

Kalorimetrische Untersuchung chiraler Erkennungsprozesse in einem molekular geprägten Polymer

R. Kirchner, J. Seidel, G. Wolf, G. Wulff

Inst. f. Physikalische Chemie, TU Bergakademie Freiberg

Inst. f. Organische und Makromol. Chemie, Univ. Düsseldorf

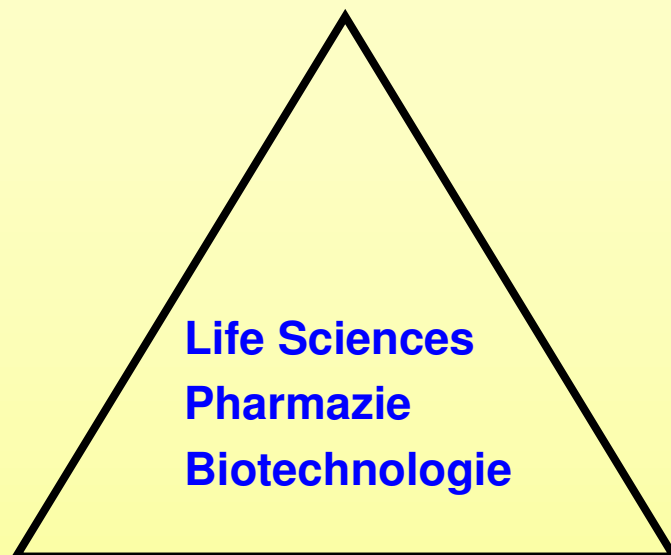
Überblick

- Einleitung und Zielstellung
- Kalorimetrische Methoden und Stoffsystem
 - Modellsubstanzen und Mechanismusvorstellung
 - Batchkalorimetrie – C80
 - Titrationskalorimetrie
- Ergebnisse und Diskussion
 - Batchmessungen, Quellung der Imprints
 - Titrationsmessungen, chirale Diskriminierung
 - Wechselwirkungsenergien und Mechanismus
- Zusammenfassung



Motivation

Chiralität



Forschung

- Strukturen
- **Thermodynamik**
- Kinetik
- Mechanismus

Anwendung

- Analyse
- Trennverfahren
- Asymmetrische Synth.
- **Molekulares Prägen**

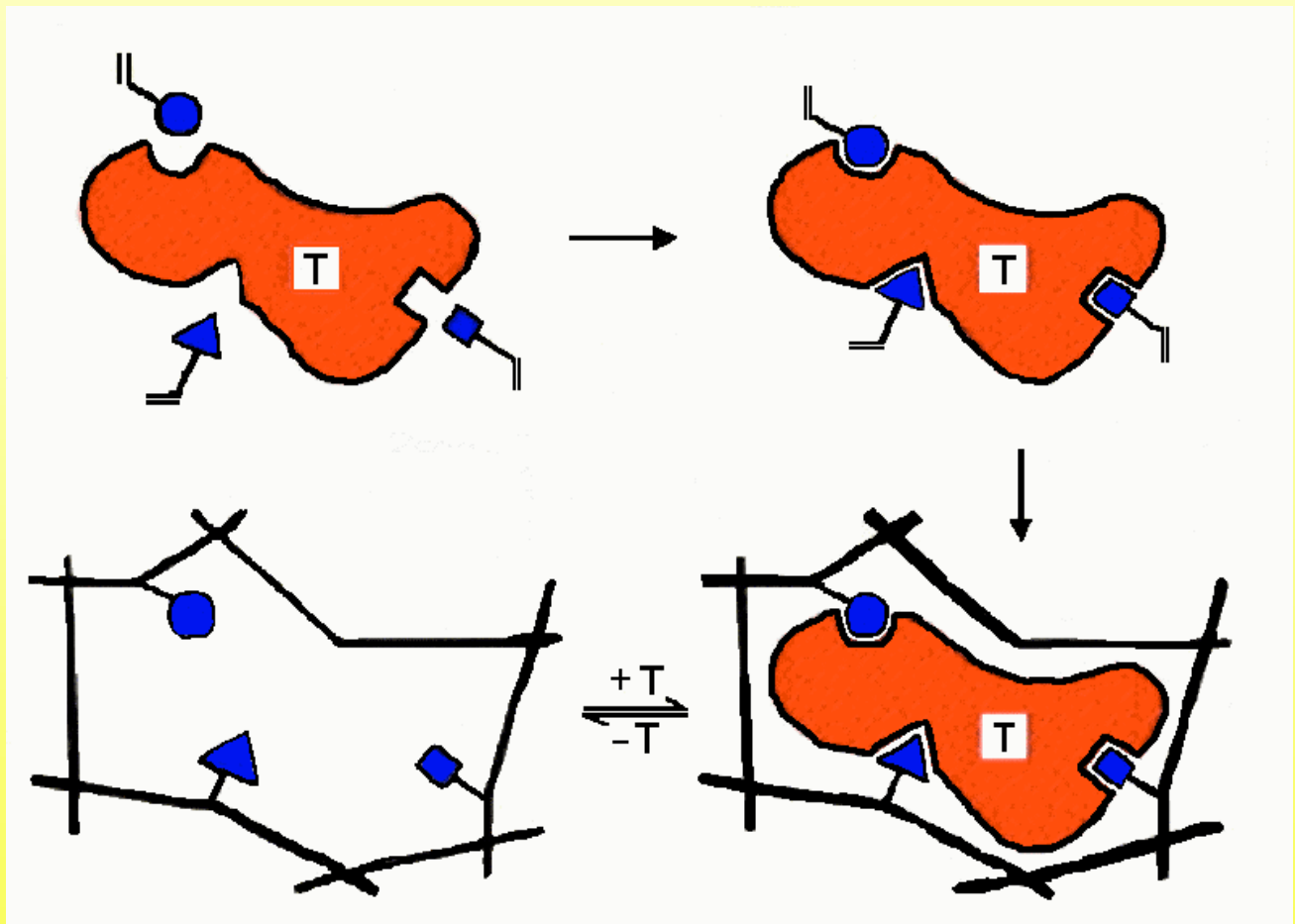


Kalorimetrische Messungen können wesentlich zum Verständnis der chiralen Erkennungsprozesse beitragen

Beispiel:

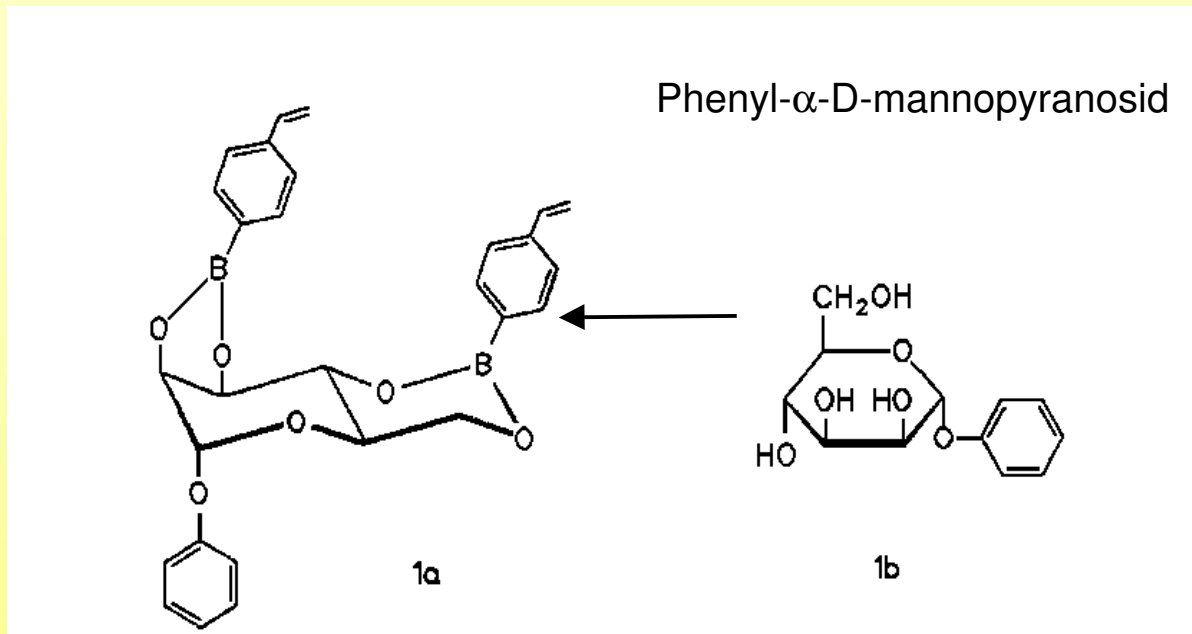
Sind gemessene Wechselwirkungsenergien zwischen geprägtem Polymer und enantiomeren Gastmolekülen mit Mechanismusvorschlägen kompatibel?

Prinzip der Herstellung spezifischer Hohlräume in einem vernetzten Polymer durch molekulares Prägen mit einem Matrizenmolekül (T)

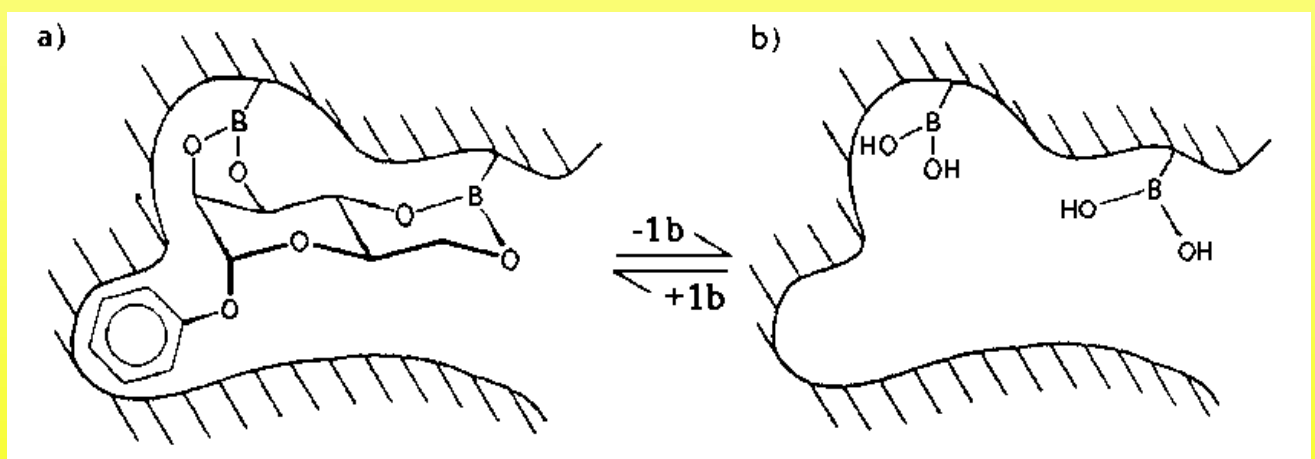


Monomer (1a) und Matrize (1b) des untersuchten Modellsystems

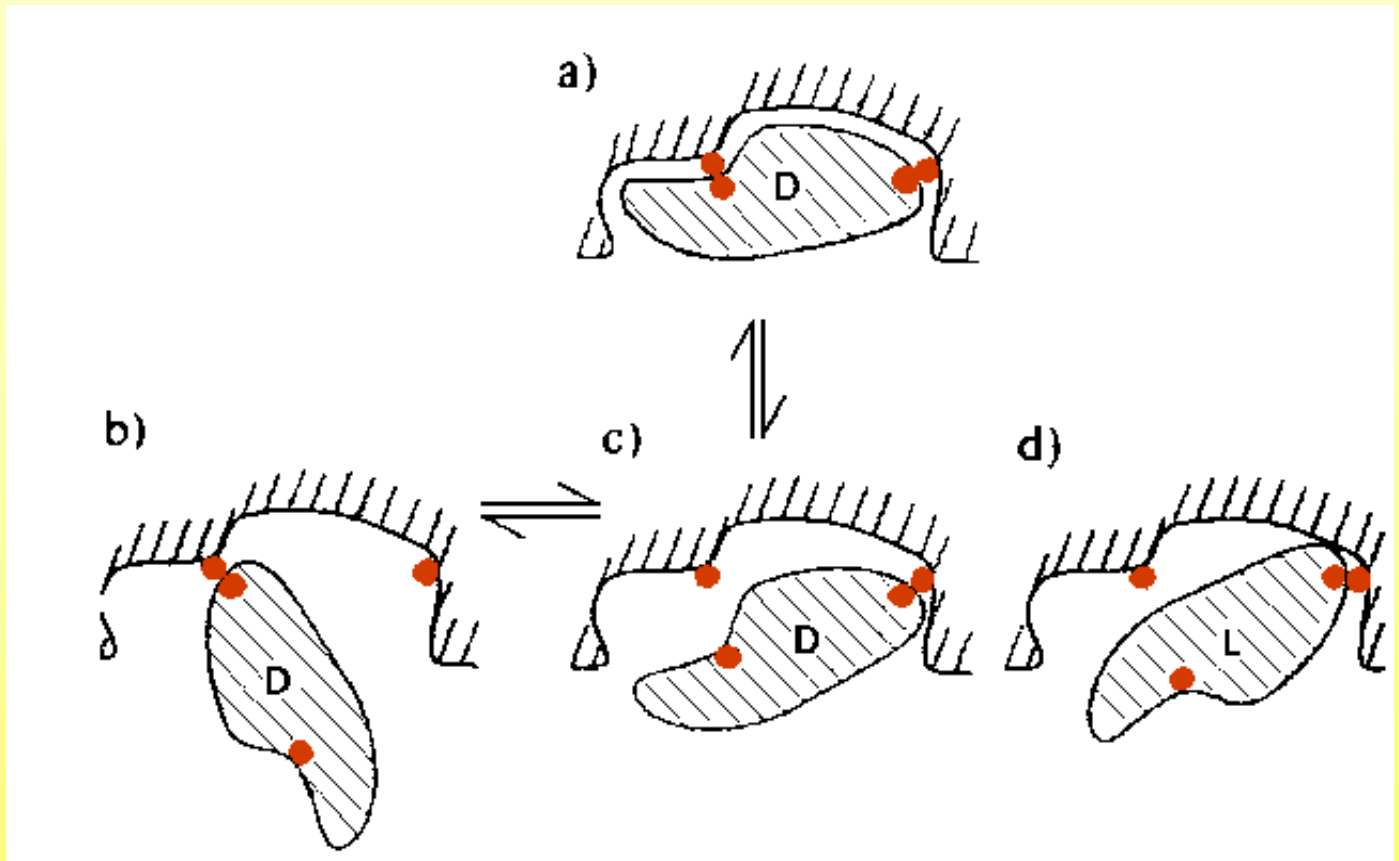
(Synthese und weitere Untersuchungen von Wulff et al.)



Geprägter Hohlraum mit und ohne Matrizenmolekül



Hypothetischer Mechanismus der chiralen Erkennung im Modellsystem nach Wulff



- Zweipunktwechselwirkung
- Einpunktwechselwirkung - nichtproduktiv
- Einpunktwechselwirkung - produktiv
- Einpunktwechselwirkung - "falsches" Enantiomer

Substanzen

Polymerproben:

Polymer A: geprägt mit 21 mg Matrize/ g Polymer
Matrize durch Hydrolyse entfernt

Polymer B: geprägt mit 21 mg Matrize/ g Polymer
Matrize nicht entfernt

Polymer C: ohne Matrize polymerisiert

Enantiomere:

Phenyl- α -D-mannopyranosid (Matrize)

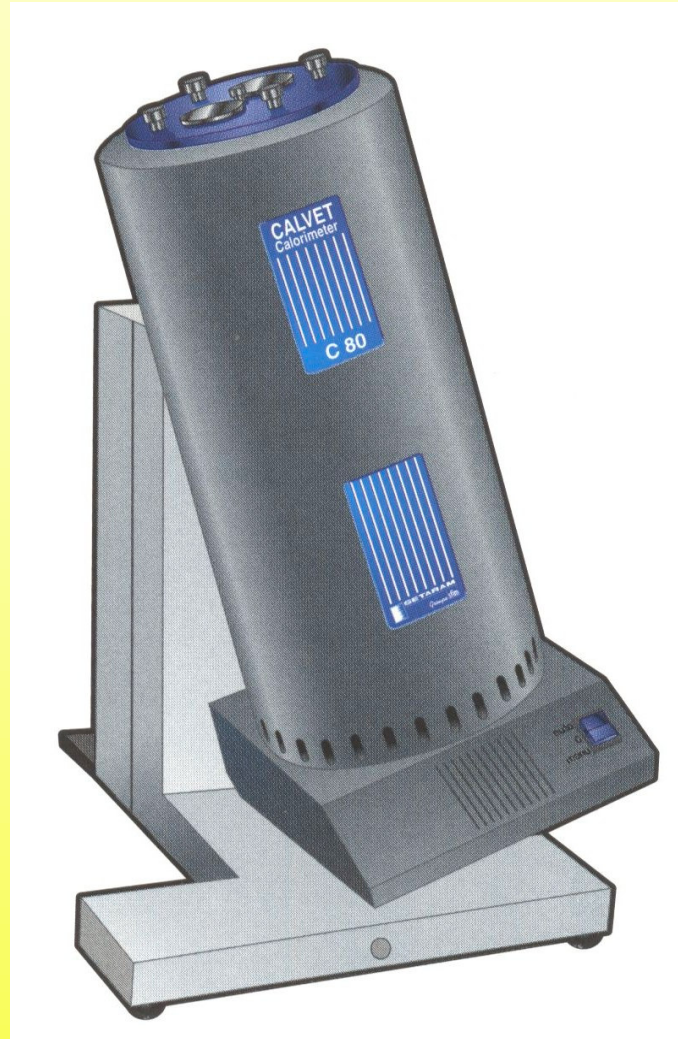
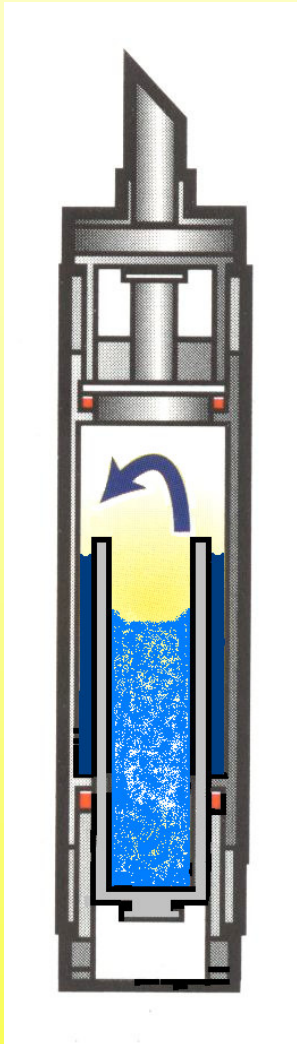
Phenyl- α -L-mannopyranosid

Lösungsmittel:

wasserfreies Acetonitril

Batch-Experimente

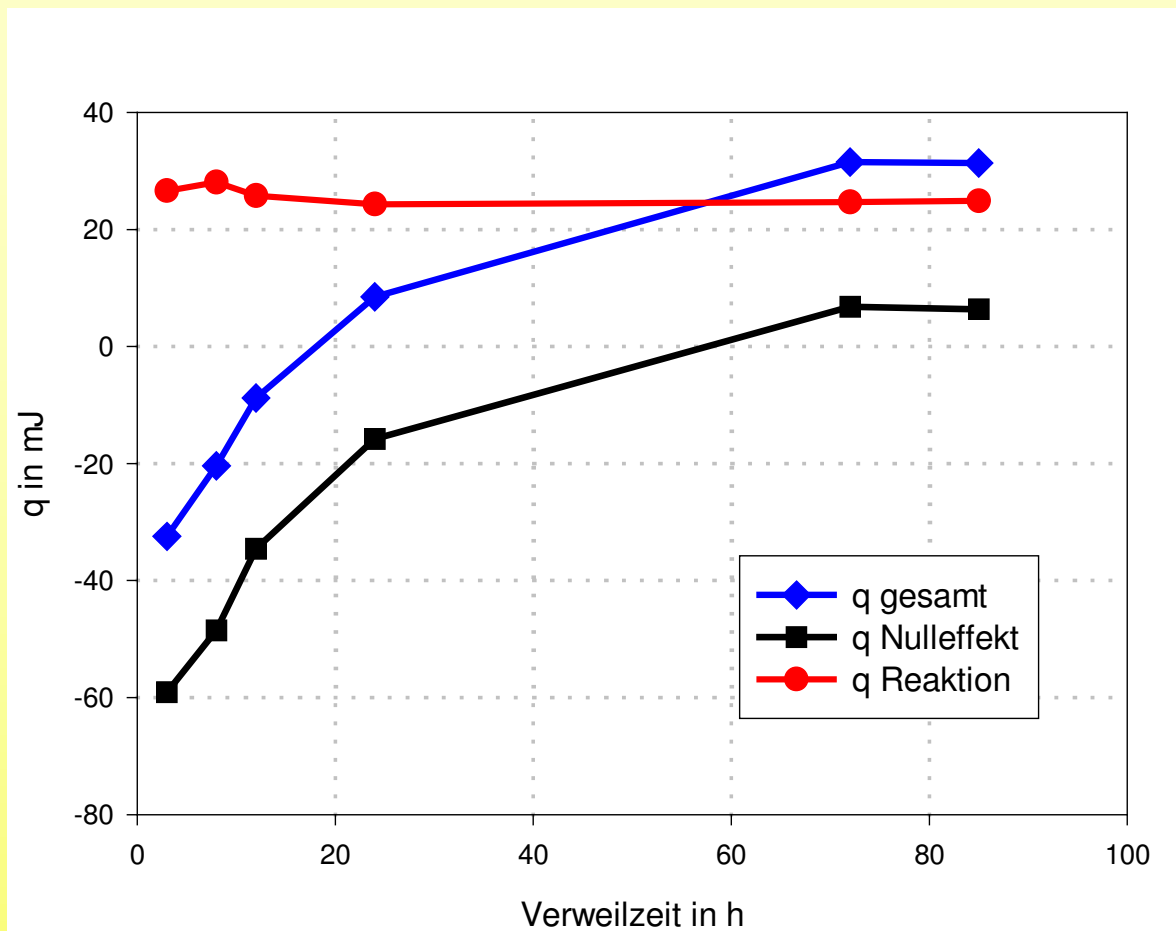
- Ziel:**
- Reproduzierbarkeit, Zeiteffekte (Quellung der Polymermatrix)
 - Anschluss an Messergebnisse aus der Literatur
 - Vergleich verschiedener Methoden



innere Kammer: 0.1g Polymer, 2ml Acetonitril

äußere Kammer: 0.25ml 0.0156 mol/l Matriz in Acetonitril

Abhängigkeit der gemessenen Reaktionswärmern von der Verweilzeit der Polymere im Kalorimeter C 80



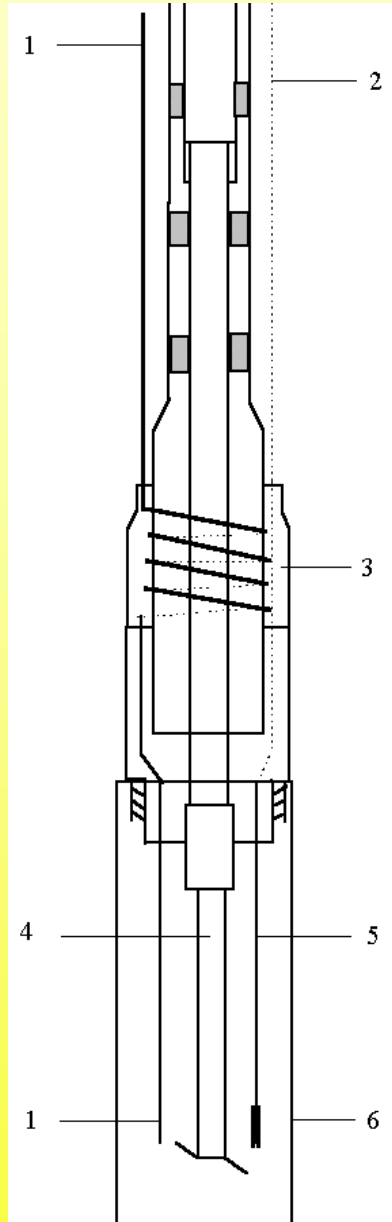
Reaktionsenthalpien bei 50 % der max. Beladung mit Matrizze

	Polymer A	Polymer B	Polymer C
$\Delta_R H$ in kJ/mol	6.7 ± 0.7	1.7 ± 0.5	≈ 0

Titrationsexperimente

- Ziel:**
- Beladungsabhängigkeit der Wechselwirkung
 - Unterschiede zwischen den Enantiomeren

Injektionskapillare



Stromzuführung Heizer

Wärmeaustauscher

Rührer

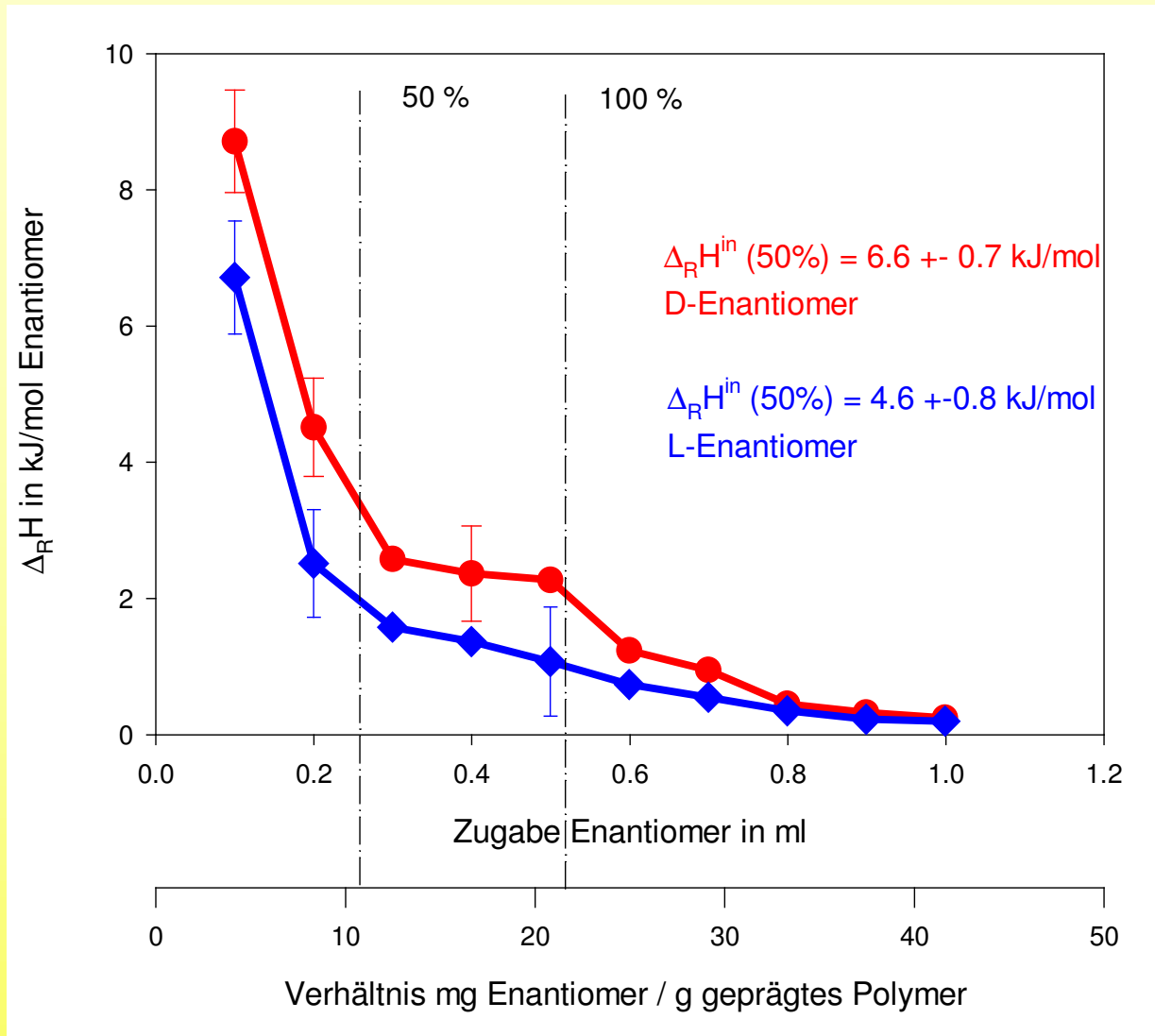
Kalibrierheizer

Messzelle

Messzelle: 0.1g Polymer in 2.5 ml Acetonitril

Zugabe: 0.0156 mol/l Enantiomer in Acetonitril

Differentielle Einschlussenthalpien von D- und L- Phenyl- α -mannopyranosid



$\Delta_R H$ nach Korrektur der Mischungsenthalpie von H_2O in Acetonitril

Enantiomer	$\Delta_R H$ in kJ/mol
Phenyl- α -D-mannopyranosid (T)	-24.4 ± 2.7
Phenyl- α -L-mannopyranosid	-14.5 ± 2.6

Zusammenfassung

- Kalorimetrie ist eine erfolgversprechende Methode zur Aufklärung chiraler Erkennungsprozesse in molekular geprägten Polymeren
- In Kalorimetern ohne effektive Rührung müssen stark zeitabhängige Quellungsvorgänge berücksichtigt werden
- Chirale Diskriminierung ist mit signifikant verschiedenen Wechselwirkungsenergien verbunden
- Größe und Differenz der Wechselwirkungsenergien bestätigen die Hypothese einer Zwei- bzw. Einpunktwechselwirkung
- Wechselwirkungsenergien sind stark von der Beladung abhängig, signifikante Unterschiede zwischen den Enantiomeren nur bis etwa 50% der max. Beladung, gute Übereinstimmung mit Untersuchungen zur Selektivität bei der Racemattrennung