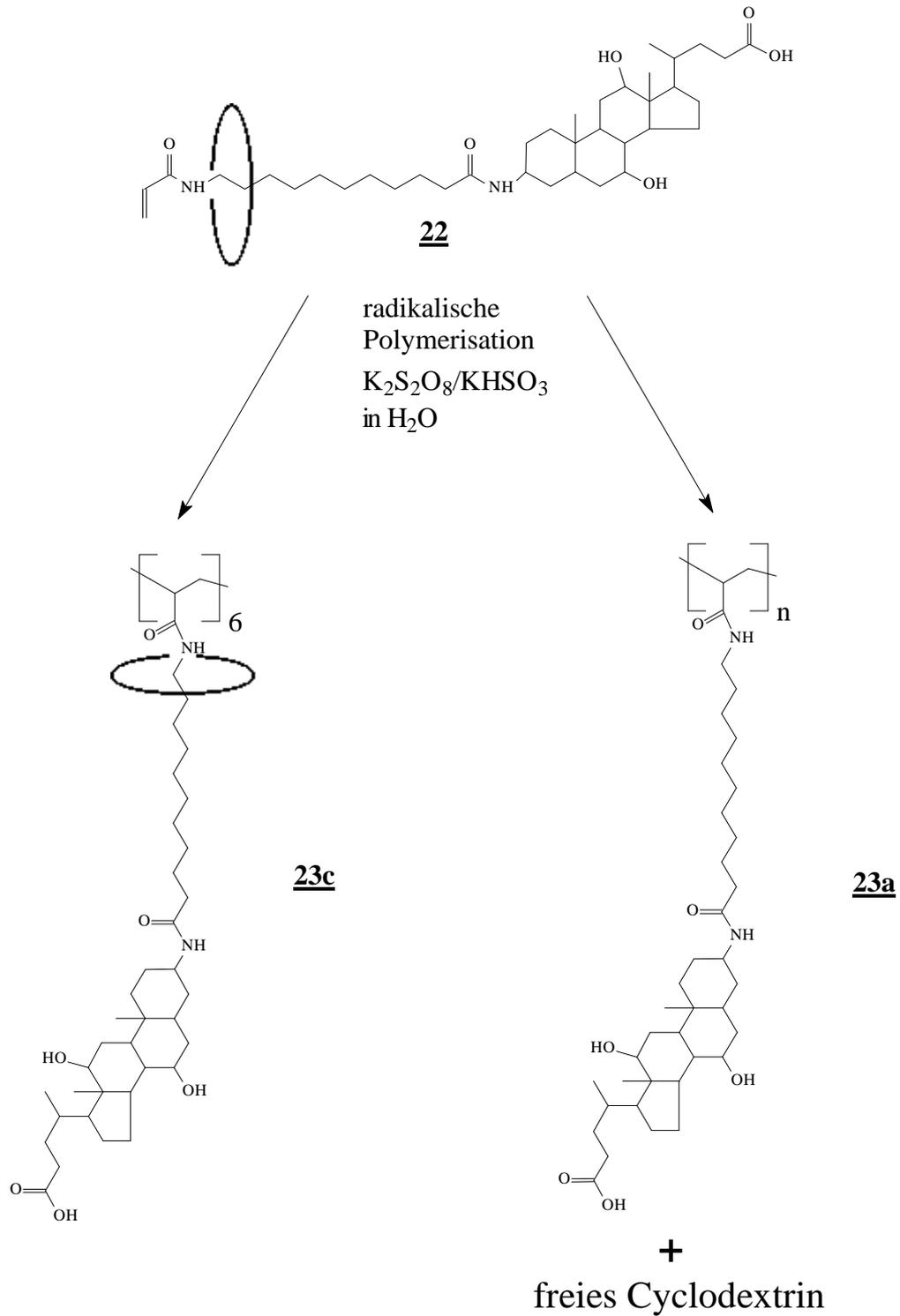
Tabelle 3: Vergleich der Verschiebungen in der ¹H-NMR-Spektroskopie zwischen den Semi-Rotaxanen 15 und 22

Deutlich zu sehen ist, daß insbesondere das olefinische Proton **26a**, das in Richtung der aliphatischen Kette liegt, signifikant beeinflusst wird. Die Verschiebungen der anderen Protonen liegen dagegen im Bereich der statistischen Streuung.

Auch Tieftemperatur $^1\text{H-NMR}$ Aufnahmen konnten bislang keinen Beweis für eine Verlagerung des bevorzugten Aufenthalts des $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ in Richtung der Amidfunktion der Sperrgruppe von Verbindung **22** liefern. _

3.3.4 Polymerisation von 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido) cholsäure/ $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ Semi-Rotaxan **22**

3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure/ $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ Semi-Rotaxan **22** wurde in wässriger Lösung mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{KHSO}_3$ als Redoxinitiator polymerisiert. Weiter wurden zum besseren Vergleich der Polymere das Modellmonomer **21** sowie das Semi-Rotaxan **22** mit AIBN in THF radikalisch polymerisiert (Schema 13).



Schema 13: Schema der Polymerisation von 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure/Me₂-β-CD Semi-Rotaxan **22**

Auch bei der Polymerisation von **22** in wässriger Lösung konnten durch Extraktion 3 Fraktionen **23a**, **b**, **c** erhalten werden. Die Ergebnisse (Tab. 4) unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Polymerisation von **15**.

Polymerfraktionen		
wasserunlösliche Polymerfraktion	<u>16a</u>	<u>23a</u>
Gew%	49	51
Me ₂ -β-CD pro Seitenkette	0,4	0,43
M _n	42000	39000
wasserlösliche Polymerfraktion	<u>16c</u>	<u>23c</u>
Gew%	18	17
Me ₂ -β-CD pro Seitenkette	0,95	0,94
M _n	12000	12500
freies Cyclodextrin		
Gew%	33	32

Tabelle 4: Vergleich der Polymerfraktionen aus Polymerisationen der Monomere **16a** und **23a**

Durch die Besetzung der Seitenkette von **23a** mit statistisch 0,43 Cyclodextrinen wird die postulierte modifizierte Abstreifpolymerisation (Schema 10) bestätigt. Die Benutzung einer weiteren Amid-Funktion im Bereich der Sperrgruppe bei **22** führt aber bislang nicht zu einer Änderung des bevorzugten Aufenthaltsortes des Cyclodextrins. Die Einführung einer wirksamen affinen Funktion für Cyclodextrine hätte aber zu einer höheren Besetzung als 0,43 CD pro Seitenkette führen müssen.

3.4 Vergleich des Polymerisationsverhaltens von Semi-Rotaxanen der 3-Hydroxycolsäure und 3-Aminocholsäure

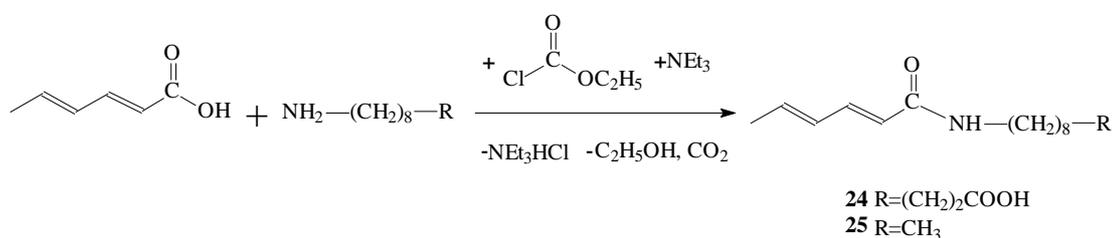
Im Polymerisationsverhalten der Semi-Rotaxane mit 3-Hydroxycolsäure **15** bzw. der Semi-Rotaxane mit 3-Aminocholsäure **22** als Sperrgruppe konnten bislang keine Unterschiede festgestellt werden.

3.5 Sorbinsäurehaltige Semi-Rotaxane

Um den Einfluß des Cyclodextrins auf die Kinetik einer Polymerisation genauer zu untersuchen, wurden auch polymerisierbare Semi-Rotaxane auf Basis eines anderen Monomers synthetisiert. Sorbinsäure [(E,E)-2,4-Hexadiensäure] hat durch ihre Pilz- und Hefenwachstum hemmende Wirkung eine Bedeutung als Konservierungsmittel in Lebensmitteln erlangt⁶⁸. In der Polymerchemie wird Sorbinsäure selten verwendet⁶⁹. Sorbinsäure wurde ausgewählt, da diese nur eine schwache Polymerisationsneigung bei der radikalischen Polymerisation zeigt und daher ein Effekt, hervorgerufen durch die Komplexierung mit Me₂-β-CD, besonders gut zu sehen sein sollte.

3.5.1 Synthese der Sorbinsäurederivate

Die Verbindungen **24** Sorbyl-11-aminoundecansäure und **25** Sorbyl-1-aminononan wurden über das Verfahren des gemischten Anhydrids mit Chlorameisensäureethylester und Triethylamin aus Sorbinsäure und 11-Aminoundecansäure bzw. 1-Aminononan synthetisiert⁷⁰ (Schema 14).



Schema 14: Synthese der Sorbinsäurederivate Sorbyl-11-aminoundecansäure **24** und Sorbyl-1-aminononan **25**

¹H-NMR-Spektroskopie

Die genaue Zuordnung der Signale in der ¹H-NMR-Spektroskopie von Sorbyl-1-aminononan 25 können der Abbildung 25 entnommen werden.

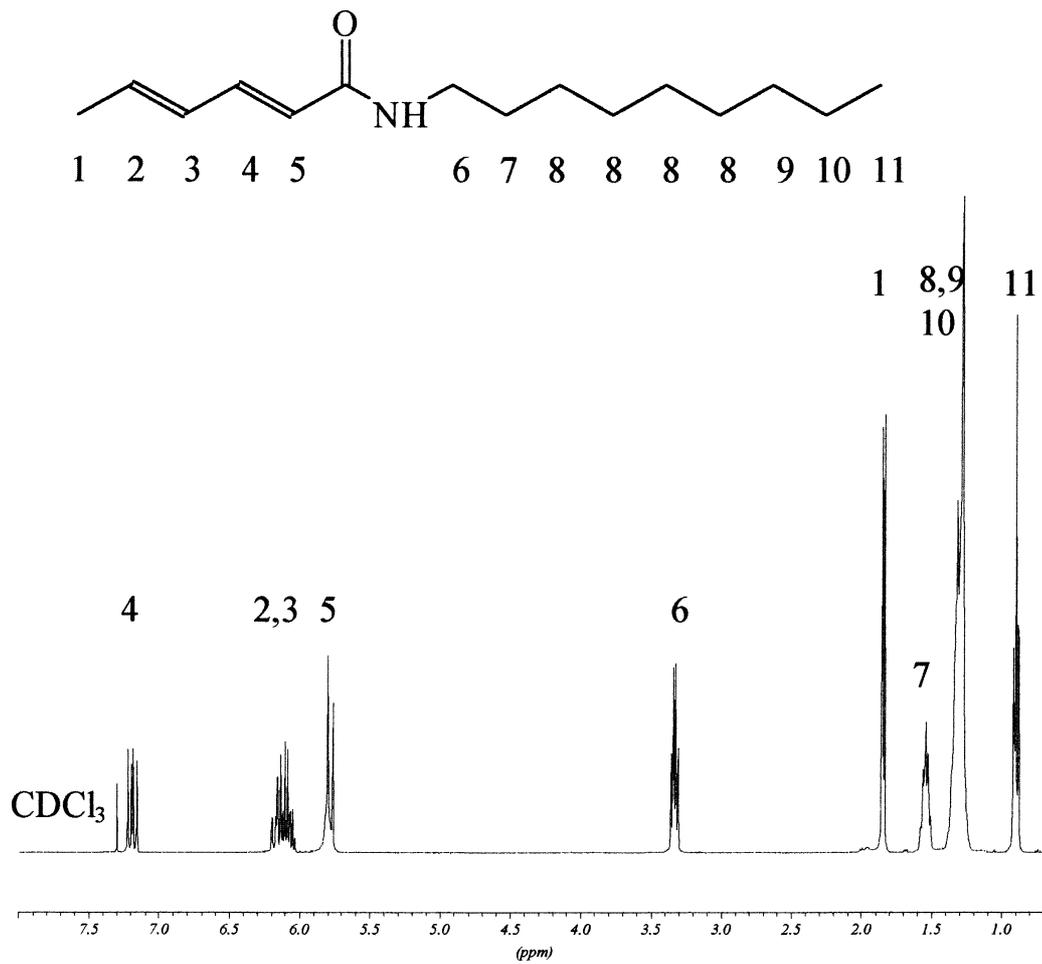


Abbildung 25: ¹H-NMR-Spektrum von Sorbyl-1-aminononan 25 (400 MHz, CDCl₃)

Die gereinigten Verbindungen **24** und **25** wurden dann wie in Schema 15 mit Me₂-β-CD komplexiert und analysiert.

Im Vergleich (Abbildung 26) zwischen Semi-Rotaxan **27** und Modellverbindung **25** können deutliche Verschiebungen im Bereich der Protonen des Diens erkannt werden. Wie auch schon bei den Acrylverbindungen **3**, **4** werden besonders die der Amidgruppe benachbarten Protonen **3** und **4** in besonderer Weise beeinflusst. Dies stärkt wiederum die Vermutung eines bevorzugten Aufenthalts des Cyclodextrins in der Nähe der Amidgruppe der untersuchten Semi-Rotaxane.

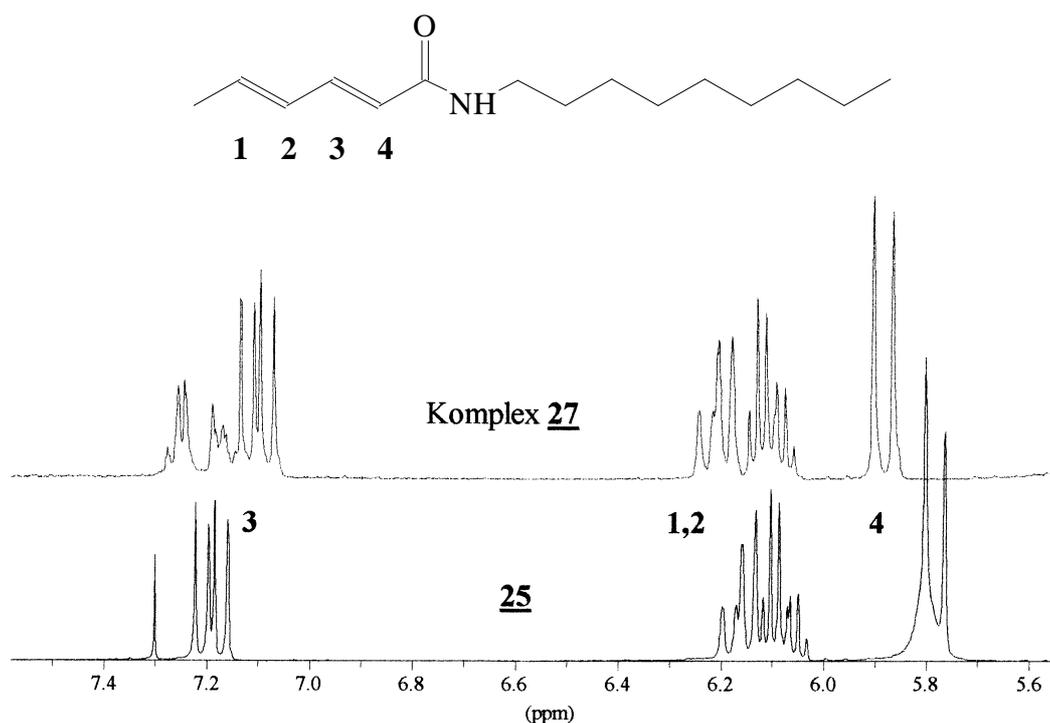
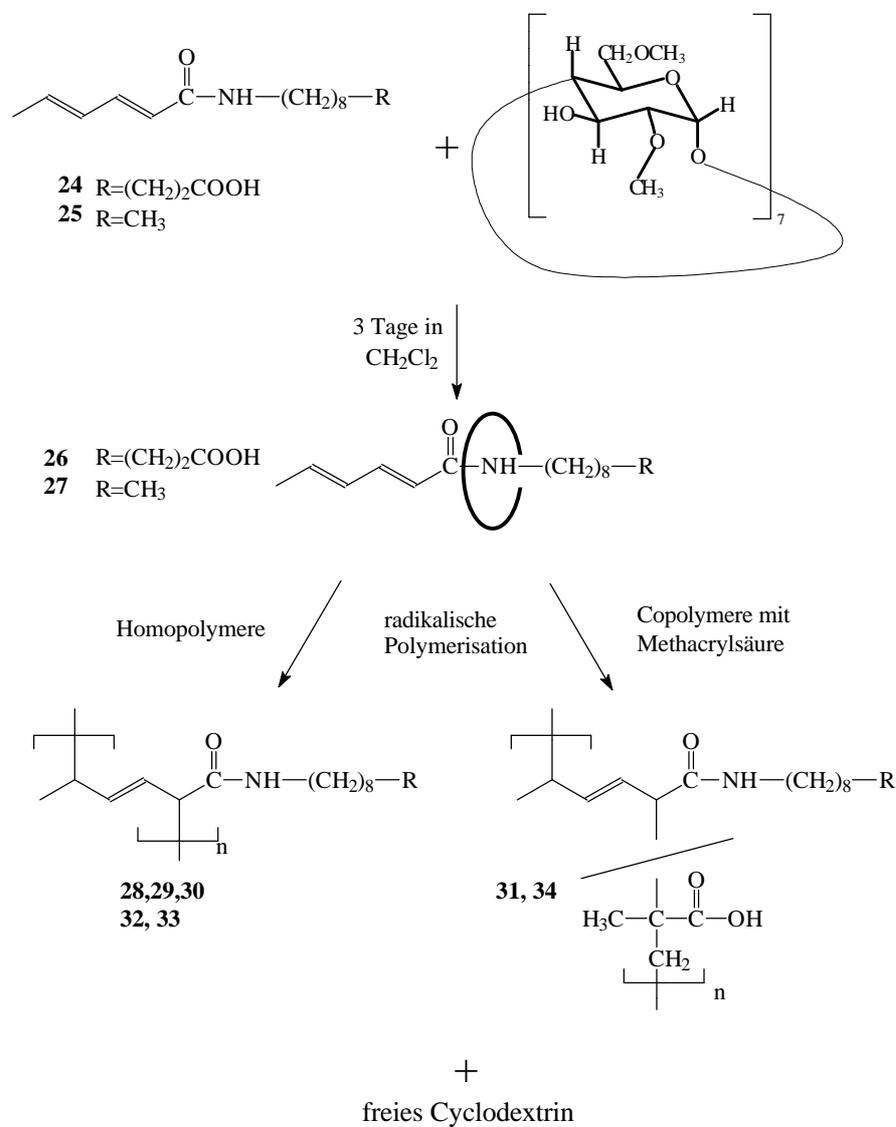


Abbildung 26: ¹H-NMR-Spektren von **25** und **27** im Bereich der Signale der Dien-Protonen

3.5.2 Polymerisation von sorbinsäurehaltigen Semi-Rotaxanen

Sorbyl-11-aminoundecansäure **24** und Sorbyl-1-aminononan **25**, sowie deren Me₂-β-CD-Komplexe **26** und **27** wurden jeweils in Wasser mit K₂S₂O₈/KHSO₃ und in THF mit AIBN homopolymerisiert. Weiter wurden Copolymere mit Methacrylsäure von **24**, **26**, **25** und **27** hergestellt. Schema 15 stellt den gesamten Reaktionsverlauf schematisch dar.



Schema 15: Schematischer Ablauf der Polymerisation der Sorbinsäurederivate

Aus den Ergebnissen der GPC und der Viskositätsmessungen (Abbildung 27) kann man erkennen, daß sich Homopolymere aus den Sorbinsäurederivaten **24** und dem Komplex **26** nur mit sehr geringem Polymerisationsgrad bilden lassen.

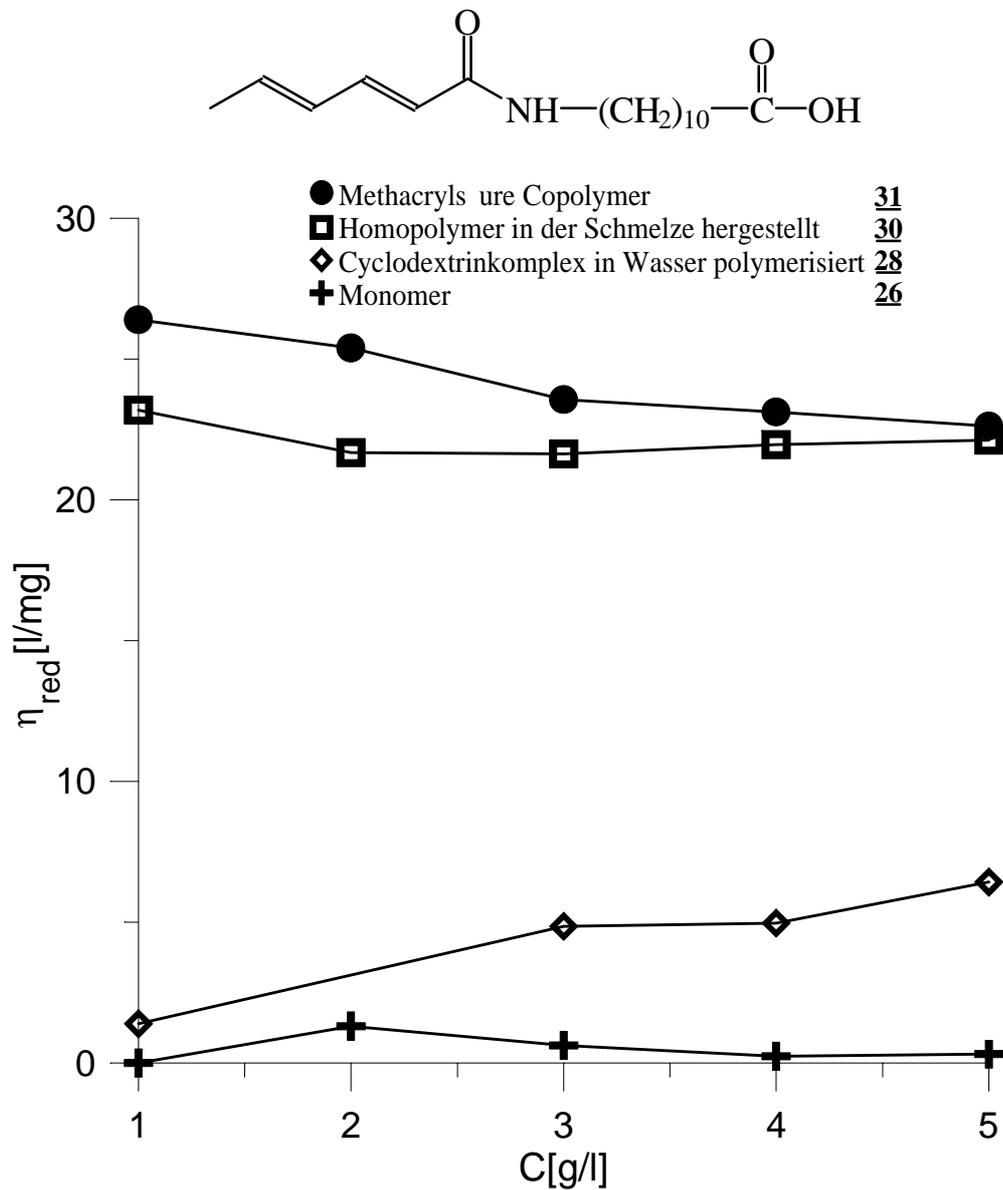


Abbildung 27: Viskositätsmessungen von polymeren Sorbinsäure-Derivaten

Die bei den Acryloyl-11-aminoundecansäure/Me₂-β-CD Komplexen **3** beobachtete Steigerung der Polymerisationsneigung durch Komplexierung kann bei den

Sorbinsäurederivaten demnach bislang nicht nachgewiesen werden. Zurückzuführen ist dies auf eine der Allylkonfiguration ähnliche Elektronenkonfiguration nach Angriff des Initiators auf die polymerisierbare Gruppe der Sorbinsäure (Abbildung 28).

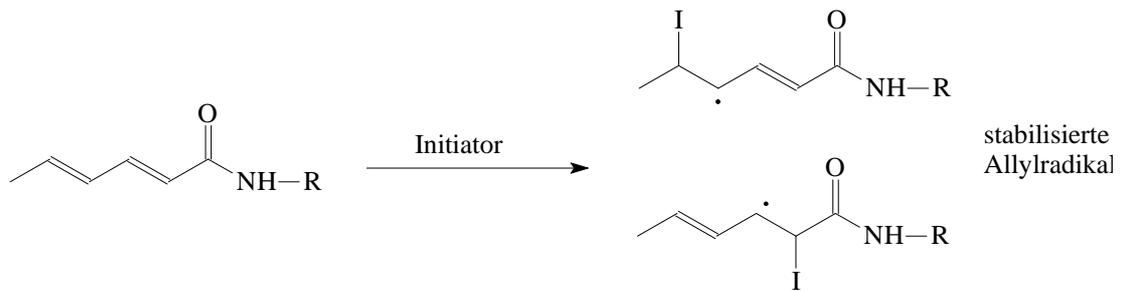


Abbildung 28: Bildung des reaktionsträgen⁷¹ stabilisierten Allylradikal ähnlichen Zustandes der Sorbinsäurederivate

Wie aus der Abbildung der Viskositäten (Abbildung 27) zu ersehen ist, war es aber möglich Homopolymere in der Schmelze (90°C) und Copolymere mit Methacrylsäure herzustellen. Aus den ¹H-NMR-Spektren der Roh-Polymere kann auf eine vorwiegende 1-4-Polymerisation der Sorbinsäurederivate geschlossen werden, da die Signale der Protonen **2** und **5** sehr stark abgenommen haben (63 %, 66 %), während die Signale der Protonen **3** und **4** weniger stark abgenommen haben (32 %, 31 %).

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

4.1 Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurden Cyclodextrin Komplexe bestehend aus methacrylamidhaltigen Monomeren und 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin synthetisiert. Der Nachweis der Bildung der Komplexe wurde über FAB Massenspektren und Verschiebungen in der NMR bzw. FT-IR Spektroskopie geführt. Bei der Untersuchung der Komplexe mit Tieftemperatur ^1H -NMR-Spektroskopie konnten die Komplexe hinsichtlich ihrer Dynamik und des bevorzugten Aufenthaltsortes des Me_2 - β -CD untersucht werden. Dieser Aufenthaltsort liegt in der Nähe der Amidfunktion der Monomere. Bei der Polymerisation der Komplexe konnten einige bemerkenswerte Ergebnisse festgehalten werden:

1. Durch die Komplexierung der eigentlich hydrophoben Monomere konnte die gesamte Polymerisation in wässriger Lösung durchgeführt werden.
2. Die Polymerisationsgeschwindigkeit der Komplexe ist größer als die der reinen Gastverbindungen.
3. Die gebildeten Polymere sind nahezu cyclodextrinfrei, so daß das Cyclodextrin in einem Kreislaufprozeß wiederverwendet werden kann.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde durch Einführung einer Cholsäuresperrgruppe das Abgleiten der Cyclodextrine während der Polymerisation teilweise verhindert, ohne die Durchführbarkeit der Polymerisation in wässrigem Medium zu beeinträchtigen.

Durch das Ergebnis, daß 40% der Cyclodextrine im Polymer verbleiben, konnte das Modell der Abstreifpolymerisation weiter verfeinert werden.

Mit der Einführung der 3-Aminocholsäure als Sperrgruppe konnten diese Ergebnisse nochmals bestätigt werden. Eine Verlagerung des bevorzugten Aufenthaltsortes des Cyclodextrins konnte bislang aber nicht erzielt werden.

Mit der Komplexierung der Sorbylderivate konnten komplexierte Monomere mit einer von der Methacrylgruppe unterschiedlichen polymerisierbaren Gruppe synthetisiert werden. Obwohl die Polymerisation dieser komplexierten Sorbylderivate nur unter Schwierigkeiten möglich ist, konnten doch die Ergebnisse der Methacrylamidderivate grundsätzlich bestätigt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es gelungen ist hydrophobe Monomere durch Komplexierung mit Me₂-β-CD in wasserlösliche Monomere zu überführen, und diese unter Umgehung von organischen Lösungsmitteln in wässriger Phase zu polymerisieren. Dadurch steht ein weiteres Verfahren zur Polymerisation zur Verfügung, mit dem unter anderem Copolymere aus hydrophoben und hydrophilen Monomeren in wässriger Lösung synthetisiert werden können.

4.2 Ausblick

Die Verwendung von Cyclodextrinen in der Polymersynthese offeriert vielfältige Einsatzmöglichkeiten, bei denen die Eigenschaften der Gastmonomere in günstiger Weise verändert werden können, z.B. Epoxidation von Diisobutyl-CD Komplexen zu optisch aktiven Oxiranen, die eventuell für Trennsäulen nützlich sind.

Weiter könnten durch chemische Veränderung von Cyclodextrinen, die durch Sperrgruppen am Abgleiten gehindert werden, Wirk- oder Farbstoffe angebunden werden, die dann durch enzymatische Spaltung der Cyclodextrine, möglicherweise im Körper, gezielt abgegeben werden können.

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Allgemeine Hinweise

IR-Spektroskopie:	Perkin-Elmer Infrared Spektrophotometer 1420
¹ H-NMR-Spektroskopie:	Bruker ARX400 (400 MHz), innerer Standard: TMS ($\delta=0,00$)
¹³ C-NMR-Spektroskopie	Bruker ARX400 (100,6 MHz)
Massenspektrometrie:	Varian MAT 311A, 70 eV Finnigan MAT 312 (FAB)
Thermogravimetrie:	Mettler TA 3000
DSC-Messungen:	Perkin-Elmer DSC 7, Abgleich: Indium Probe, Einwaage: 0,5- 10,0 mg, Aufheizrate 10°C pro min., Abkühlrate 5°C pro min.
Elementaranalyse:	Perkin-Elmer 240 B Elementar Analyser
Schmelzpunkte:	Büchi Melting Point Determinator 510
Viskositäten:	Ostwaldviskosimeter (Fa. Schott) Kapillar- durchmesser 0,3 mm, Wasserbad Haake W13, Thermostat: Haake 08
Dünnschichtchromatographie:	Merck DC-Alufolien: Kieselgel 60 F ₂₅₄
Gelpermeations- chromatographie:	Säule:Ultrastyragel (10 ⁵ ,10 ⁴ ,10 ³ , 500, 100 A) Säulentemperatur 35°C, flow: 1 ml / min. Detektor: Brechungsindex, Solvens: THF

Substanzen, die nicht durch ein Literaturzitat gekennzeichnet sind, waren käuflich oder im Arbeitskreis vorhanden.

Me₂- β -CD wurde von der Firma Teijin Limited kostenlos zur Verfügung gestellt⁷².

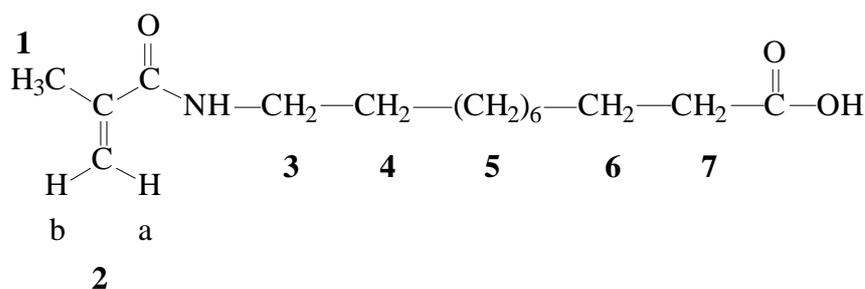
Die Reinheit dieses Me₂- β -CD beträgt ca. 97%.

Die Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach Standardverfahren.

5.2 Synthese der Semi-Rotaxane aus methacrylamidhaltigen Verbindungen

5.2.1 N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure **1**

Abweichend von der Literatur⁷³ wurden 20,13 g (0,1 mol) 11-Aminoundecansäure mit 16,96 g (0,11 mol) Methacrylsäureanhydrid in 200 ml CH₂Cl₂ 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch etwas eingengt und mit Petrolether überschichtet, worauf in der Kälte das Produkt ausfiel. Das Produkt wurde gründlich mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,17-1,48 (m, 16H, **4,5,6**), 1,89(s, 3H, **1**),
2,24(t, 2H, **7**), 3,20(q, 2H,**3**), 5,26(s, 1H, **2b**),
5,65(s, 1H, **2a**)

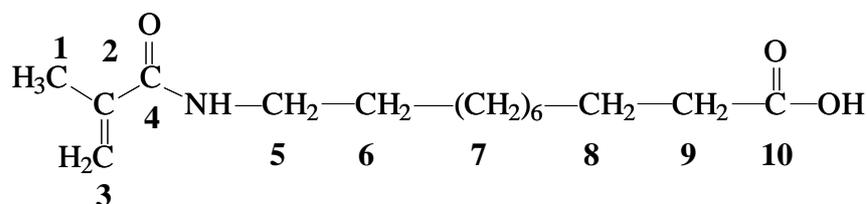
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 273 K): δ (ppm) =
1,16-1,46 (m, 16H, **4,5,6**), 1,89 (s, 3H, **1**),
2,24 (t2H, **7**), 3,20 (q, 2H, **3**), 5,25 (s, 1H, **2b**),
5,68 (s, 1H, **2a**)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 273 K): δ (ppm) =

1,16-1,45 (m, 16H, **4,5,6**), 1,89 (s, 3H, **1**),

2,24 (t2H, **7**), 3,20 (q, 2H, **3**), 5,25 (s, 1H, **2b**),

5,71 (s, 1H, **2a**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ (ppm) = 19,2 (**C1**); 25,1- 29,7 (**C6-C8**);

36,0 (**C9**); 41,1 (**C5**); 119,1 (**C3**); 140,8 (**C2**);

167,9 (**C4**); 178,8 (**C10**)

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3350-3290 (NH-Valenz), 2920-2880 (CH-Valenz),

1740-1720 (C=O-Valenz), 1650-1640 (C=O-Valenz Amid I),

1610-1600 (C=C-Valenz), 1530-1520 (NH-Deform. Amid II)

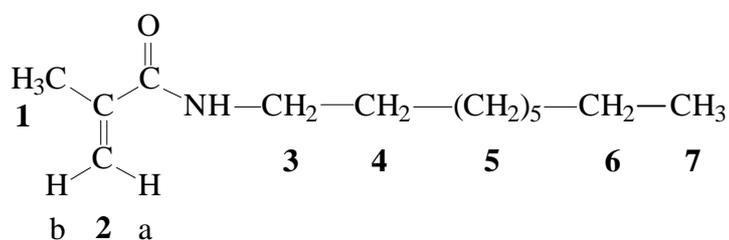
Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ (269,38)	C	H	N
Gefunden	66,63%	10,31%	5,32%
Berechnet	66,88%	10,10%	5,20%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 269 (6) [M^+]

5.2.2 N-Methacryloyl-1-aminononan **2**

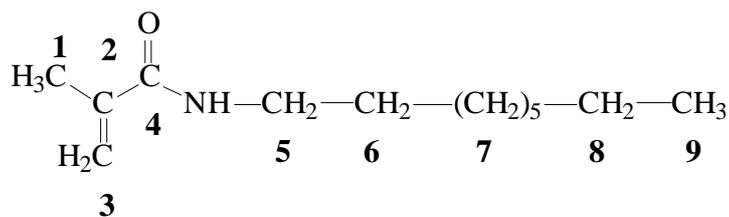
7.9 ml Methacrylsäureanhydrid wurde zu einer Lösung von 9.1 ml Aminononan in 120 ml trockenem Dichlormethan bei RT getropft. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 150 ml Essigester gelöst. Die Lösung wurde mit 300 ml 0.1 N HCl extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb N-Methacryloyl-1-aminononan **2**. Ausbeute: 8.55 g (81%).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, **7**), 1.17-1.48 (m, 14H, **4,5,6**),

1,81 (s, 3H, **1**), 3,12 (dt, 2H, **3**), 5,12 (s, 1H **2b**)

5,55 (s, 1H, **2a**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 13,9 (C9); 18,7 (C1); 22,8 (C8);

26,8-29,6 (C7); 31,8 (C6); 39,8 (C5);

118,8 (C3); 140,4 (C2); 168,6 (C4)

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3350-3290 (NH-Valenz), 2940-2880 (CH-Valenz),

1740-1720 (C=O-Valenz), 1650 (C=O-Valenz Amid I),

1610 (C=C-Valenz), 1530-1520 (NH-Deform. Amid II)

Elementaranalyse:

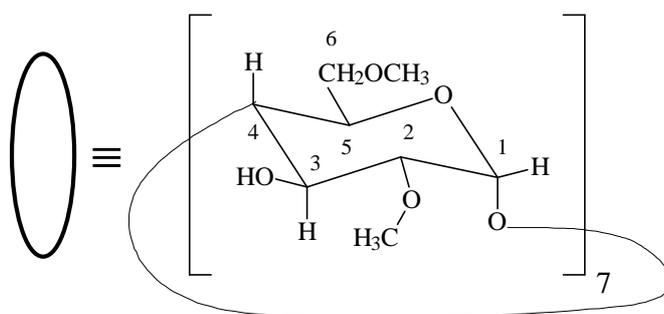
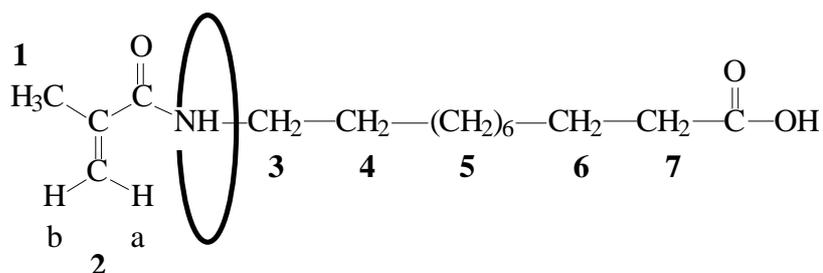
$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}$ (211,34)	C	H	N
Gefunden	73.82%	11.50%	6.47%
Berechnet	73.88%	11.92%	6.62%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 211 (3) [M^+]

5.2.3 Komplexierung der Monomere mit 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin:

Eine äquimolare Menge Monomeres und Cyclodextrin in Methylchlorid wurde bei Raumtemperatur drei Tage gerührt, das Lösemittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

5.2.3.1 N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure/Me₂-CD-Komplex (3):



¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO/D₂O): δ (ppm) =

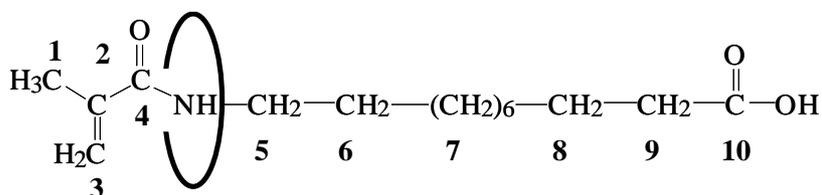
1,17-1,48 (m, 16H, **4**, **5**, **6**), 1,89 (s, 3H, **1**), 2,24 (t, 2H, **7**),

3,20 (q, 2H, **3**), 5,26 (s, 1H, **2b**), 5,65 (s, 1H, **2a**)

Cyclodextrinsignale: 3,27 (dd., 7H, **C2-H**), 3,32 (s, 21H, **C6-OCH3**),

3,61 (s, 21H, **C2-OCH3**), 3,90 (7H, **C3-H**),

4,79 (d, 7H, **C1-H**), 5,0 (m, 7H, **C3-OH**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 18,8 (**C1**); 24,9- 29,6 (**C6-C8**);

34,0 (**C9**); 39,9 (**C5**); 119,2 (**C3**); 140,4 (**C2**);

168,7 (**C4**); 177,0 (**C10**)

Cyclodextrinsignale: **C2-OCH₃** 59,1; **C6-OCH₃** 60,1; **C5** 70,5; **C6** 71,1;

C3 72,0; **C4** 83,3; **C2** 82,7; **C1** 101,2;

IR (KBr-Pressling): ν (cm^{-1}) = 3340-3290 (NH-Valenz), 2930-2880 (CH-Valenz),

1720 (C=O-Valenz), 1640 (C=O-Valenz Amid I),

1610 (C=C-Valenz), 1540 (NH-Deform. Amid II)

Cyclodextrinsignale: ν (cm^{-1}) = 3420 (O-H; stretching), 2930 (CH-Valenz),

1330 (O-H, in-plane- bending), 1155 (C-O-C),

1090, 1050 (O-CH₃; stretching), 970 (-CH₃, rocking)

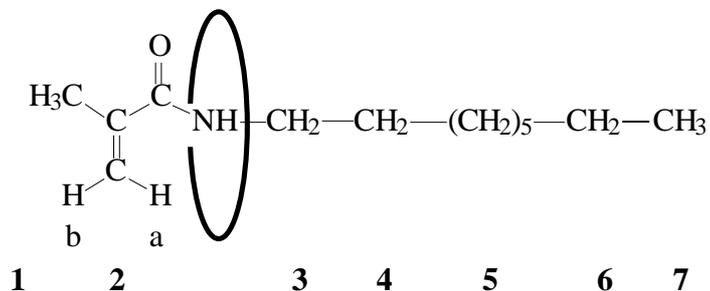
Elementaranalyse:

$\text{C}_{71}\text{H}_{125}\text{NO}_{38}$ (1600,74)	C	H	N
Gefunden	53.42%	8.01%	0.81%
Berechnet	53.27%	7.87%	0.88%

FAB-Massenspektrometrie $m/z = 1601 [M+H]^+$ mit $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$, $1616 [M+H]^+ + 14$ mit $\text{Me}_3\text{-}\beta\text{-CD}$, $1587 [M+H]^+$ mit $\text{Me-}\beta\text{-CD}$, $1346 [M+H]^+$ $\text{Me}_3\text{-}\beta\text{-CD}$, $1332 [M+H]^+$ $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$, $1318 [M+H]^+$ $\text{Me-}\beta\text{-CD}$, $1191 [M+H]^+$

Dünnschichtchromatographie:

	R _f -Wert (Ethylacetat)
N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure <u>1</u>	0,43
N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure/ $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ -Komplex <u>3</u>	0

5.2.3.2 N-Methacryloyl-1-aminononan -Komplex (**4**):

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, d_6 -DMSO/ D_2O): δ (ppm) =

0,9 (t, 3H, **7**), 1,28-1,55 (m, 14H, **4,5,6**),

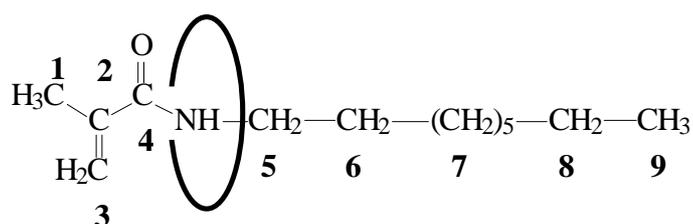
1,89 (s, 3H, **1**), 3,23 (q, 2H, **3**), 5,39 (s, H, **2b**),

5,6 (s, H, **2a**)

Cyclodextrinsignale:

3,24 (s, **C6-OCH₃**), 3,53 (s, **C2-OCH₃**),

4,72-4,97 (m, **C1-H**, **C3-OH**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO): δ (ppm) = 14,1 (**C9**); 18,8 (**C1**); 24,9-29,6 (**C6-C8**);

39,8 (**C5**); 119,0 (**C3**); 140,5 (**C2**); 168,5 (**C4**)

Cyclodextrinsignale:

C2-OCH₃ 59,1; **C6-OCH₃** 60,1; **C5** 70,5; **C6** 71,0;

C3 72,0; **C2** 82,3; **C4** 83,7; **C1** 101,2

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3340-3290 (NH-Valenz), 2930-2880 (CH-Valenz),
1720 (C=O-Valenz), 1650 (C=O-Valenz Amid I),
1620 (C=C-Valenz), 1540 (NH-Deform. Amid II)

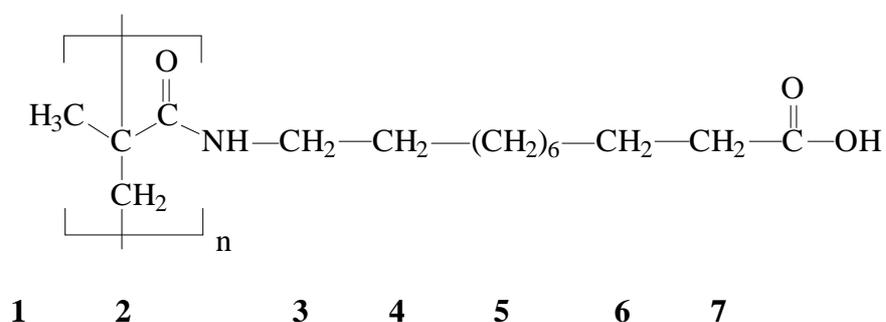
Cyclodextrinsignale: ν (cm^{-1}) = 3420 (O-H; stretching), 2930 (CH-Valenz),
1340 (O-H, in-plane- bending), 1155 (C-O-C),
1080, 1050 (O-CH₃; stretching), 970 (-CH₃, rocking)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{69}\text{H}_{123}\text{NO}_{36}$ (1542,70)	C	H	N
Gefunden	53.97%	8.14%	0.88%
Berechnet	53.70%	8.04%	0.91%

5.2.4 Polymerisationskinetiken:

In einem Zweihals-Rundkolben wurden 1 mmol des Monomeren mit 0.05 mmol $K_2S_2O_8/KHSO_3$ (5 mol%) in 6 ml D_2O oder 6 ml D_2O/d_6 -DMSO (Volumenverhältnis 1:4) bei $60^\circ C$ unter Argon polymerisiert. Die Proben wurden zu den angegebenen Zeiten durch ein Septum entnommen und sofort NMR-spektroskopisch vermessen. Zur Untersuchung der Polymere wurde die Reaktion 24 Stunden durchgeführt und das entstandene Polymer im Falle von D_2O als Lösungsmittel abfiltriert, im Fall von DMSO/ D_2O als Lösungsmittel in Wasser ausgefällt.

5.2.4.1 Homopolymer aus **3** polymerisiert in D_2O (**5**)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 1,16-1,47 (m, 16H, **1,2,4,5,6**),

2,23 (t2H, **7**), 3,21 (q, 2H,**3**)

GPC: $M_n = 15000$, $M_w = 37000$, $U_{w,n} = 1,47$

Viskosität: red. Viskosität $h = 54,0$ l/mg bei $c = 3$ g/l in DMSO

5.2.4.2 Homopolymer aus **3** polymerisiert in d₆-DMSO/D₂O (**6**)

¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO/D₂O): δ (ppm) = 1,16-1,51 (m, 16H, **1,2,4,5,6**)

2,27 (t, 2H, **7**), 3,22 (q, 2H,**3**)

GPC: M_n = 4300, M_w = 18000, U_{w,n} = 3,18

Viskosität: red. Viskosität h = 16,0 l/mg bei c = 3 g/l in DMSO

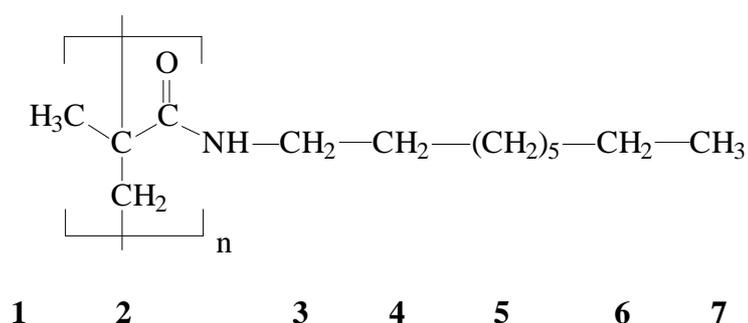
5.2.4.3 Homopolymer aus **1** polymerisiert in d₆-DMSO/D₂O (**7**)

¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO/D₂O): δ (ppm) = 1,17-1,49 (m, 16H, **1,2,4,5,6**),

2,24 (t, 2H, **7**), 3,21 (q, 2H,**3**)

GPC: M_n = 2300, M_w = 5300, U_{w,n} = 1,3

Viskosität: red. Viskosität h = 15,0 l/mg bei c = 3 g/l in DMSO

5.2.4.4 Homopolymer aus **4** polymerisiert in D₂O (**8**)

¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO/D₂O): δ (ppm) = 0,9 (t, 3H, 7)

1,28-1,55 (m, 14H, **1,2,4,5,6**)

3,23 (q, 2H, 3)

GPC: M_n = 15000, M_w = 80000, U_{w,n} = 4,33

Viskosität: red. Viskosität h = 17,4 l/mg bei c = 4,83 g/l in THF

5.2.4.5 Homopolymer aus **4** polymerisiert in d₆-DMSO/D₂O (**9**)

¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO/D₂O): δ (ppm) = 0,91 (t, 3H, 7)

1,29-1,57 (m, 14H, **1,2,4,5,6**)

3,23 (q, 2H, 3)

GPC: M_n = 1200, M_w = 2800, U_{w,n} = 1,33

Viskosität: red. Viskosität h = 1,8 l/mg bei c = 5,45 g/l in THF

5.2.4.6 Homopolymer aus **2** in d_6 -DMSO/D₂O (**10**)

¹H-NMR (250 MHz, d_6 -DMSO/D₂O): δ (ppm) = 0,89 (t, 3H, **7**)
1,26-1,56 (m, 14H, **1,2,4,5,6**),
3,24 (q, 2H, **3**)

GPC: $M_n = 1400$, $M_w = 4800$, $U_{w,n} = 1,52$

Viskosität: red. Viskosität $h = 2,1$ l/mg bei $c = 5,10$ g/l in THF

5.2.5 Enzymatischer Abbau

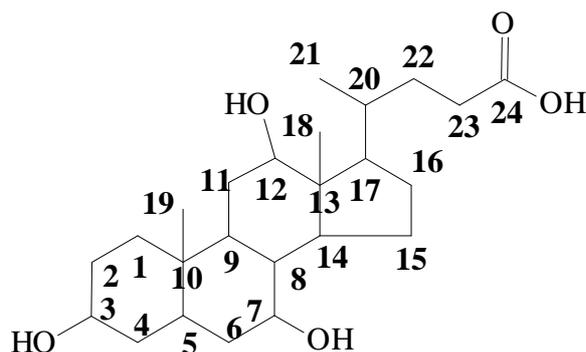
1g N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure/Me₂- β -CD Komplex (**3**) wurden in 10 ml wässriger Lösung des Enzyms (Amyloglucosidasen aus *Aspergillus niger*) bei pH 5 gelöst. Die Lösung wurde drei Tage bei 40°C gerührt, wobei schon nach ca. einer Stunde eine Trübung festzustellen war. Nach drei Tagen war das gesamte Cyclodextrin abgebaut.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 1,18-1,50 (m, 16H, **4,5,6**), 1,90 (s, 3H, **1**),
2,23 (t2H, **7**), 3,20 (q, 2H,**3**), 5,28 (s, 1H, **2b**),
5,66 (s, 1H, **2a**)

5.3 Synthesen der Semi-Rotaxane mit Cholsäuresperrgruppe

5.3.1 Cholsäure

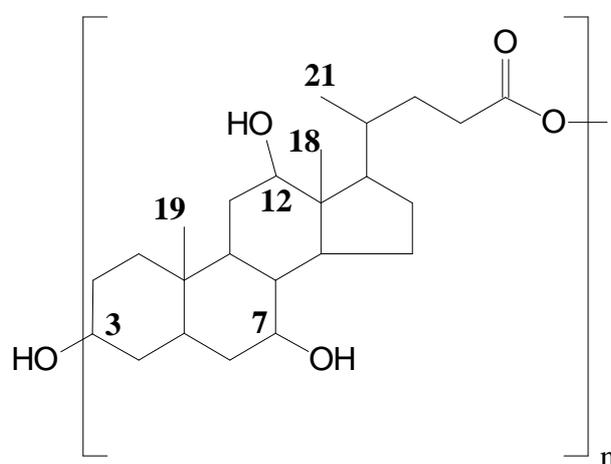
Zuordnung der Signale in der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie⁷⁴



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD) δ (ppm)= 0,72 (3H, **18**), 0,92 (3H, **19**), 0,99 (1H, **21**),
 1,04 (1H, **1a**), 1,10 (1H, **15a**), 1,31 (1H, **16b**),
 1,39 (2H, **22**), 1,43(1H, **20**), 1,44 (1H, **5b**),
 1,45 (1H, **2a**), 1,53 (1H, **8**), 1,54 (1H, **11b**),
 1,63 (1H, **6a**), 1,66 (1H, **11a**), 1,68 (1H, **2b**),
 1,72 (1H, **4b**), 1,77 (1H, **17**), 1,79 (1H, **15b**),
 1,85 (1H, **1a**), 1,90 (1H, **14**), 1,94 (1H, **6b**),
 2,01 (1H, **16a**), 2,11 (1H, **23**), 2,14 (1H, **4a**),
 2,21 (1H, **9**), 3,49 (1H, **3b**), 3,90 (1H, **7b**),
 4,06 (1H, **12b**)

5.3.2 Oligo(cholsäureester) (**11**)

Eine Mischung von 2 g Cholsäure in 5 ml THF und 0,8 g Lipase von *Candida Antarctica* wurde sieben Tage bei 50°C gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: EE). Das farblose Produkt wurde im Vakuum getrocknet. m.p.: 185-188 °C. Ausbeute: 1.2 g (60%)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD): δ (ppm) = 0,59 (s, 3H, **18**), 0,82 (s, 3H, **19**),
 0,92 (d, 3H, **21**), 3,18 (m, 1H, **C3-H**),
 3,61 (m, 1H, **C7-H**), 3,77 (m, 1H, **C12-H**),
 3,94 (s, 1H, **C12-OH**), 4,05 (s, 1H, **C12-OH**),
 4,55 (m, 1H, **-COOC3-H**)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 12.9 (**C18**), 17.5 (**C21**), 23.2 (**C19**),
 66.9 (**C7**), 71.1 (**C3**), 71.6 (**C12**), 74.4
 (**C3ester**), 172.9 (**C24ester**), 175.5 (**C24OOH**)

IR (KBr-Pressling): $\nu(\text{cm}^{-1}) =$ 3420 (OH-Valenz), 2930, 2860 (CH-Valenz),
1710 (C=O-Valenz),

weitere Signale: 1460, 1445, 1370, 1180, 1080

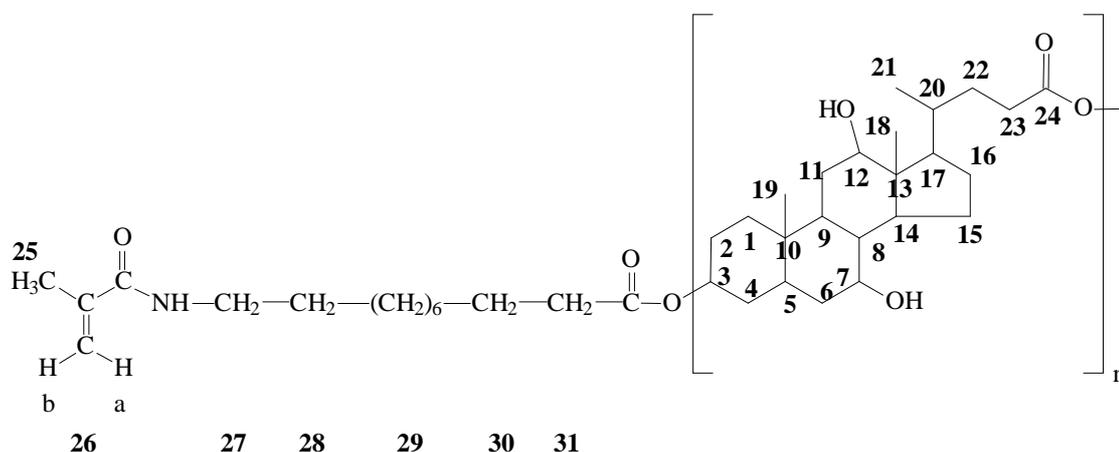
GPC: $M_n = 920 \text{ g/mol}$; $M_w = 3200 \text{ g/mol}$; $U_{w,n} = 2,5$

Elementaranalyse:

$\text{C}_{55.2}\text{H}_{92}\text{O}_{11.5}$ ($n=2.3$ nach GPC)	C	H	N
Berechnet	69.87%	9.82%	0%
Gefunden	69.68%	9.70%	0%

5.3.3 3-(N-Methacryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure (**12**)

Eine Mischung von 2 g Cholsäure, 1,32 g N-Methacryloyl-11-aminoundecansäure **1** in 5 ml THF und 0,8 g Lipase von *Candida Antarctica* wurde sieben Tage bei 50°C gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt. Das farblose Produkt wurde im Vakuum getrocknet. m.p.: 122-124 °C. Ausbeute: 1.76 g (53%)



¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO): δ (ppm) = 1,27 (m, 12H, **29**), 1,63 (m, 4H, **28**, **30**),

1,89 (s, 3H, **25**), 2,24 (t, 2H, **31**),

3,31 (q, 2H, **27**), 5,26 (s, 1H, **26b**),

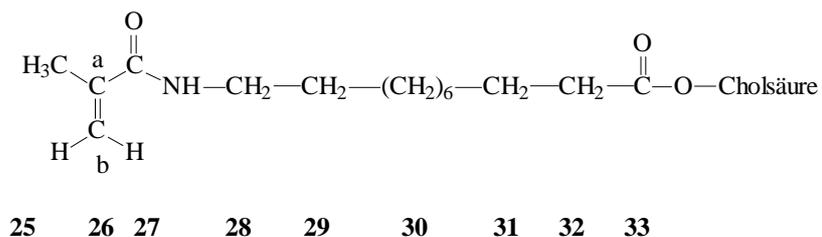
5,65 (s, 1H, **26a**)

Signale der Cholsäuresperrgruppe: 0,59 (s, 3H, **18**), 0,82 (s, 3H, **19**),

0,92 (d, 3H, **21**), 3,61 (m, H, C7-H),

3,77 (m, H C12-H), 3,94 (s, H C7-OH),

4,05 (s, H C12-OH), 4,55 (m, H -COOCH)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 19,2 (**25**); 25,1- 29,7 (**29-31**);

36,0 (**32**); 41,1 (**28**); 119,1(**26b**);

140,8 (**26a**); 167,9 (**27**); 172,9 (**33**)

Signale der Cholsäuresperrgruppe: 12,9 (**C18**), 17,53 (**C21**), 23,2 (**C19**),

66,87 (**C7**), 71,62 (**C12**), 74,42 (**C3ester**),

167,93 (**C36**), 178,8 (**C24ester**), 175,0 (**C25**)

175,5 (**C24OOH**)

IR (film): ν (cm^{-1}) = 3430 (OH-Valenz), 3320 (NH-Valenz),

2930, 2860 (CH-Valenz), 1710 (C=O-Valenz), 1650 (amid I),

1610 (C=C), 1530 (amid II)

weitere Signale: 1465, 1445, 1370, 1330, 1280

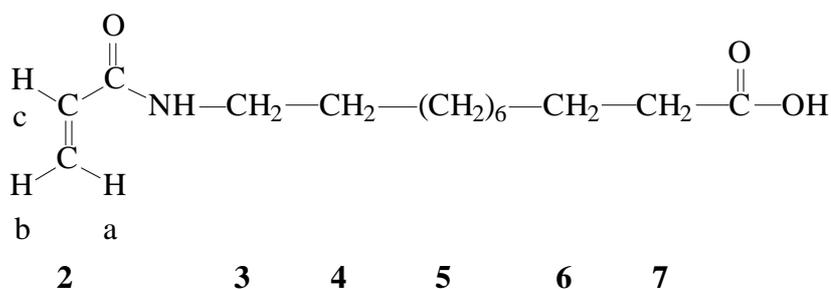
GPC: $M_n = 1100$ g/mol; $M_w = 2900$ g/mol; $U_{w,n} = 1,6$

Elementaranalyse:

$\text{C}_{81.9}\text{H}_{136.5}\text{O}_{14.7}\text{N}_{2.1}$ ($n=2.1$ nach GPC)	C	H	N
Berechnet	70.81%	9.93%	2.01%
Gefunden	70.62%	9.84%	2.10%

5.3.4 N-Acryloyl-11-aminoundecansäure (**13**)

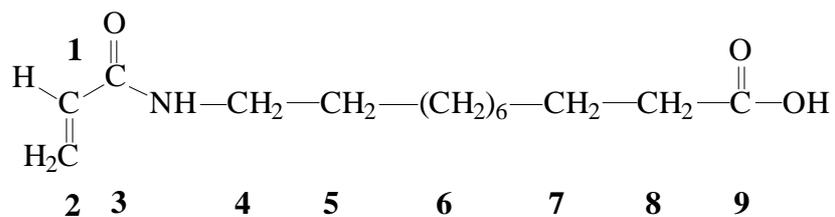
8,4 g Acrylsäure (0,1 mol) und 13,87 ml NEt_3 (0,1 mol) wurden in 200 ml THF gelöst und tropfenweise bei 0°C mit 9,5 ml Chlorameisensäureethylester (0,1 mol) versetzt. Nach zwei Stunden bei RT wurden 20,1 g 11-Aminoundecansäure (0,1 mol) zugesetzt und nochmals 24 Stunden bei RT gerührt. Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und die Lösung einrotiert, in Methylenchlorid gelöst, mit Ether überschichtet, wobei das Produkt in der Kälte auskristallisierte. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,29 (m, 12H, **5**), 1,48 (t, 4H, **4, 6**),

2,35 (t, 2H, **7**), 3,33 (q, 2H, **3**), 5,53 (d, 1H, **2a**),

6,02 (dd, 1H, **2b**), 6,18 (dd, 1H, **2c**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 39,1 (**4**); 34,4 (**8**); 25,2-31,9 (**5-7**);

125,2 (**2**); 132,5 (**1**); 165,0 (**3**); 175,1 (**9**)

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3350-3290 (NH-Valenz), 2920, 2880 (CH-Valenz),

1720 (C=O-Valenz), 1640 (C=O-Valenz Amid),

1610 (C=C-Valenz), 1530-1520 (NH-Deform. Amid II)

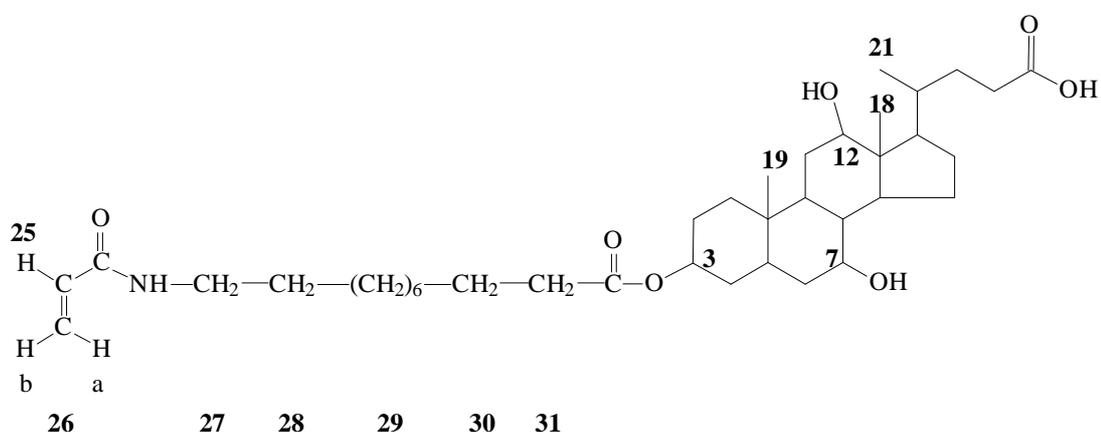
Elementaranalyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ (255,35)	C	H	N
Gefunden	65,63%	9,95%	5,63%
Berechnet	65,85%	9,87%	5,49%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 255 (**8**) [M^+]

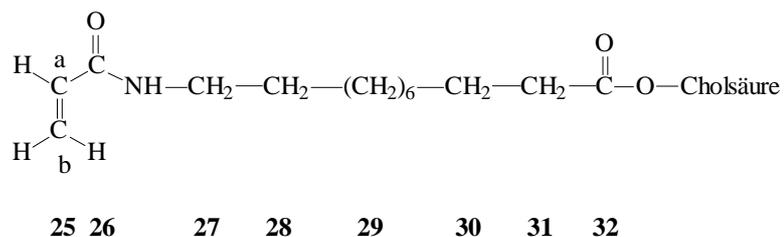
5.3.5 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure (**14**)

Eine Mischung von 2 g Cholsäure, 1,25 g N-Acryloyl-11-aminoundecansäure **13** in 5 ml THF und 0,8 g Lipase von *Candida Antarctica* wurde sieben Tage bei 50°C gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert mit THF gewaschen und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Das farblose Produkt wurde im Vakuum getrocknet. m.p.: 122-124 °C. Ausbeute: 1,83 g (58%)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 1,27 (m; 12H, **29**), 1,63 (m; 4H, **28**, **30**),
 2,32 (t, 2H, **31**), 3,31 (q; 2H, **27**),
 5,52 (m, 1H, **26b**), 6,04 (dd, 1H,
26a), 6,18 (dd, 1H, **25**)

Signale der Cholsäuresperrgruppe: 0,59 (s; 3H, **18**), 0,82 (s; 3H, **19**),
 0,92 (d; 3H, **21**), 3,61 (m; H, **C7-H**),
 3,77 (m; H **C12-H**), 3,94 (s; H **C7-OH**),
 4,05 (s; H **C12-OH**), 4,55 (m; H **C3ester**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 38,9 (**27**); 34,2 (**31**); 25,1-31,9 (**28-30**);
125,3 (**25b**); 132,4 (**25a**); 165,1 (**26**); 175,3 (**32**)

Signale der Cholsäuresperrgruppe: 12,9 (**C18**), 17,53 (**C21**), 23,2 (**C19**),
66,87 (**C7**), 71,62 (**C12**), 74,42 (**C3ester**),
167,93 (**C36**), 172,94 (**C24ester**), 175,0 (**C25**),
175,5 (**C24OOH**)

IR (KBr-Pressling): ν (cm^{-1}) = 3420 (OH-Valenz), 3320 (NH-Valenz),
2925, 2860 (CH-Valenz), 1710 (C=O-Valenz),
1650 (amid I), 1610 (C=C), 1530 (amid II)

weitere Signale: 1465, 1445, 1370, 1330, 1280

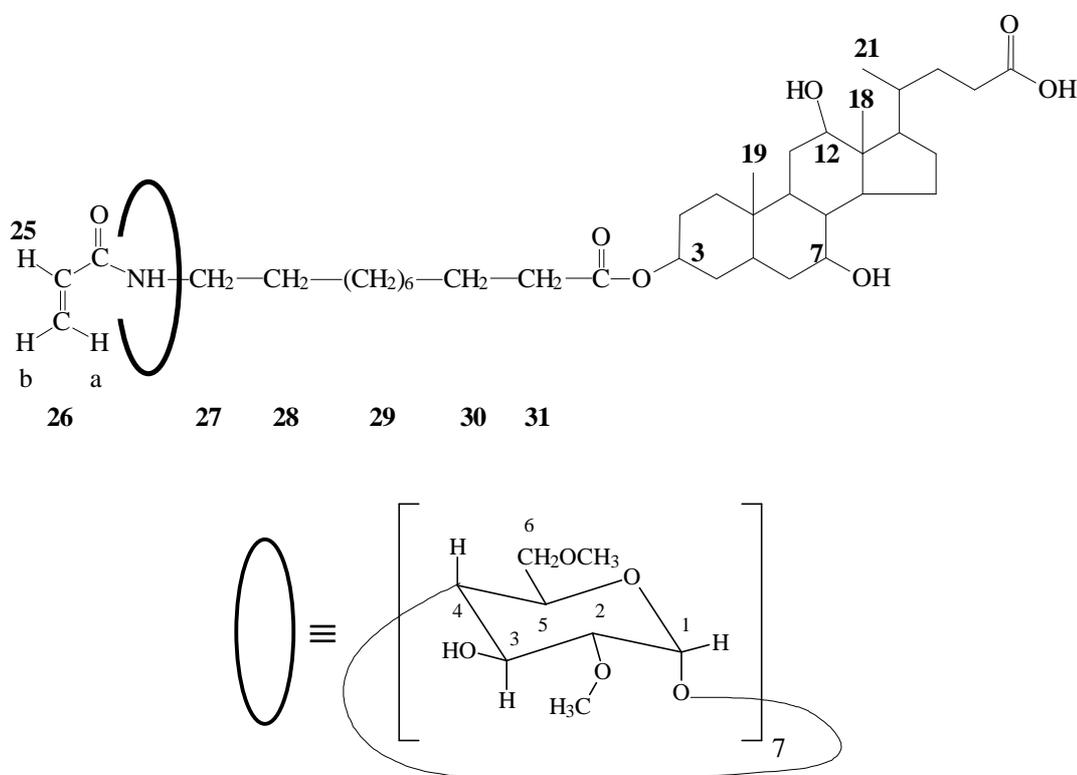
GPC: $M_n = 1100$ g/mol; $M_w = 2900$ g/mol; $U_{w,n} = 1,6$

$\text{C}_{38}\text{H}_{63}\text{NO}_7$ (645,92)	C	H	N
Berechnet	70,66%	9,83%	2,17%
Gefunden	71,10%	9,61%	1,96%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 645 (4) [M^+]

5.3.6 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin Semi-Rotaxan (**15**)

1,94 g (3 mmol) 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure **14** und 4 g (3 mmol) 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin wurde sieben Tage in THF bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und das Produkt im Vakuum getrocknet.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 1,26 (m; 12H, **29**), 1,63 (m; 4H, **28, 30**),
 2,28 (t; 2H, **31**), 3,32 (q; 2H, **27**),
 5,52 (m, 1H, **26b**), 6,04 (dd, 1H, **26a**),
 6,19 (dd, 1H, **25**)

Signale der Cholsäuresperrgruppe: 0,60 (s, 3H, **18**), 0,84 (s, 3H, **19**), 0,92 (d, 3H, **21**) 3,60 (m, H, HO-C7-H), 3,77 (m, H, C12-H), 3,96 (s, H, C12-OH), 4,05 (s, H, C12-OH), 4,55 (m, H, C3OOCH)

Cyclodextrinsignale: 3,24(s, C6-OCH₃), 3,53(s, C2-OCH₃), 4,72-4,97(m, C1-H, C3-OH)

IR (KBr): IR (Film): ν (cm⁻¹) = 3420 (OH-Valenz), 3320 (NH-Valenz), 2925, 2860 (CH-Valenz), 1710 (C=O-Valenz), 1645 (amid I), 1610 (C=C), 1525 (amid II)

weitere Signale: 1465, 1445, 1370, 1280

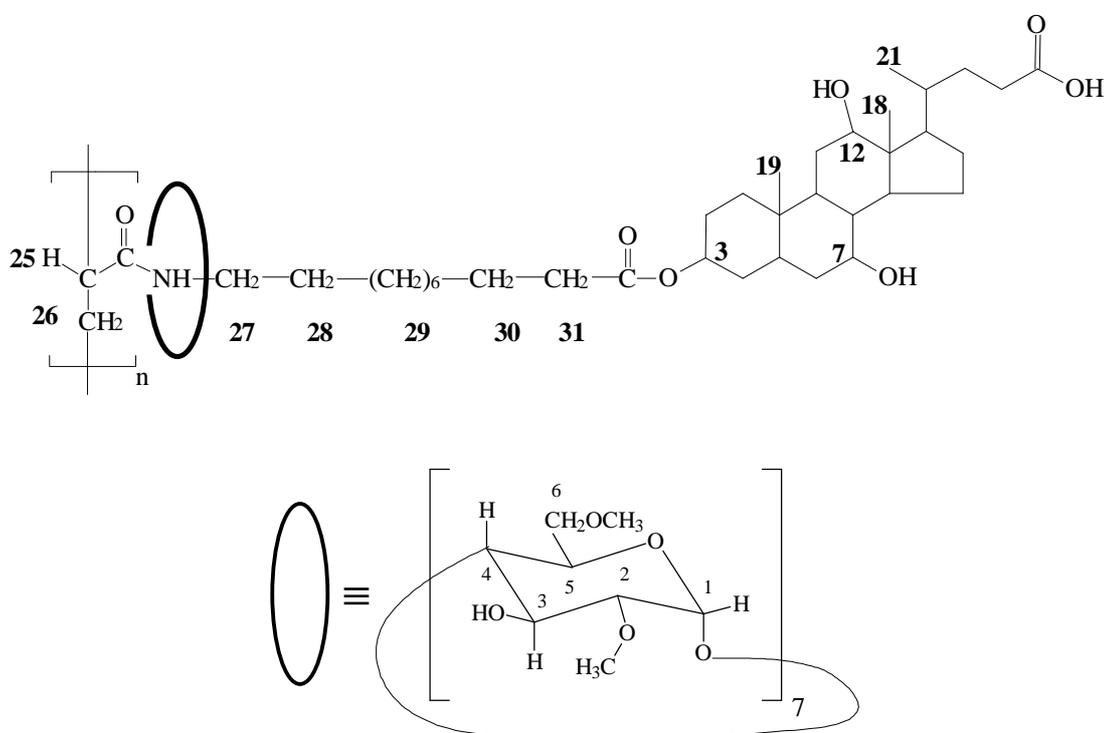
Cyclodextrinsignale ν (cm⁻¹) = 3420 (O-H; stretching), 2925 (CH-Valenz), 1340 (O-H, in-plane- bending), 1150 (C-O-C), 1080, 1050 (O-CH₃; stretching), 970 (-CH₃, rocking)

Elementaranalyse:

C ₉₄ H ₁₆₁ O ₄₂ N ₁ (1977,27)	C	H	N
Berechnet	57,10%	8,21%	0,71%
Gefunden	56,96%	8,15%	0,63%

5.3.7 Poly 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/Me₂-β-CD Semi-Rotaxan (**16a, c**)

5 mol% K₂S₂O₈/KHSO₃ (20 mg / 9 mg) wurden zu (1,52 mmol) 3-(N-Acryloyl-11-aminoundecanoyl)cholsäure/Me₂-β-CD Semi-Rotaxan **15** in 20 ml H₂O gegeben. Nach 24 Stunden bei 60°C wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert und das Filtrat (enthält das wasserlösliche Polymer **16a** und freies Cyclodextrin **16b**) wurde in Ether getropft, um das wasserlösliche Polymer auszufällen. Die wasserunlösliche Fraktion **16c** wurde mehrmals aus einer THF-Lösung in Wasser umgefällt, um freies Cyclodextrin zu entfernen. Die wasserlösliche Fraktion wurde mehrmals auf 95°C erhitzt, um Me₂-β-CD auszukristallisieren, da die Löslichkeit von Me₂-β-CD in Wasser ab 95°C nicht mehr gegeben ist.



¹H-NMR (d₆-DMSO)(wasserunlösliche Fraktion): δ (ppm) =

1,25 (m, 12H, **29**), 1,63 (m, 4H, **28, 30**),

2,26 (t, 2H, **31**), 3,31 (q, 2H, **27**),

Signale der Cholsäuresperrgruppe: 0,58 (s, 3H, **18**), 0,80 (s, 3H, **19**),

0,91 (d, 3H, **21**) 3,61 (m, H, HO-C7-H),

3,77 (m, H, HO-C12-H), 3,94 (s, H, C7-OH),

4,05 (s, H, C12-OH), 4,55 (m, H, -COOCH)

Cyclodextrinsignale: 3,24 (s, C6-OCH₃), 3,53 (s, C2-OCH₃),

4,72-4,97 (m, C1-H, C3-OH, C3-H)

IR (KBr-Pressling)(wasserunlösliche Fraktion): ν (cm⁻¹) =

3420 (OH-Valenz), 3320 (NH-Valenz),

2930, 2865 (CH-Valenz), 1715 (C=O-Valenz),

1645 (amid I), 1610 (C=C), 1525 (amid II)

Cyclodextrinsignale ν (cm⁻¹) = 3420 (O-H; stretching), 2930 (CH-Valenz),

1340 (O-H, in-plane- bending), 1150 (C-O-C),

1080, 1040 (O-CH₃; stretching),

970 (-CH₃, rocking)

Elementaranalyse:

Wasserunlösliche Fraktion	C	H	N
Gefunden	57,02%	9,58%	1,40%
Berechnet für 0,4 CD auf jeder Seitenkette	57,12%	9,59%	1,33%

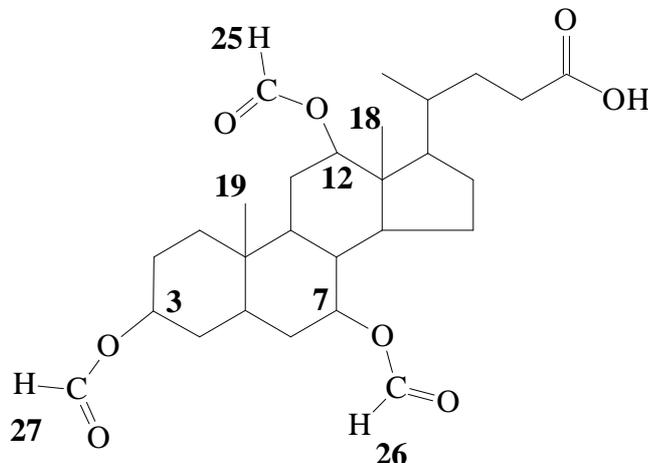
Wasserlösliche Fraktion	C	H	N
Gefunden	56,68%	8,03%	0,61%
Berechnet Für 1 CD auf jeder Seitenkette	57,10%	8,21%	0,71%

5.4 Synthese der Semi-Rotaxane mit 3-Aminocholsäuresperrgruppe

5.4.1 $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Triformyloxy-cholsäure (**17**)

50 g Cholsäure wurden in 100 ml 95% Ameisensäure gelöst und vier Stunden lang auf 50°C erhitzt. Die Ameisensäure wurde bei 50°C unter vermindertem Druck abgedampft. Der Rückstand wurde dann bei 90°C eine Stunde im Vakuum getrocknet. Das getrocknete Rohprodukt wurde in 500 ml Ethanol gelöst und in der Siedehitze mit 600 ml Wasser versetzt. Das beim Abkühlen auskristallisierte Produkt wird zur Reinigung aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 24g (20%)

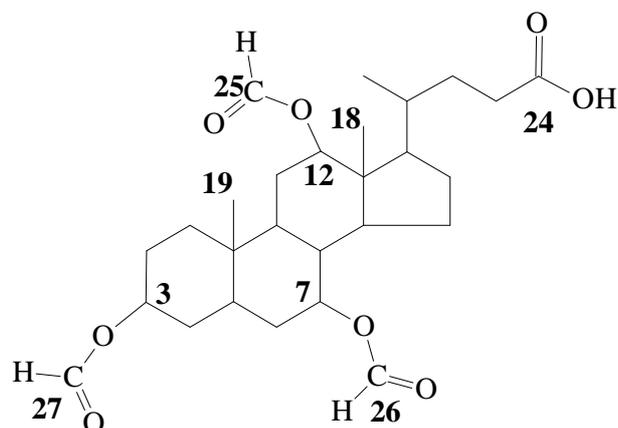


H-NMR (400 MHz, MeOD): δ (ppm) = 0,78 (s; 3H, **18**), 0,87 (s; 3H, **19**),

0,97 (d; 3H, **21**), 4,73 (s; 1H, C**3**H),

5,10 (s; 1H, -COOC**12**H),

5,28 (m; 1H, -COOC**7**H),

8,04 (s, 1H, **27**), 8,12 (s, 1H, **26**),8,18 (s, 1H, **25**)¹³C-NMR (100 MHz, MeOD): δ (ppm) = 12,10 (**C18**), 17,42 (**C19**), 22,28 (**C21**),70,67 (**C7**), 73,72 (**C3**), 75,24 (**C12**),160,45 (**C25**, **C26**, **C27**), 179,62 (**C24**)**IR** (KBr-Pressling) ν (cm⁻¹) = 3420 (OH-Valenz), 2940- 2880 (CH-Valenz),1725 (C=O-Valenz), 1285 cm⁻¹ (C-O-Valenz)**Elementaranalyse:**

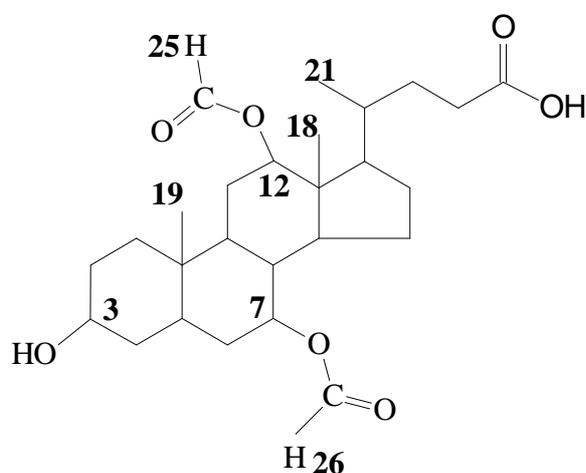
C ₂₇ H ₄₀ O ₈ (492,60)	C	H	N
Gefunden	65,88%	8,24%	0%
Berechnet	65,83%	8,18%	0%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 492 (5) [M⁺]

5.4.2 3 α -Hydroxy-7 α ,12 α -diformyloxy-cholsäure (**18**)

10 g 3 α ,7 α ,12 α -Triformyloxy-cholsäure **17** wurden in 100 ml trockenem Methanol aufgelöst. 5 ml 1 molare methanolische KOH wurden zugegeben und acht Minuten gerührt. Die Lösung wurde dann in 2000 ml 1 molare HCl gegeben. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 8,7g (92%)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD): δ (ppm) = 0,78 (s; 3H, **18**), 0,87 (s; 3H, **19**),
0,95 (d; 3H, **21**), 3,54 (s; 1H, C**3**H),
5,08 (s; 1H, -COOC**12**H),
5,28 (m; 1H, -COOC**7**H),
8,12 (s, 1H, **26**), 8,17 (s, 1H, **25**)

Elementaranalyse:

$C_{26}H_{40}O_7$ (464,59)	C	H	N
Gefunden	67,16%	8,96%	0%
Berechnet	67,22%	8,68%	0%

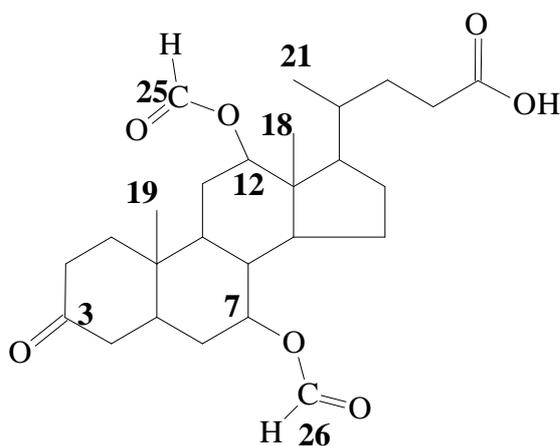
Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 464 (3) [M^+]

5.4.3 3-Oxo-7 α ,12 α -diformyloxy-cholsäure (**19**)

7,44 g (16 mmol) 3 α -Hydroxy-7 α ,12 α -diformyloxy-cholsäure **18** wurden in 600 ml Aceton aufgelöst. 4,84 g (27,2 mmol) NBS wurden zugegeben und zwei Stunden bei RT gerührt. Nach Überprüfung der Beendigung der Reaktion mit DC wurde die Lösung auf ca. 100 ml eingengt und mit 40ml DMSO versetzt. Das Produkt wurde dann in 700 ml 1 molarer HCl ausgefällt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 6,5g (88%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD): δ (ppm) = 0,78 (s; 3H, **18**), 0,87 (s; 3H, **19**)
0,95 (d; 3H, **21**), 5,10 (s; 1H, -COOC**12H**)
5,29 (m; 1H, -COOC**7H**), 8,08 (s, 1H, **26**)
8,16 (s, 1H, **25**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, MeOD): δ (ppm) = 12,06 (**C18**), 17,41 (**C19**), 21,46 (**C21**),
70,57 (**C7**), 75,11 (**C12**), 160,45 (**C25**,
C26), 179,62 (**C24**), 211,91 (**C3**)

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3420 (OH-Valenz), 2940- 2880 (CH-Valenz),
1730, 1710 (C=O-Valenz), 1285 (C-O-Valenz)

Elementaranalyse:

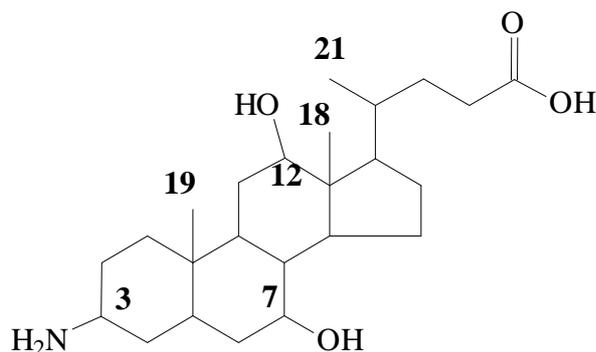
$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_7$ (462,58)	C	H	N
Gefunden	67,23%	8,36%	0%
Berechnet	67,51%	8,28%	0%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 462 (7) [M^+]

5.4.4 3-Amino-7 α ,12 α -hydroxy-cholsäure (**20**)

Nach Entfernung der Formyl-Schutzgruppen mit 75 ml 1 molarer methanolischer KOH wurden 5 g (12,3 mmol) 3-Oxo-7 α ,12 α -diformyloxy-cholsäure **19** in 50 ml Methanol gelöst und mit 3 g (36,9 mmol) Natriumacetat versetzt. 1,5g (21,6mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 5 ml Aqua dest. wurden zugegen und drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wurde filtriert und zur Hälfte eingengt. Die eingengte Lösung wurde langsam in 500 ml saure Salzlösung (pH 2) gegeben. Das ausgefällte Produkt wurde säulenchromatographisch mit dem Laufmittel EE/Cyclohexan/Essigsäure (23:7:3) gereinigt.

Ausbeute: 2,9g (57%)

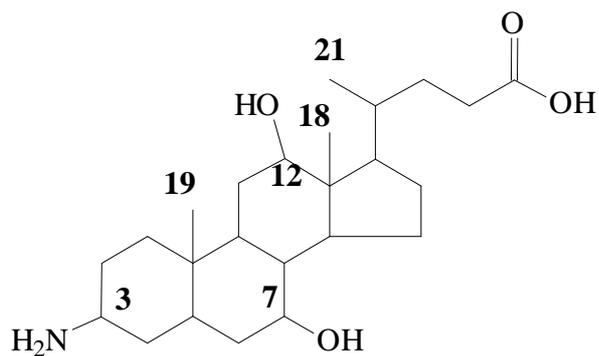


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD): δ (ppm) = 0,71 (s; 3H, **18**), 0,92 (s; 3H, **19**),

0,96 (d; 3H, **21**), 2,93 (s; 1H, αC3H),

3,49 (s; 1H, βC3H), 3,88 (m; 1H, **C7H**),

4,10 (s; 1H, **C12H**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, MeOD): δ (ppm) = 12,44 (C18), 17,23 (C19), 20,74 (C21),
62,61 (C3), 71,99 (C7), 73,20 (C12),
176,4 (C24)

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3450 (OH-Valenz), 3410, (NH-Valenz),
2940- 2880 (CH-Valenz), 1715 (C=O-Valenz),
1290 (C-O-Valenz)

Elementaranalyse:

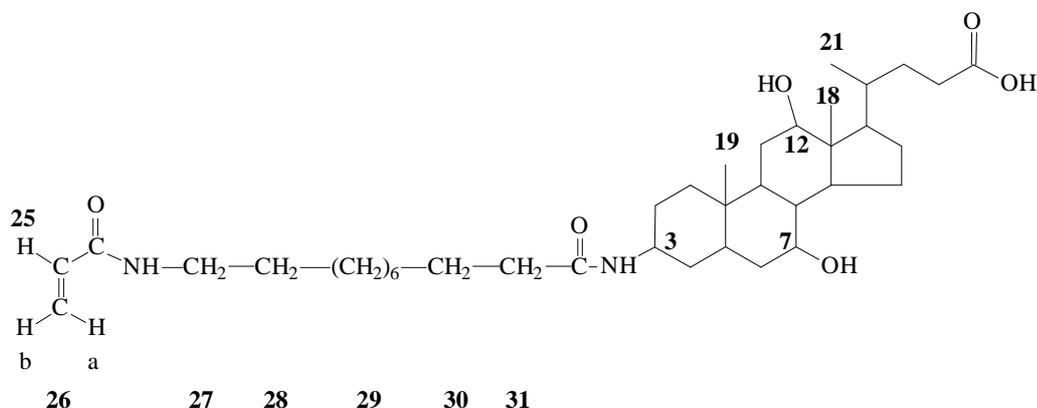
$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{NO}_4$ (407,59)	C	H	N
Gefunden	70,58%	9,98%	3,48%
Berechnet	70,72%	10,14%	3,44%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 407 (6) [M^+]

5.4.5 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure (**21**)

1,53 g (6 mmol) Acryloyl-11-aminoundecansäure **13** wurden mit 0,61 g (6 mmol) NEt_3 in 20 ml trockenem THF gelöst. Bei -10°C ließ man 0,65 g Chlorameisensäureethylester hinzutropfen. Nach zwei Stunden wurde eine Suspension von 2,45 g 3-Aminocholsäure **20** (6mmol) in THF hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 Tage bei RT gerührt, anschließend wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und mit verd. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und erneut eingengt. Das resultierende Öl wurde mit Ether überschichtet. In der Kälte kristallisierte das Produkt aus.

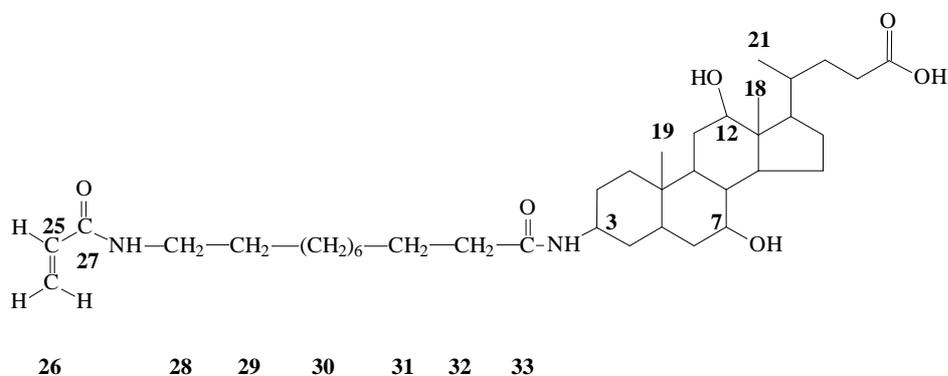
Ausbeute: 2,74g (71%)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,24-1,52 (m; 16H, **28-30**), 2,24 (t, 2H, **31**),
3,20 (q; 2H, **27**), 5,52 (m; 1H, **26b**),
6,06 (m; 1H, **26a**), 6,20 (m; 1H, **25**)

Signale der 3-Aminocholsäuresperrgruppe: 0,58 (s; 3H, **18**), 0,83 (s; 3H, **19**),
0,93 (d; 3H, **21**), 3,61 (m; 1H, αC3H),

3,78 (m; 1H, C7H), 4,05 (s; 1H, C12H),
4,25 (m; 1H, β C3H)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 25,0-31,4 (**C29-C31**); 34,9 (**C32**);
39,5 (**C28**); 125,2 (**C26**); 132,5 (**C25**); 165,0 (**C27**);
175,0 (**C33**); 12,91 (**C18**); 17,54 (**C19**); 23,20 (**C21**);
62,61 (**C3**); 71,06 (**C7**); 74,42 (**C12**); 175,5 (**C24**)

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3440 (OH-Valenz), 3320 (NH-Valenz),
2920, 2870 (CH-Valenz), 1715 (C=O-Valenz),
1650 (amid I), 1615 (C=C), 1530 (amid II)

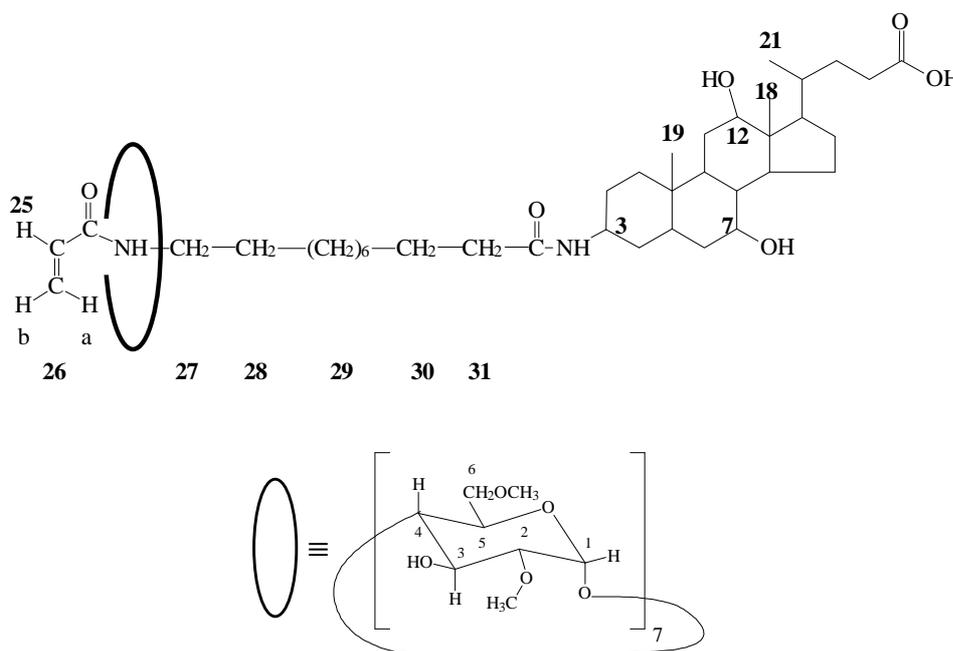
Elementaranalyse:

$\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6$ (644,93)	C	H	N
Gefunden	70,89%	9,98%	4,21%
Berechnet	70,77%	10,00%	4,34%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 644 (4) [M^+]

5.4.6 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure/Me₂-β-CD Semi-Rotaxan (**22**)

1,93 g (3 mmol) 3-N-(N-Acryloyl-11-aminoundecanamido)cholsäure **21** und 4 g (3 mmol) Me₂-β-CD wurden sieben Tage in THF bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und das Produkt im Vakuum getrocknet.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,24-1,52 (m; 16H, **28-30**), 2,24 (t, 2H, **31**),

3,20 (q; 2H, **27**), 5,62 (m; 1H, **26b**),

6,20 (m; 1H, **26a**), 6,65 (m; 1H, **25**)

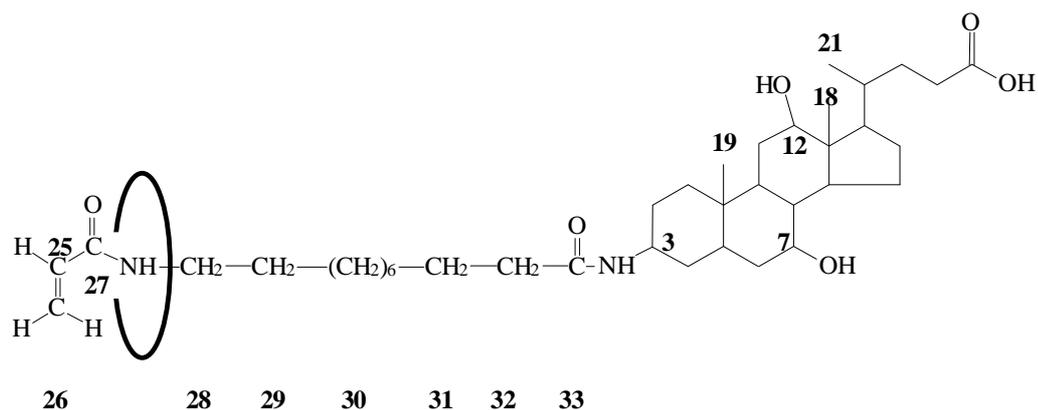
Signale der 3-Aminocholsäuresperrgruppe: 0,75 (s; 3H, **18**), 0,93 (s; 3H, **19**),

1,04 (d; 3H, **21**), 3,80 (m; 1H, **C7H**),

3,91 (m; 1H, **C3H**), 3,98 (s; 1H, **C12H**)

Cyclodextrinsignale: 3,24(s, C6-OCH₃), 3,53(s, C2-OCH₃),

4,72-4,97(m, C1-H, C3-OH, C3-H)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ (ppm) = 23,1-31,2 (**C29-C31**); 34,7 (**C32**);
 39,3 (**C28**); 125,1 (**C26**); 131,0 (**C25**); 166,8 (**C27**);
 176,0 (**C33**); 12,0 (**C18**); 16,9 (**C19**); 22,0 (**C21**);
 67,8 (**C3**); 70,6 (**C7**); 73,3 (**C12**); 176,3 (**C24**)

Cyclodextrinsignale: **C2-OCH₃** 58,0; **C6-OCH₃** 59,3; **C5** 70,5; **C6** 71,1;
C3 71,7; **C4** 83,1; **C2** 82,3 **C1** 100,9

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3425 (OH-Valenz), 3320 (NH-Valenz),
 2920, 2865 (CH-Valenz), 1715 (C=O-Valenz),
 1645 (amid I), 1610 (C=C), 1525 (amid II)

Cyclodextrinsignale $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3425 (O-H; stretching), 2930 (CH-Valenz), 1340
 (O-H, in-plane- bending), 1150 (C-O-C), 1080, 1040
 (O-CH₃; stretching), 970 (-CH₃, rocking)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{94}\text{H}_{162}\text{O}_{41}\text{N}_2$ (1977,27)	C	H	N
Gefunden	57,39%	8,41%	1,68%
Berechnet	57,13%	8,26%	1,42%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$)(wasserunlösliche Fraktion): δ (ppm) =

1,27-1,59 (m; 12H, **25**, **26**, **28**, **29**, **30**), 3,31 (q; 2H, **27**)

Signale der 3-Aminocholsäuresperrgruppe: 0,59 (s; 3H, **18**), 0,80 (s; 3H, **19**),

0,93 (d; 3H, **21**), 3,64 (m; H, **C7H**), 3,77 (m; H, **C3H**),

4,06 (m; 1H, **C12H**)

Cyclodextrinsignale: 3,25(s, C6-OCH₃), 3,52(s, C2-OCH₃),

4,76-4.98(m, C1-H, C3-OH, C3-H)

IR (KBr-Pressling)(wasserunlösliche Fraktion): ν (cm^{-1}) =

3420 (OH-Valenz), 3320 (NH-Valenz), 2930, 2865

(CH-Valenz), 1715 (C=O-Valenz), 1645 (amid I),

1610 (C=C), 1525 (amid II)

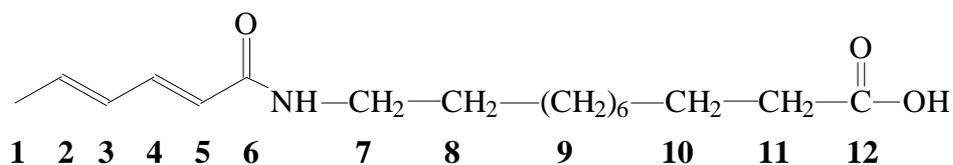
Cyclodextrinsignale $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3420 (O-H; stretching), 2930 (CH-Valenz), 1340

(O-H, in-plane- bending), 1150 (C-O-C), 1080, 1040

(O-CH₃; stretching), 970 (-CH₃, rocking)

Elementaranalyse:

Wasserunlösliche Fraktion	C	H	N
Gefunden	62,08%	9,13%	2,04%
Berechnet für 0,43 CD auf jeder Seitenkette	62,10%	8,91%	2,33%
Wasserlösliche Fraktion	C	H	N
Gefunden	57,17%	8,08%	1,59%
Berechnet Für 0,95 CD auf jeder Seitenkette	57,18%	8,27%	1,46%



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 18,6 (C1); 26,0- 30,9 (C8, C9, C10);

35,0 (C11); 39,6 (C7); 122,8 (C2); 131,1 (C3);

138,5 (C4); 141,9 (C5); 169,0 (C6); 177,7 (C12)

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3320 (NH-Valenz), 2910, 2840 (CH-Valenz),

1670 (C=O-Valenz), 1650, 1625, 1610 (C=C-Valenz),

1530-1520 (NH-Deform. Amid II),

weitere Banden: 1460, 1430, 1410, 1340, 1275, 1240

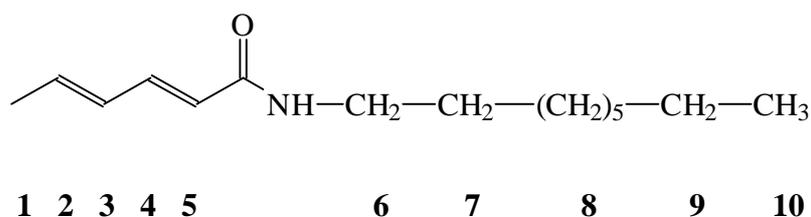
Elementaranalyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_3$ (295,42)	C	H	N
Gefunden	68,98%	9,97%	4,63%
Berechnet	69,12%	9,89%	4,74%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 295 (8) [M^+]

5.5.2 Sorbyl-1-aminononan (**25**)

1,56 g Sorbinsäure (14 mmol) und 1,42 g NEt_3 (14 mmol) wurden in THF gelöst und tropfenweise bei 0°C mit 1,52 g Chlorameisensäureethylester (14 mmol) versetzt und zwei Stunden bei RT gerührt. Dann wurden 2 g Nonylamin (14 mmol) zugesetzt und für weitere 24 Stunden bei RT gerührt. Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und die Lösung einrotiert. Der Rückstand wurde in wenig Methylenchlorid gelöst, mit Ether überschichtet und zur Kristallisation gebracht. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

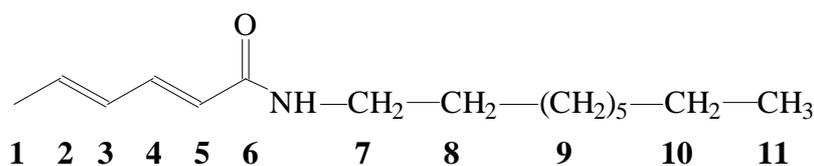


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0,90 (t, 3H, **10**), 1,29 (m, 12H, **8, 9**),

1,55 (t, 2H, **7**), 1,85 (d, 3H, **1**), 3,32 (q, 2H, **6**),

5,76 (m, 1H, **2**), 6,05-6,17 (m, 2H, **3, 4**)

7,16- 7,22 (m, 1H, **5**)



^{13}C NMR (100,6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 14,0 (C11); 18,4 (C1);

22,6- 31,8 (C8, C9, C10); 39,6 (C7);

121,8 (C2); 129,7 (C3); 137,3 (C4);

140,8 (C5); 166,3 (C6);

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3320 (NH-Valenz), 2900, 2840 (CH-Valenz),

1680 (C=O-Valenz), 1650, 1625, 1610 (C=C-Valenz),

1525 (NH-Deform. Amid II),

weitere Banden: 1460, 1430, 1410, 1340, 1275, 1240

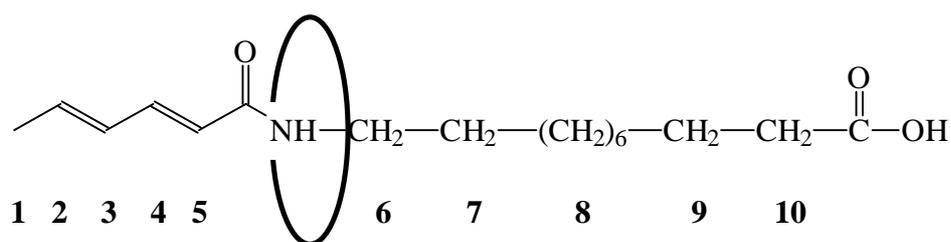
Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}$ (237,38)	C	H	N
Gefunden	75,72%	11,31%	5,63%
Berechnet	75,9%	11,46%	5,90%

Massenspektrometrie: MS (70 eV, EI): m/z (%) = 237 (12) [M^+]

5.5.3 Sorbyl-11-aminoundecansäure/Me₂-β-CD Komplex (**26**)

Eine äquimolare Menge Monomeres und Cyclodextrin in Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur drei Tage gerührt, das Lösemittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1,28 (m, 12H, **8**), 1,54 (t, 2H, **7,9**),

1,84 (d, 3H, **1**), 2,27 (t, 2H, **10**),

3,33 (q, 2H, **6**), 5,78 (m, 1H, **2**),

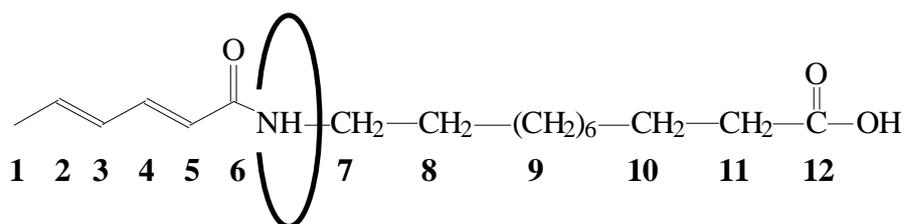
6,03-6,19 (m, 2H, **3, 4**), 7,19 (m, 1H, **5**)

Cyclodextrinsignale: 3,27 (dd., 7H, **C2-H**),

3,32 (s, 21H, **C6-OCH3**),

3,61 (s, 21H, **C2-OCH3**), 3,90 (m, 7H, **C3-H**),

4,79 (d, 7H, **C1-H**), 5,0 (m, 7H, **C3-OH**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 18,4 (C1); 24,4- 29,4 (C8, C9, C10);

33,6 (C11); 39,6 (C7); 125,8 (C2); 128,3 (C3);

128,6 (C4); 141,2 (C5); 156,1 (C6); 179,4 (C12)

Cyclodextrinsignale: C2-OCH₃ 58,0; C6-OCH₃ 59,6; C5 69,8; C6 70,7;

C3 72,7; C4 82,8; C2 81,7 C1 100,0;

IR (KBr-Pressling) ν (cm^{-1}) = 3340 (NH-Valenz), 2920-2860 (CH-Valenz),

1710 (C=O-Valenz), 1640, 1620, 1610 (C=C-Valenz),

1530 (NH-Deform. Amid II)

Cyclodextrinsignale: $\nu(\text{cm}^{-1})$ = 3420 (O-H; stretching) 1330 (O-H, in-plane-bending),

1155 (C-O-C), 1080 (O-CH₃; stretching),

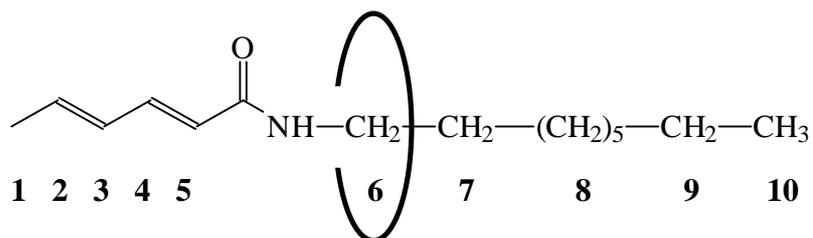
970 (-CH₃, rocking)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{73}\text{H}_{129}\text{NO}_{38}$ (1626,78)	C	H	N
Gefunden	53,96%	8,04%	1,06%
Berechnet	53,83%	7,98%	0,86%

5.5.4 Sorbyl-1-aminononan/Me₂-β-CD Komplex (27)

Eine äquimolare Menge Monomeres und Cyclodextrin in Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur drei Tage gerührt, das Lösemittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0,88 (t, 3H, **10**), 1,31 (m, 12H, **8, 9**),

1,53 (t, 2H, **7**), 1,83 (d, 3H, **1**), 3,33 (q, 2H, **6**),

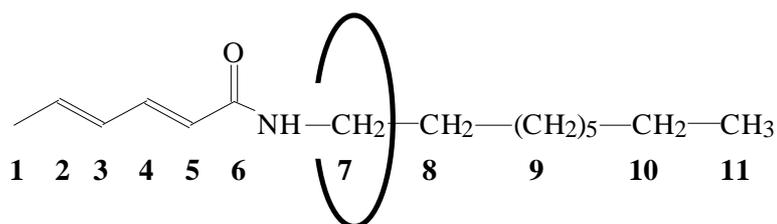
5,86-5,90 (m, 1H, **2**), 6,07-6,18 (m, 2H, **3, 4**),

7,07-7,25 (m, 1H, **5**)

Cyclodextrinsignale: 3,23 (dd, 7H, **C2-H**), 3,32 (s, 21H, **C6-OCH3**)

3,62 (s, 21H, **C2-OCH3**), 3,90 (m, 7H, **C3-H**)

4,80 (d, 7H, **C1-H**), 5,01 (m, 7H, **C3-OH**)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ (ppm) = 14,4 (**C11**); 18,6 (**C1**);

23,7- 32,4 (**C8, C9, C10**); 40,5 (**C7**); 122,9 (**C2**);

129,9 (**C3**); 138,5 (**C4**); 141,9 (**C5**); 169,1 (**C6**);

Cyclodextrinsignale: **C2-OCH₃** 59,3; **C6-OCH₃** 60,5; **C5** 71,9; **C6** 72,3;

C3 74,5; **C4** 84,5; **C2** 83,6 **C1** 102,1

IR (KBr-Pressling): ν (cm^{-1}) = 3320 (NH-Valenz), 2910-2840 (CH-Valenz),

1720 (C=O-Valenz), 1650, 1625, 1610 (C=C-Valenz),

1530-1520 (NH-Deform. Amid II)

Cyclodextrinsignale: ν (cm^{-1}) = 3420 (O-H; stretching) 1330 (O-H, in-plane-bending),

1155 (C-O-C), 1080 (O-CH₃; stretching),

970 (-CH₃, rocking)

Elementaranalyse:

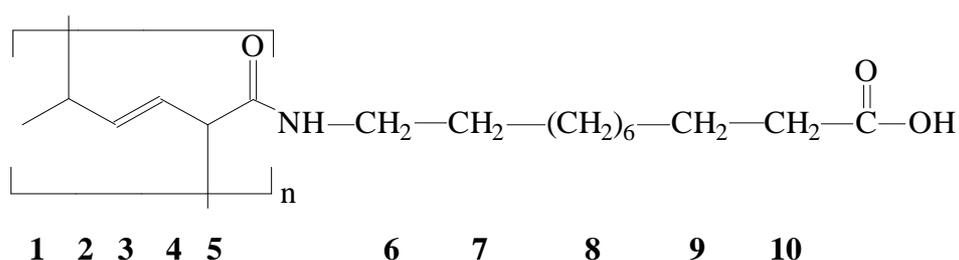
$\text{C}_{71}\text{H}_{129}\text{NO}_{36}$ (1568,74)	C	H	N
Gefunden	54,19%	8,04%	0,92%
Berechnet	54,29%	8,15%	0,89%

5.5.5 Polymerisationskinetiken

1 mmol Monomer wurden mit 10 mol% Initiator ($K_2S_2O_8/KHSO_3$ im Falle von H_2O als Lösungsmittel, AIBN im Fall von THF als Lösungsmittel) für 24 Stunden bei $60^\circ C$ polymerisiert.

5.5.5.1 Homopolymer aus **26** mit $K_2S_2O_8/KHSO_3$ in H_2O (**28**)

Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat wurde in Petrolether ausgefällt. Die erhaltenen Fraktionen wurden dann 1H -NMR-spektroskopisch analysiert.



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 1,02 (d, 3H, **1**), 1,27-1,56 (m, 16H, **7, 8, 9**),
 2,27 (t, 2H, **10**), 2,69 (m, 1H, **2**),
 3,27 (m, 1H, **5**), 3,33 (q, 2H, **6**), 4,89 (q, 1H, **4**),
 5,32 (q, 1H, **3**)

Viskosität:

Konzentration der Polymerlösung c [g/l]	1	3	4	5
reduzierte Viskosität h [10^{-3} l/g]	1,4	4,9	5,0	6,4

5.5.5.2 Homopolymer aus **26** mit AIBN in THF (**29**)

Das erhaltene Polymer wurde in PE ausgefällt und getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,01 (d, 3H, **1**), 1,26-1,56 (m, 16H, **7, 8, 9**),
 2,27 (t, 2H, **10**), 2,71 (m, 1H, **2**),
 3,27 (m, 1H, **5**), 3,33 (q, 2H, **6**), 4,88 (q, 1H, **4**),
 5,31 (q, 1H, **3**)

Viskosität:

Konzentration der Polymerlösung c [g/l]	1	2	3	4	5
reduzierte Viskosität h [10^{-3} l/g]	2,0	3,3	5,8	6,1	6,5

5.5.5.3 Polymerisation von **26** in der Schmelze (**30**)

1,63 g (1 mmol) **26** wurden mit 10 mol% AIBN vier Stunden auf 120°C erhitzt. Die Schmelze wurde in wenig THF aufgenommen, in Petrolether ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

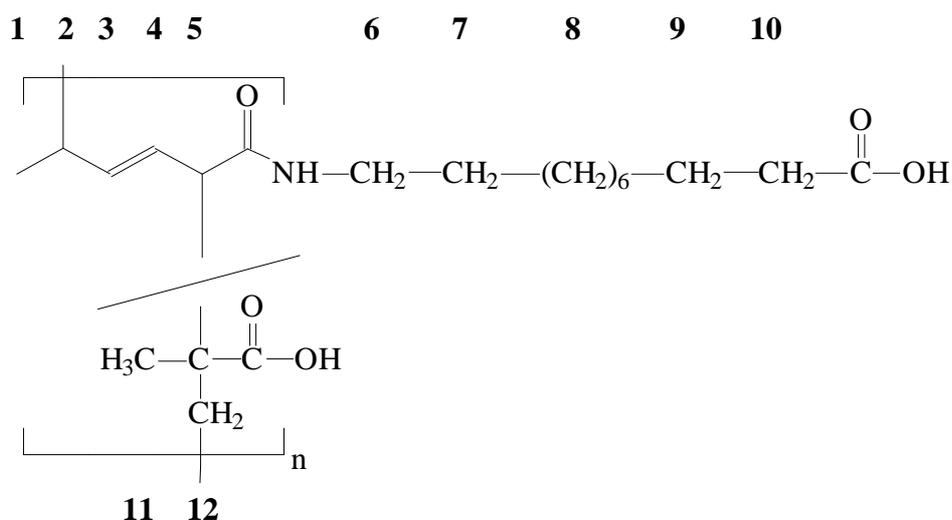
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,00 (d, 3H, **1**), 1,22-1,58 (m, 16H, **7, 8, 9**),
 2,24 (t, 2H, **10**), 2,65 (m, 1H, **2**),
 3,24 (m, 1H, **5**), 3,30 (q, 2H, **6**), 4,87 (q, 1H, **4**),
 5,29 (q, 1H, **3**)

Viskosität:

Konzentration der Polymerlösung c [g/l]	1	2	3	4	5
reduzierte Viskosität h [10^{-3} l/g]	23,1	21,7	21,6	22,0	22,1

5.5.5.4 Copolymer aus **26** und Methacrylsäure in THF (**31**)

Das Comonomer Methacrylsäure wurde im Verhältnis 5:1 zu **26** mit 10 mol% AIBN eingesetzt. Es wurde 24 Stunden bei 60°C polymerisiert. Das entstandene Polymer wurde in Petrolether ausgefällt.



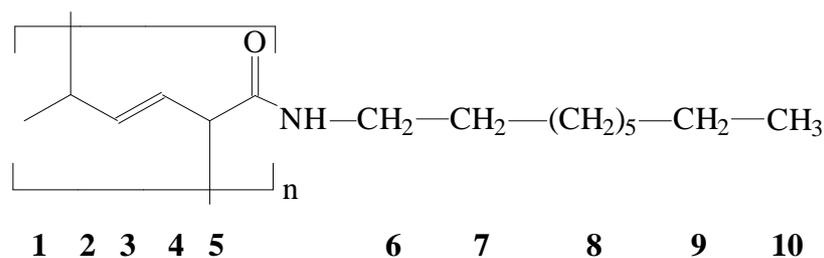
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,02 (d, 3H, **1**), 1,13 (s, 3H, **11**),
 1,23-1,56 (m, 18H, **7, 8, 9, 12**), 2,27 (t, 2H, **10**),
 2,69 (m, 1H, **2**), 3,27 (m, 1H, **5**),
 3,33 (q, 2H, **6**), 4,89 (q, 1H, **4**), 5,32 (q, 1H, **3**)

Viskosität:

Konzentration der Polymerlösung c [g/l]	1	2	3	4	5
reduzierte Viskosität h [10^{-3} l/g]	26,4	25,4	23,6	23,1	22,6

5.5.5.5 Homopolymer aus 27 mit $K_2S_2O_8/KHSO_3$ in H_2O (32)

Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat wurde in Petrolether ausgefällt. Die erhaltenen Fraktionen wurden dann 1H -NMR-spektroskopisch analysiert.



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0,89 (t, 3H, **10**), 1,02 (d, 3H, **1**),
 1,25-1,53 (m, 16H, **7, 8, 9**), 2,24 (t, 2H, **10**),
 2,67 (m, 1H, **2**), 3,26 (m, 1H, **5**),
 3,31 (q, 2H, **6**), 4,86 (q, 1H, **4**), 5,30 (q, 1H, **3**)

Viskosität: red. Viskosität $h = 4,4$ l/mg bei $c = 3$ g/l

5.5.5.6 Homopolymer aus 27 mit AIBN in THF (33)

Das erhaltene Polymer wurde in Petrolether ausgefällt und getrocknet.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 0,90 (t, 3H, **10**), 1,00 (d, 3H, **1**),
 1,26-1,55 (m, 16H, **7, 8, 9**), 2,25 (t, 2H, **10**),
 2,69 (m, 1H, **2**), 3,27 (m, 1H, **5**),
 3,33 (q, 2H, **6**), 4,89 (q, 1H, **4**), 5,31 (q, 1H, **3**)

Viskosität: red. Viskosität $h = 5,9$ l/mg bei $c = 3$ g/l

6 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Å	Angström (10^{-10} m)
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
AIBN	Azo-di-isobuttersäurenitril
aromat.	aromatisch
ber.	berechnet
Bsp.	Beispiel
ca.	circa
CD	Cyclodextrin
d	Tag(e)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCI	direct chemical ionization
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
EDC	N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimid-hydrochlorid
evtl.	eventuell
FAB	fast atom bombardment
GPC	Gelpermeationschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
IR	Infrarotspektroskopie
KBr	Kaliumbromid
Me ₂ -CD bzw. Dimethyl-β-cyclodextrin	Heptakis (2,6 di-O-methyl)- β-cyclodextrin
min.	Minute(n)
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
olefin.	olefinisch

RT	Raumtemperatur
s.	siehe
S.	Seite
Schmp.	Schmelzpunkt
SEC	Size exclusion chromatography
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
u.	und
usw.	und so weiter
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

Bei der NMR-Spektroskopie:

s	Singulett
d	Duplett
t	Triplett
q	quartett
m	Multiplett
ps	Pseudosingulett

7 LITERATURVERZEICHNIS

-
- ¹ G. Schill, H. Zollenkopf, *Nachr.Chem. Techn.* **79**, 149 (1967)
- ² R. Isnin, A. E. Kaifer, *J. Am Chem. Soc.* **113**, 8188 (1991)
- ³ R. Isnin, C. Salam, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **56**, 35 (1991)
- ⁴ G. Agam, D. Graiver, A. Zilkha, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5206 (1976)
- ⁵ H. W. Gibson, C. Wu, X. Y. Shen, M. C. Bheda, A. Passad, H. Marand, E. Marand, D. Keith, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **33** (1), 235 (1992)
- ⁶ H. Marand, A. Prasad, E. Marand, X. Y. Shen, H. W. Gibson, *Prepr. 2nd Polym. Pacific Conf., Otsu, Japan*, 839 (1992)
- ⁷ H. W. Gibson, M. Bheda, P. Engen, Y. X. Shen, J. Sze, C. Wu, S. Joardar, T. C. Ward, P. R. Lecavalier, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **42/43**, 395 (1991)
- ⁸ J. Y. Sze, H. W. Gibson, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **33** (2), 331 (1992)
- ⁹ H. W. Gibson, P. T. Engen, S.-H. Lee, S. Liu, H. Marand, M. C. Bheda, *Polym. Prepr. (Am.Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **34** (1), 64 (1993)
- ¹⁰ H. W. Gibson, P. T. Engen, P. R. Lecavalier, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29** (1), 248 (1988) .
- ¹¹ A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **356**, 325 (1992)
- ¹² A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **364**, 316 (1993)
- ¹³ A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules* **26**, 5698 (1993)
- ¹⁴ M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 471 (1991)
- ¹⁵ O. Noll, Chemoenzymatische Synthese von kammartigen Polyrotaxanen, Staatsexamensarbeit (1995)
- ¹⁶ M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **107**, 342 (1995)

-
- ¹⁷ B. Rodewald, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 817 (1997)
- ¹⁸ M. Born, Synthese und Charakterisierung von Cyclodextrinhaltigen Semirotaxanen, Seitenketten- Polyrotaxanen und Tandemrotaxanen, Diss., (1995)
- ¹⁹ P.C. Monor, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3630 (1974)
- ²⁰ K. K. Chacko, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1708 (1981), *J. Am*
- ²¹ H.W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **12**, 471 (1994)
- ²² A. Viliers, *C. R. Acad. Sci.* **112**, 536 (1891)
- ²³ Schardinger, *Klin. Wochenschr.* **17**, 207 (1904)
- ²⁴ New trends in Cyclodextrins and Derivates, Edition de Sante, Paris (1991)
- ²⁵ Comprehensive Supramolecular Chemistry, Volume 3, Pergamon, Elsevier Science Ltd., The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, (1996)
- ²⁶ F. Cramer, F. M. Henglein, *Chem. Ber.* **90**, 2561 (1957)
- ²⁷ A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 645 (1984)
- ²⁸ J. L. Lach, J. Cohen, *J. Pharm. Sci.* **52**, 132 (1963)
- ²⁹ R.J. Bergeron, M.A. Channing, G.J. Gibeily, D.M. Pillor, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5146 (1977)
- ³⁰ G. Nemethy, H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **36**, 3401 (1962)
- ³¹ F. Cramer, W. Saenger, H.Ch. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 14 (1967)
- ³² M. Komiyama, M.L. Bender, *J. Chem. Phys.* **100**, 2259 (1978)
- ³³ P. Chiese, V. Servadio, EP-B 0153998, (1984)
- ³⁴ J. Szejtli, „Cyclodextrin Technology“, Topics in inclusion science, Kluwer, Dordrecht (1988)
- ³⁵ R. Breslow, M. Hammond, M. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 421 (1980)

-
- ³⁶ J. Szejtli, Cyclodextrins and their inclusion complexes, Akade'miai Kiado', Budapest (1982)
- ³⁷ D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 356 (1949)
- ³⁸ R. Riesen, G. Widmann, *Thermoanalyse*, Hüthig Verlag, Heidelberg (1984)
- ³⁹ J. Storsberg, Dipl. Arbeit, Mainz, (1998)
- ⁴⁰ Comprehensive Supramolecular Chemistry, Volume 3, Pergamon, Elsevier Science Ltd., The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, (1996)
- ⁴¹ Hyper ChemTM 3.0, Molecular Modelling System, Molekülmodell generiert und geometrieoptimiert mit Kraftfeldmethode MM⁺
- ⁴² Produktdatenblatt von 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin der Firma Teijin
- ⁴³ J. Ulbricht, Grundlagen der Synthese von Polymeren, 2. überarb. Aufl., Hüthig&Wepf Verlag, Basel (1992)
- ⁴⁴ B. Vollmert, Grundriss der Makromolekularen Chemie, Band I-II, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, (1980)
- ⁴⁵ J. Kirby, *Angew. Chemie*, **108**, 770 (1996)
- ⁴⁶ Hyper ChemTM 3.0, Molecular Modelling System, Molekülmodell generiert und geometrieoptimiert mit Semiempirischer Methode AM1
- ⁴⁷ Cholsäure aus Gallen
- ⁴⁸ W. Kramer, G. West et al, *J. of Biol. Chem.*, Vol.267, **26**, 18598 (1992)
- ⁴⁹ M. Ahlheim, M.L. Hallensleben, H. Wurm, *Polymer Bulletin* **15**, 497 (1986)
- ⁵⁰ M. Ahlheim, M.L. Hallensleben, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **9**, 299 (1988)
- ⁵¹ M. Ahlheim, M.L. Hallensleben, *Macromol. Chem.* **193**, 779 (1992)
- ⁵² G.R: Brown, L.E. St.-Pierre, X.X. Zhu, *J.M.S.- Pure appl. Chem.*, **A29**, 711 (1992)
- ⁵³ J.K. Denike, X.X. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 459 (1994)
-

-
- ⁵⁴ X.X. Zhu, M. Moskova, J.K. Denike, *Polymer*, Vol. 37, **3**, 493 (1996)
- ⁵⁵ G.M. Whitesides, C.H. Wong, *Angew. Chem.* **97**, 617 (1985)
- ⁵⁶ Z. Wang, K. Hiltunen, Y.Y. Linko, *J.M.S. - Pure Appl. Chem*, **A33(5)**, 599 (1996)
- ⁵⁷ O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 53 (1997)
- ⁵⁸ K. Pavel, H. Ritter, *Macromol. Chem.*, 194, 3369 (1993)
- ⁵⁹ K. Pavel, H. Ritter, *Makromol. Chem.*, 192, 1941 (1991)
- ⁶⁰ D.N. Kirk, H.C. Toms, C. Douglas, K.A. White, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1990)
- ⁶¹ F. Kurzer, K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.* **67**, 107 (1967)
- ⁶² B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **90**, 556 (1978)
- ⁶³ O. Mitsunobu, M. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Japn.* **44**, 3427, (1971)
- ⁶⁴ O. Mitsunobu, *Synthesis* 1 (1981)
- ⁶⁵ Hyper ChemTM 3.0, Molecular Modelling System, Molekülmodell generiert und geometrieoptimiert mit Kraftfeldmethode MM⁺
- ⁶⁶ S. Schneider, U. Schramm, *Journal of Lipid Research*, Vol. 32, 1755 (1991)
- ⁶⁷ W. Kramer, S. Schneider, *Journal of Lipid Research*, Vol 30, 1281 (1989)
- ⁶⁸ Beyer, Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Hirzel Verlag, Stuttgart (1991)
- ⁶⁹ W. Srisiri, T.M. Sisson, D.F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11327 (1996)
- ⁷⁰ F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Synthese*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1995)
- ⁷¹ J. Ulbricht, *Grundlagen der Synthese von Polymeren*, 2. überarb. Aufl., Hüthig&Wepf Verlag Basel (1992)
- ⁷² Me₂-β-CD Produktinformation, Teijin Ltd. (1996)
- ⁷³ Rehse, H. Ritter, *Makromol. Chem.*, **189**, 529 (1988)
- ⁷⁴ D. Kirk, H. Toms, C. Douglas, K. White, *J. Chem. Perkin Trans. 2*, 1567 (1990)
-