

HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät



Themenstellerin: Prof. Dr. Christel M. Marian

Zweitgutachter: Prof. Dr. Constantin Czekelius

Masterarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science - Wirtschaftschemie

Konformationsanalyse von Polycatenan-Precursoren

Conformational Analysis of Polycatenane-Precursors

vorgelegt von

Gerd Schrörs

Matrikelnummer 1895243

Düsseldorf, den 21. Mai 2015

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich fachlich wie auch persönlich bei der Erstellung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt hierbei Frau Prof. Dr. Christel Marian. Ihre umfangreiche, individuelle Betreuung sowie ihre Denkanstöße und freundliche Unterstützung haben mir bei meinen Ausarbeitungen zum interessanten Thema der Catenane sehr weitergeholfen.

Mein ganz herzlicher Dank gilt Prof. Dr. Constantin Czekelius am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf für seine stetige Unterstützung, außergewöhnliche fachliche Hilfe und nicht zuletzt für die Übernahme des Coreferats dieser Masterarbeit.

Ein ganz herzlicher Dank geht an Herrn Dr. Oliver Weingart, der mir durch seine fachliche Unterstützung und durch seine Geduld bei der Beantwortung meiner Fragen stets eine große Hilfe war.

Ferner geht mein Dank an alle Mitglieder der Theoretischen Chemie und Computerchemie und des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf für die hervorragende und persönliche Arbeitsatmosphäre.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Zentrums für Informations- und Medientechnologie bedanken. Ohne die mir zur Verfügung gestellten Rechenkapazitäten wären die aufwändigen Rechnungen in dieser Form nicht möglich gewesen.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die stetige Motivation und Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Stand der Forschung	1
1.2	Ziel der Arbeit	4
2	Theoretische Grundlagen und Methoden.....	6
2.1	Dichtefunktionaltheorie	6
2.2	Kraftfeldmethoden	9
2.3	Software	11
2.4	Angaben zur Rechnungsdurchführung	11
3	Ergebnisse und Diskussion.....	14
3.1	Prinzip der Catenandarstellung	14
3.2	Theoretische Berechnungen.....	22
3.2.1	Vorbereitende Rechnungen	22
3.2.1	Ausrichtung der Monomere im Polymer	28
3.2.1	Tetramere – relative Energien und Geometrien	33
3.2.1	IR-Spektren.....	42
4	Fazit und Ausblick	45
5	Anhang	I
5.1	Geometrie-Daten	I
5.2	Energie-Daten	IV
6	Literaturverzeichnis.....	V

Verzeichnis der Abbildungen

<i>Abb. 1 Enantiomerenpaar von [2]-Catenanen.</i>	2
<i>Abb. 2 Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Catenan-DNS.</i>	3
<i>Abb. 3 Erstes Ablaufschema der Polycatenansynthese.</i>	14
<i>Abb. 4 Nebenreaktionen bei der Catenansynthese.</i>	15
<i>Abb. 5 Zweites Ablaufschema der Polycatenansynthese.</i>	16
<i>Abb. 6 Zusätzliche Nebenreaktion bei der Catenansynthese gemäß Abb. 5.</i>	17
<i>Abb. 7 Catenansynthese – erster Teil.</i>	18
<i>Abb. 8 Catenansynthese – zweiter Teil.</i>	20
<i>Abb. 9 Catenan aus der Hydrolyse von Verbindung 6.</i>	21
<i>Abb. 10 Catenan vor der Hydrolyse der Amidbindungen.</i>	21
<i>Abb. 11 Helikales Nebenprodukt nach der Hydrolyse der Amidbindungen.</i>	21
<i>Abb. 12 Nebenprodukt der separierten Zyklen vor der Hydrolyse der Amidbindungen.</i>	21
<i>Abb. 13 Dibenzonorbonadien: Vergleich der Bindungslängen in Turbomole</i>	22
<i>Abb. 14 Dibenzonorbonadien: Vergleich der Bindungslängen nach Größe der Abweichungen.</i>	23
<i>Abb. 15 Dibenzonorbonadien: Vergleich der Bindungswinkel in Turbomole und dem Röntgenbeugungs-Experiment.</i>	23
<i>Abb. 16 Dibenzonorbonadien: Vergleich der Bindungswinkel nach Größe der Abweichungen.</i>	24
<i>Abb. 17 Dimer ohne Alkylspacer in der erwünschten Konformation: Vergleich der Bindungslängen in Turbomole und dem Röntgenbeugungs-Experiment.</i>	25
<i>Abb. 18 Dimer ohne Alkylspacer in der erwünschten Konformation: Vergleich der Bindungswinkel in Turbomole und dem Röntgenbeugungs-Experiment.</i>	26
<i>Abb. 19 Dimer ohne Alkylspacer in der erwünschten Konformation: Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel in Turbomole nach Basissätzen.</i>	27
<i>Abb. 20 Dimere als Modell für das Polyamid.</i>	28
<i>Abb. 21 Relative Energien der unerwünschten Dimere bezüglich der erwünschten - Turbomole.</i>	29
<i>Abb. 22 Relative Energien der unerwünschten Dimere bezüglich der erwünschten – Spartan.</i>	31
<i>Abb. 23 Relative Energien der unerwünschten Dimere bezüglich der erwünschten – Nachoptimierung der Geometrien aus Abb. 21 mit Spartan (MMFF94).</i>	32
<i>Abb. 24 Relative Energien C0.</i>	34
<i>Abb. 25 Relative Energien C1.</i>	35
<i>Abb. 26 Relative Energien C2.</i>	36
<i>Abb. 27 Relative Energien C11.</i>	37
<i>Abb. 28 Relative Energien C22.</i>	38
<i>Abb. 29 Abstand der Azid- und Alkinfunktionalitäten vor deren Verknüpfung im Rahmen der zweiten Klickreaktion.</i>	40
<i>Abb. 30 IR-Spektren der doppelt verknüpften Strukturen für C22.</i>	43

Verzeichnis der Tabellen

<i>Tab. 1 Zuordnung der Schwingungen der IR-Spektren.</i>	42
<i>Tab. 2 Dibenzonorbornadien – Bindungslängen und -winkel aus Turbomole.</i>	I
<i>Tab. 3 Dimer in der gewünschten Konformation – Bindungslängen aus Turbomole</i>	II
<i>Tab. 4 Dimer in der gewünschten Konformation – Bindungswinkel aus Turbomole</i>	III
<i>Tab. 5 Einfluss des Wechsels von Gaussian zu Turbomole auf die absoluten Energien.</i>	IV
<i>Tab. 6 Einfluss des Wechsels von Gaussian zu Turbomole auf die relativen Energien.</i>	IV

Verzeichnis der Abkürzungen

B-3LYP	Funktional
B88	Funktional
B-LYP	Funktional
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DNS	Desoxyribonucleinsäure
HF	Hartree Fock
IR	Infrarot
LSD	Local Spin Density
LYP	Funktional
MMFF94	Merck Molecular Force Field
MRCI	Multireference Configuration Interaction
Nbd	Norbornadien
SVP	Basissatz
6-31G*	Basissatz
6-31G**	Basissatz

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer neuartigen Methode zur Darstellung linearer Polycatenane. In diesem Zusammenhang wird eine geeignete Grundstruktur in mehreren Modifikationen vorgeschlagen. Anhand theoretischer Berechnungen zu den geometrischen Strukturen und relativen Energien der Konformere wird eine Hierarchisierung dieser Zielmoleküle vorgenommen, um eine Empfehlung für eine spätere Laborsynthese aussprechen zu können. Vielversprechende Strukturen werden anhand berechneter IR-Spektren charakterisiert.

Abstract

This thesis outlines a novel method for the synthesis of linear polycatenanes. To this end, an appropriate basic structure is established in several modifications. Theoretical computations of these molecular structures are carried out including geometrical structures and relative energies of the conformers. Based on these considerations, a promising target molecule is recommended for lab synthesis and characterized applying theoretical IR-spectroscopy methods.

1 Einleitung

1.1 Stand der Forschung

In den vergangenen Jahrzehnten haben synthetische Materialien nicht nur im alltäglichen Leben, sondern auch in Spezialanwendungen weitreichende Verbreitung gefunden. Die spezifischen Eigenschaften von Polymeren sind durch deren chemische Zusammensetzung und ihren jeweiligen räumlichen Aufbau bestimmt. Hierzu zählen die Konformation sowie die Wechselwirkung der Moleküle untereinander. In diesem Zusammenhang stellt die Einführung rein mechanisch verbundener Einzelstrukturen, wie sie im Rahmen dieser Masterarbeit vorgestellt werden, eine interessante Form der Einflussnahme auf die Architektur der Polymere dar.

Der Aufbau polymerer Strukturen zu Makromolekülen erfolgt in der Regel über eine kovalente Bindung der einzelnen Monomere untereinander. Eine andere Form der Verknüpfung erfolgt bei den sog. Catenanen (lat. Kette, Fessel [1]). Hierbei sind die Untereinheiten mechanisch verknüpft und chemisch voneinander unabhängig. Sie können nur unter Bindungsbruch in ihre Einzelkomponenten getrennt werden, obwohl zwischen ihnen keine chemische Bindung vorliegt. Zusammen bilden diese ein einziges Molekül [2]. Man kann eine homologe Reihe von Catenanen definieren, beginnend mit dem [2]-Catenan, wobei die Zahl in Klammern der Anzahl der verbundenen Cyclen entspricht [3]. Hierbei handelt es sich um das einfachste Catenan, welches aus zwei cyclischen Strukturen zusammengesetzt ist, analog zu zwei ineinander verschränkten Kettengliedern [2] [4].

Catenane an sich sind keine chiralen Moleküle. Erst durch Hinzufügen einer Richtung der Windung, die hier durch gerichtete Pfeile symbolisiert wird, lassen sich topologische Enantiomere konstruieren. Ein solches Enantiomerenpaar aus gerichteten Ringen ist in Abb. 1 gezeigt [5].

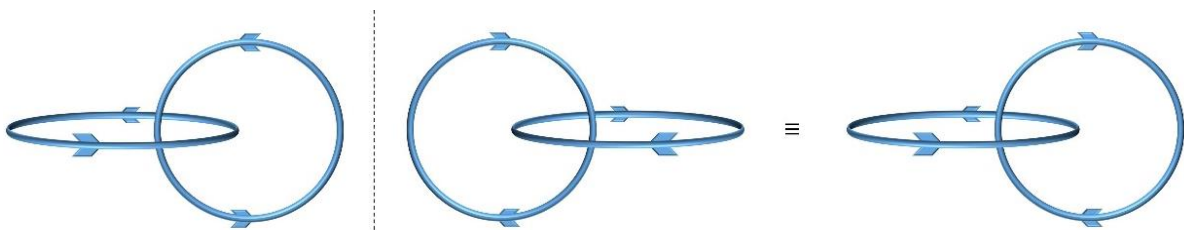


Abb. 1 Enantiomerenpaar von [2]-Catenanen (links und Mitte) sowie rotierte Ansicht des mittleren Catenans (ganz rechts) (eigene Abbildung nach Quelle [5]).

Natürlich kommen [2]-Catenan-Verbindungen in mitochondrialer Desoxyribonukleinsäure (DNS) von HeLa-Zellen (menschliche Epithelzellen eines Gebärmutterhals-Karzinoms) sowie von leukämischen Leukozyten vor. Die einzelnen Makrocyclen haben hierbei einen Umfang von 5 μ und konnten elektronenmikroskopisch (siehe Abb. 2) sowie über ihr spezifisches Denaturierungsverhalten und die Veränderung ihrer Dichte im Vergleich zur offenkettigen DNS nachgewiesen werden [2].

Weitere natürliche Catenane kommen in cyclischer mitochondrialer DNS in unbefruchteten Seeigelleiern und viral modifizierten Mäusezellen vor [6] [7].

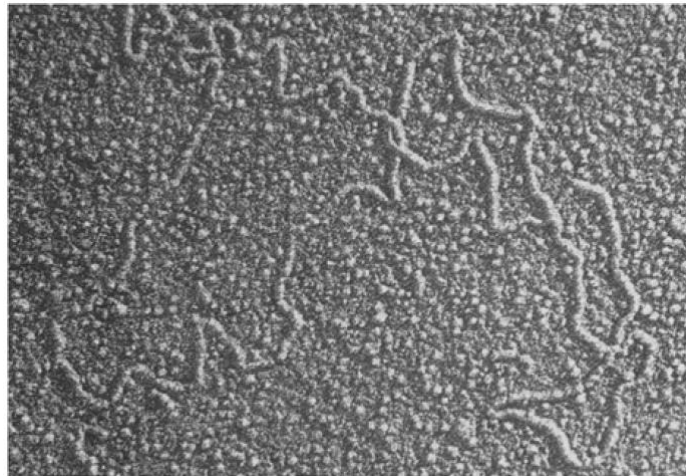


Abb. 2 Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Catenan-DNS [6].

Die Verschränkung der Kettenglieder führt im Vergleich zu konventionellen Bindungsformen zu einer Erhöhung der Anzahl der Freiheitsgrade und zu einer Drehbarkeit der Einzelkomponenten des Catenans gegeneinander. Aufgrund dieser Eigenschaften ergeben sich interessante Charakteristika für Catenane [8]. So weisen Niu und Gibson sowie Wu darauf hin, dass Catenane im Vergleich zu Polymeren mit ähnlichen vielen Monomereinheiten veränderte mechanische Eigenschaften und eine im Vergleich zu konventionellen Polymeren unterschiedliche Konformation, Rheologie und Dynamik aufweisen [8] [9].

Ferner sind Auswirkungen auf die thermische wie auch elektrische Kapazität und Leitfähigkeit denkbar. Folglich wären auf breiter Ebene zugängliche Catenane unter anderem für Anwendungsbereiche in der Wärmespeicherung, Thermoelektrizität und Elektronik von Interesse.

Um die makroskopischen Eigenschaften von Catenanen besser analysieren zu können, wären Oligomere oder Polycatenane sehr zuträglich. Allerdings sind bis heute maximal lineare [5]-Catenane zugänglich [10].

Für die Synthese von linearen [n]-Catenanen, die nur aus mechanisch verbundenen zyklischen Komponenten bestehen, wurden bisher verschiedene Ansätze vorgeschlagen. 1960 wurde erstmals über einen statistischen Ansatz zur Synthese eines Catenans berichtet [11]. Hierbei liegen lineare Verbindungen mit funktionellen Endgruppen, die einen Ringschluss zulassen, und zyklische Moleküle gemeinsam vor. Befindet sich während der Ringschluss-Reaktion ein Zyklus "aufgefädelt" auf dem

linearen Molekül, so kommt es zur Bildung eines Catenans. Eine solche intraanulare Position ist jedoch unwahrscheinlich, sodass die Ausbeuten unter 1% liegen.

Eine Weiterentwicklung dieses Ansatzes ist die Einführung einer Hilfsbindungen zwischen dem zyklischen und dem linearen Edukt zur Verbesserung der Ausbeuten. Wasserstoffbrückenbindungen können zu diesem Zweck verwendet werden [12] [13] [14].

Unter anderem Stoddart verwendet hierzu π/π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen [15]. 1958 konnten Zyklodextrine auf Dithiole aufgefädelt werden, indem hydrophobe und hydrophile Wechselwirkungen genutzt wurden [16].

Auch kovalente Hilfsbindungen werden verwendet, beispielsweise Acetale [2] [17] und Carbonate [18].

Die Nutzung von Übergangsmetallkomplexen als Template für die Catenansynthese wurde durch Sauvage etabliert [5]. Hierbei werden die Substratmoleküle im Ligandenfeld des Ions so ausgerichtet, dass beim Ringschluss eine Verschlingung zum Catenan induziert wird. Beispielsweise werden zwei 2,9-Bis(p-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin-Liganden so komplexiert, dass bei der anschließenden Zyklisierung zwei sich durchdringende Ringe entstehen. Nach der Dekomplexierung mit KCN wird das Catenan freigegeben [5]. Besonders herauszustellen sind hierbei die Arbeiten von Shaffer und Tsay [19]. Ähnlich zum Verfahren in der vorliegenden Arbeit wird zunächst ein Polymer gebildet. In nachfolgenden Schritten erfolgen der Ringschluss und abschließend die Freigabe des Catenans. Bei Shaffer und Tsay kommt jedoch ein Metallion für die Präorganisation zum Einsatz, worauf im vorliegenden Verfahren verzichtet werden kann.

1.2 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit möchte einen Beitrag leisten, höhergradige Catenane zugänglich zu machen, indem ein neuartiges Verfahren zur Bildung einer solchen Catenanstruktur vorgeschlagen wird. Der hier vorgeschlagene Ansatz zum Aufbau des Catenans unterscheidet sich von bisherigen: Zum einen wird nicht ein Kettenglied nach dem anderen angehängt, zum anderen wird nicht auf die bisher verwendeten Formen der Präorganisation zurückgegriffen - bisher wird meist unter Einsatz von Metallionen

als Templat gearbeitet, um höhergradige Catenane zu erzielen [5]. In der hier vorliegenden Arbeit wird von einer konventionellen Polyreaktion im ersten Schritt ausgegangen, um nach erfolgter polymeranaloger Quervernetzung durch Depolymerisation das Catenan zu erhalten. Dieses Vorgehen wird im Ergebnisteil weiter ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen folgende Ziele verfolgt werden:

- Ein neuartiges Prinzip zur Catenandarstellung soll mit seinen Vor- und Nachteilen vorgestellt werden.
- Ein Vergleich der geometrischen Strukturen und relativen Energien verschiedener möglicher Zielmoleküle sowie deren Intermediate und Nebenprodukte soll mittels theoretischer Methoden erfolgen. Dabei stehen deren energetische Beziehungen untereinander im Fokus, um ein aussichtsreiches Zielmolekül für eine spätere Synthese auswählen zu können.

2 Theoretische Grundlagen und Methoden

Zur Berechnung der geometrischen Strukturen, relativen Energien und Infrarot-Spektren der potentiellen Zielmoleküle wird auf verschiedene Methoden der theoretischen Chemie zurückgegriffen. Diese sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Es wird in der Dichtefunktionaltheorie (DFT) davon ausgegangen, dass die Elektronendichte alle Eigenschaften eines Moleküls festlegt. Die Elektronendichte hängt von drei Koordinaten ab, die Wellenfunktion hingegen ist von $3N$ Koordinaten abhängig. Die Elektronendichte ist wie folgt definiert:

$$\rho(\vec{r}_1) = \int \int \dots \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n) ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n \quad (1)$$

Dichtefunktionale ordnen der Elektronendichte eine elektronische Grundzustandsenergie zu.

Der Hohenberg-Kohn-Formalismus besagt im 1. Theorem, dass jeder Elektronendichte exakt ein externes Potential zugeordnet werden kann. Im 2. Theorem wird postuliert, dass ein Variationsprinzip für die Energie des Grundzustandes eines Mehrteilchensystems als exaktes Funktional der Elektronendichte existiert. Hierbei entspricht diejenige Dichte der exakten Grundzustandsdichte, die die Gesamtenergie des Systems minimiert. Die Energie $E[\rho]$ dieses Systems lässt sich hierbei in die kinetische Energie $T[\rho]$, die Coulomb-Wechselwirkung von Kern und Elektron $E_{ne}[\rho]$, die Elektron-Elektron-Abstoßung $J[\rho]$ und in die Austauschwechselwirkung $K[\rho]$ aufteilen:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + K[\rho(r)] \quad (2)$$

Die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Kern und Elektron und zwischen Elektron und Elektron lassen sich so gut beschreiben.

Problematischer ist jedoch die Beschreibung der kinetischen Energie und der Austauschwechselwirkung. Im Thomas-Fermi-Dirac-Modell werden die Funktionale

für $T[\rho]$ und $K[\rho]$ unter Annahme eines uniformen, nicht wechselwirkenden Elektronengases abgeleitet. Hierbei wird jedoch vernachlässigt, dass die Elektronendichte an den Kernen Spitzen aufweist und nicht gleichmäßig über das Molekül verteilt ist. Insgesamt ist dieses Modell daher in der praktischen Anwendung unbrauchbar, insbesondere aufgrund der Beschreibung der kinetischen Energie $T[\rho]$.

Zur besseren Beschreibung der kinetischen Energie und der Austauschwechselwirkung eignet sich der Kohn-Sham-Formalismus. Das Energiefunktional wird hierbei aufgeteilt auf einen exakt berechenbaren Teil sowie Korrekturterme. Hierbei wird die kinetische Energie nicht über die Elektronendichte definiert, sondern es wird ein Modellproblem untereinander nicht wechselwirkender Teilchen betrachtet. Dieses Modell soll dieselbe Elektronendichte aufweisen wie das System wechselwirkender Teilchen. Als Hilfsgrößen werden Kohn-Sham-Orbitale Φ_i sowie ihr antisymmetrisiertes Produkt, die Kohn-Sham-Determinante, eingeführt. Hierbei ist n die Anzahl der Elektronen. Für die Elektronendichte gilt im Kohn-Sham-Formalismus:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

Im Kohn-Sham-Formalismus wird das Dichtefunktional - wie in der Störungstheorie - in einen exakten Term T_{ni} und in den Störterm ΔT aufgeteilt. Ähnlich einer Hartree-Fock-Berechnung werden für den exakten Summanden antisymmetrisierte Produkte von Orbitalen benötigt.

Es wird die Annahme getroffen, dass ein System nicht wechselwirkender Elektronen vorliegt, sodass die Summe der kinetischen Energien der einzelnen Elektronen der kinetischen Energie des Gesamtsystems entspricht.

Im Austausch-Korrelationsfunktional E_{xc} werden alle übrigen Anteile zusammenfassend beschrieben:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (4)$$

Das Austausch-Korrelationsfunktional ist nicht direkt bestimmbar, daher stellt die Suche nach einer geeigneten Formel eine zentrale Problematik in der DFT dar.

Es gibt hierzu verschiedene Ansätze, wie die Local-Density-Approximation und die Generalized-Gradient-Approximation. Hybridfunktionale kombinieren zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit Austauschenergien, die mittels DFT-Methoden erhalten werden mit Austauschenergien, die auf exakte, Hartree-Fock-ähnliche Weise berechnet werden. Unter Anderem findet in dieser Arbeit das B3-LYP-Hybridfunktional Anwendung, das sich wie folgt aus verschiedenen Funktionalen zusammensetzt:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSD} + aE_{xc}^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSD} \quad (5)$$

Wie das Hartree-Fock-Verfahren hat die Kohn-Sham-DFT den Nachteil, als Eindeterminantenmethode nicht zur Bestimmung von Multikonfigurationszuständen geeignet zu sein. Ein weiterer Nachteil ist, dass im Gegensatz zur Konfigurationswechselwirkung keine systematische Verbesserung der Ergebnisse möglich ist.

Lokale Dichtefunktionale überschätzen tendenziell die Bindungsenergie. In der DFT wird die dynamische Elektronenkorrelation gut beschrieben. Die statische Korrelations-Energie wird hingegen nicht beschrieben. Hierzu wäre ein Mehrdeterminanten-Ansatz, wie zum Beispiel in der DFT/MRCI, vonnöten [20] [21]. Die Größenordnung der Korrelationsenergie beträgt zwar nur ca. 1% der Gesamtenergie, ist aber dennoch relevant, da sie sich damit in der Größenordnung von chemischen Bindungen bewegt. Vorteile der DFT liegen in der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und der Geschwindigkeit.

2.2 Kraftfeldmethoden

Bei Kraftfeldmethoden steht das Atom als kleinste Einheit im Fokus. Einzelne Elektronen werden nicht betrachtet. Auf die Atome wirken im molekularen Verband verschiedene Kräfte entlang interner Freiheitsgrade, die durch Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel, und uneigentliche Torsionen (diese werden zum Beispiel verwendet, um Systeme wie Benzol planar zu halten) im Verhältnis zu benachbarten Atomen beschrieben werden können. Bei einer Geometrieoptimierung werden diese Kräfte minimiert und die Atomkoordinaten variiert, bis ein relaxiertes Konformer erreicht ist. Der Ausdruck für die Energie des Gesamtsystems soll hier am Beispiel des verwendeten Kraftfeldes Merck Molecular Force Field (MMFF94) erläutert werden [22]:

$$E_{\text{MMFF}} = \sum EB_{ij} + \sum EA_{ijk} + \sum EBA_{ijk} + \sum EOP_{ijk;l} + \sum ET_{ijkl} + \sum E_{vdw}_{ij} + \sum EQ_{ij} \quad (6)$$

Es ist zu erkennen, dass sich die Gesamtenergie additiv aus verschiedenen Teilenergien zusammensetzt. Jeder einzelne Summand aus Gleichung (6) ist selbst wieder eine Summe über alle Atome des Systems.

$$EB_{ij} = 143,9325 \frac{kb_{IJ}}{2} \Delta r_{ij}^2 \times (1 + cs \Delta r_{ij} + \frac{7}{12} cs^2 \Delta r_{ij}^2) \quad (7)$$

Der erste Summand EB_{ij} beschreibt die Abhängigkeit der Energie von der Bindungsdehnung zwischen den Atomen i und j im Vergleich zu einer Referenzbindungslänge über ein harmonisches Potential. Δr_{ij} ist die Differenz der Bindungslänge r_{ij} zwischen Atom i und j im Vergleich zur Referenzbindungslänge r_{ij}^0 . Die Kraftkonstante k ist nur vom Atomtyp abhängig, nicht aber von den jeweiligen Atomkoordinaten. Sie wird daher mit den Großbuchstaben I und J bezeichnet.

$$EA_{ijk} = 0,043844 \frac{ka_{IJK}}{2} \Delta \vartheta_{ijk}^2 (1 + cb \Delta \vartheta_{ijk}) \quad (8)$$

Es folgt der Summand EA_{ijk} zur Berücksichtigung der Veränderung der Energie abhängig von der Winkelbeugung mit der Kraftkonstante $ka_{i,j,k}$. Hierbei ist $\Delta\vartheta_{ijk}$ die Differenz des Winkels ϑ_{ijk} zwischen Atom i, j und k im Vergleich zum Referenzwinkel ϑ_{ijk}^0 . Die Konstante cb hat den Wert $-0,4$ und die Einheit rad^{-1} .

$$EBA_{ijk} = 2,51210(kba_{IJK}\Delta r_{ij} + kba_{KJI}\Delta r_{kj})\Delta\vartheta_{ijk} \quad (9)$$

Die dritte Summe EBA_{ijk} dient der Beschreibung der Energie des Systems in Abhängigkeit der Streckschwingungen von i und j beziehungsweise j und k , welche an Beugungen des Winkels ijk gekoppelt sind. kba_{IJK} und kba_{KJI} sind Kraftkonstanten, die die Winkelbiegung zwischen den Atomen $i-j-k$ an die Dehnungen von $i-j$ und $k-j$ koppeln.

$$EOP_{ijk;l} = 0,043844 \frac{koop_{IJK;L}}{2} \chi_{ijk;l}^2 \quad (10)$$

Der Term $EOP_{ijk;l}$ beinhaltet den Einfluss der Winkelbeugung einer Bindung $j-l$ gegenüber einer Ebene ij auf die Energie.

$$ET_{ijkl} = 0,5(V_1(1 + \cos\Phi) + V_2(1 - \cos 2\Phi) + V_3(1 + \cos 3\Phi)) \quad (11)$$

Dieser Term beschreibt den Zusammenhang zwischen der Energie ET_{ijkl} und dem Torsionswinkel zwischen den Zentren i, j, k und l .

$$E_{vdW_{ij}} = \varepsilon_{IJ} \left(\frac{1,07R_{IJ}^*}{R_{ij} + 0,07R_{IJ}^*} \right)^7 \left(\frac{1,12R_{IJ}^*{}^7}{R_{ij}^7 + 0,12R_{IJ}^*{}^7} - 2 \right) \quad (12)$$

Der Ausdruck $E_{vdW_{ij}}$ berücksichtigt mit van der Waals Interaktionen den Einfluss nicht bindender Effekte auf die Energie.

$$EQ_{ij} = 332,07161q_iq_j / (D(R_{ij} + \delta)^n) \quad (13)$$

Der letzte Ausdruck für die Energie $E_{Q_{ij}}$ schließt elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungen mit ein [22]. Das Kraftfeld MMFF94 hat den Anspruch, gute Ergebnisse für ein breites Feld organischer Verbindungen zu liefern. Damit steht es im Kontrast zu vielen anderen Kraftfeldern, welche in der Regel durch Parametrisierung hoch spezialisiert sind.

2.3 Software

Die Input-Geometriedaten als Ausgangspunkt der nachfolgenden Berechnungen werden mit Avogadro 1.1.1 erstellt [23].

Für erste DFT-Berechnungen und die Berechnung der Schwingungsfrequenzen wird Gaussian verwendet [24]. Die für die Berechnungen mit Gaussian notwendigen Rechenkapazitäten werden vom Zentrum für Informations- und Medientechnologie an der Heinrich Heine Universität Düsseldorf bereitgestellt.

Turbomole wird für DFT-Optimierungen und Schwingungsfrequenz-Berechnungen mit *aoforce* genutzt [25].

Molden wird zur Bestimmung von Geometriedaten genutzt sowie zur Visualisierung der Optimierungsschritte [26].

Die Bestimmung der Geometriedaten, wie auch die bildliche Darstellung der Geometrien erfolgt mit Jmol [27].

Mit dem Programmpaket Spartan'08 wurden Kraftfeldberechnungen zur Optimierung und Konformeranalyse durchgeführt [28].

2.4 Angaben zur Rechnungsdurchführung

Die Durchführung der Geometrieoptimierungen findet unter Verwendung des B3LYP Dichtefunktionals und des Basissatzes 6-31G** (oder in alternativer Nomenklatur 6-31G (d,p)) statt. Dieser Pople-Basissatz wird gewählt, um den Rechenaufwand auch im Falle der größeren Moleküle überschaubar zu halten. Die Rumpforbitale werden hierbei über eine kontrahierte Funktion bestehend aus sechs primitiven Gaußfunktionen dargestellt. Die Valenzorbitale werden durch eine aus drei primitiven

Gaußfunktionen zusammengesetzte kontrahierte Gaußfunktion sowie eine unkontrahierte Gaußfunktion beschrieben. Nicht-Wasserstoffatome werden um d-Polarisationsfunktionen ergänzt sowie Wasserstoff um p-Polarisationsfunktionen. Insgesamt handelt es sich also um eine split-valence double-zeta Basis mit einer Polarisationsfunktion (SVP) [29].

Zur Überprüfung der Eignung dieses Basissatzes wird ausgehend von der unter 6-31G** optimierten Geometrie als Startstruktur eine Geometrieoptimierung mit dem Basissatz 6-311G** (und bei den Berechnungen in Gaussian unter gleichzeitiger Setzung des Parameters „Tight“ für strengere Konvergenzkriterien) durchgeführt. Dieser Basissatz entspricht einer split-valence triple-zeta Basis und verfügt im Vergleich zu 6-31G** über ein weiteres Orbital vom Gauß-Typ (GTO) [30].

Um die Geometrieoptimierungen effizienter zu gestalten, werden Vorooptimierungen unter Verwendung der resolution of the identity Näherung mit B-LYP und einer SVP-Basis in Turbomole durchgeführt. Dieser Split Valence (SV) Basissatz weist einen Satz Polarisationsfunktionen (P) pro Atom auf [31].

Verwendete Funktionale

Das B-LYP Funktional verfügt über ein Austauschfunktional nach Becke (B) [32] ergänzt um ein Funktional zur Beschreibung der Korrelationsenergie nach Lee, Yang und Parr (LYP) [33].

Das B3-LYP Funktional verwendet ein drei-Parameter Austauschfunktional von Becke [34] in leicht abgewandelter Form nach Stephens et al. [35]. Auch dieses wird kombiniert mit dem Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr (LYP) [33].

Es ist zu beachten, dass sich die verwendeten B3-LYP Funktionale in Gaussian und in Turbomole unterscheiden. In Gaussian wird die Version III des VWN-Funktional verwendet, während in Turbomole VWN(V) als lokales Korrelations-Funktional angewendet wird [36]. B3-LYP Berechnungen aus diesen beiden Programmpaketen sind also nicht direkt vergleichbar. Dies wurde bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt. Während der Durchführung der Berechnungen wurde vom Programm Gaussian zu Turbomole gewechselt, da besonders bei den größeren Strukturen der in Gaussian benötigte zeitliche Rahmen den Umfang dieser Arbeit überstiegen hätte.

Sofern vorhanden, wurden die optimierten Geometrien aus Gaussian als Ausgangspunkt der Optimierungen in Turbomole genutzt (dies ist der fall für alle vorbereitenden Rechnungen, alle Dimeren-Strukturen, und einzelne der Tetramere).

Für alle Molekülstrukturen werden energetische Minima gefunden; alle Schwingungsfrequenzen sind Element der reellen Zahlen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Prinzip der Catenandarstellung

Das hier vorgeschlagene Ablaufschema, das der Catenanbildung zugrunde liegt (Abb. 3), setzt Moleküle voraus, die verschiedene Kriterien erfüllen und gliedert sich in verschiedene Teilabschnitte.

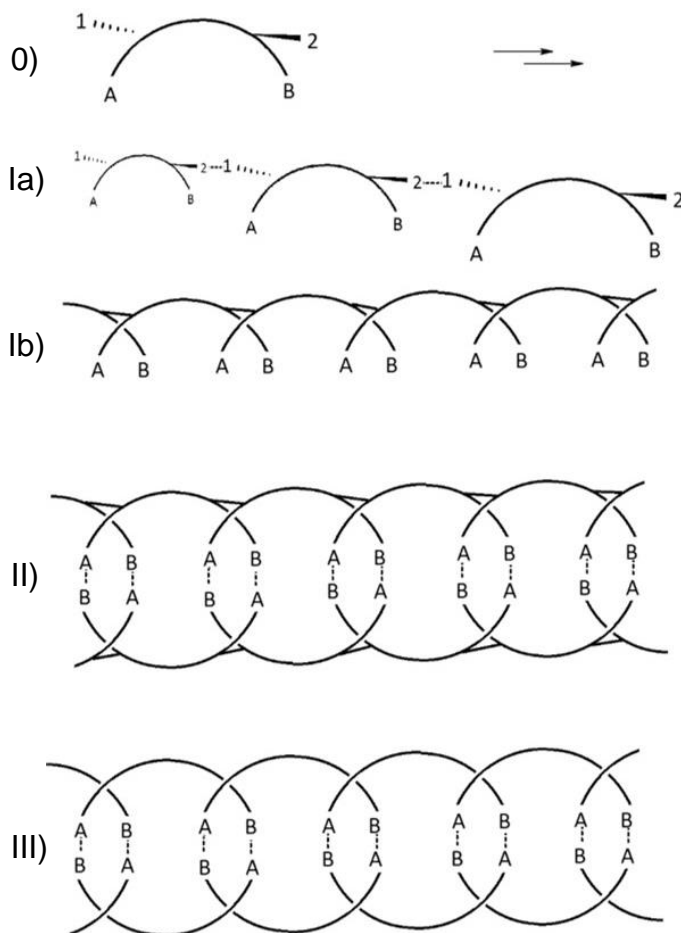


Abb. 3 Erstes Ablaufschema der Polycatenansynthese.

Ein solches Monomermolekül 0) zeichnet sich durch eine bogenförmige Struktur aus, an welcher vier verschiedene funktionelle Gruppen angebracht sind. Die Gruppen 1 und 2 dienen einer Polymerisation in Schritt I), während die Gruppen A und B der Quervernetzung in Schritt II) dienen. Der erste Schritt beinhaltet die Polymerisation zu einem dachziegelförmig angeordneten Polymer 1a). Hierbei ist es wichtig, dass die Öffnung des Kreisbogens der gekrümmten Monomere jeweils in die gleiche Richtung entlang des fortlaufenden Polymers zeigt, um eine ungeordnete Vernetzung im nächsten Schritt vermeiden zu können. Im Polymer 1b) überkreuzen sich die funktionellen Gruppen A und B.

In Schritt II) erfolgt die Vernetzung der funktionellen Gruppen A und B, wobei ein Präcatenan entsteht. Beim Präcatenan II) sind die entstandenen ringförmigen Strukturen noch fixiert durch die zuvor in der Polymerisation zwischen 1 und 2 geknüpften

gangsmonomer zum Präcatenan müssten an einem bogenförmigen Gerüst vier verschiedene funktionelle Gruppen positionsspezifisch angebracht werden. Hierfür ist kein geeignetes Verfahren bekannt. Bei der Verknüpfung zum Präcatenan wird eine fehlerfreie Überkreuzung der einzelnen Monomereinheiten benötigt. Dies ist nur möglich, wenn das Monomer enantiomerenrein eingesetzt wird, sodass eine dachziegelartige Struktur im Polymer entstehen kann. Aufgrund dieser Herausforderungen an die Synthese ist es wahrscheinlich, dass trotz effizienter Darstellung keine guten Ausbeuten erzielt werden.

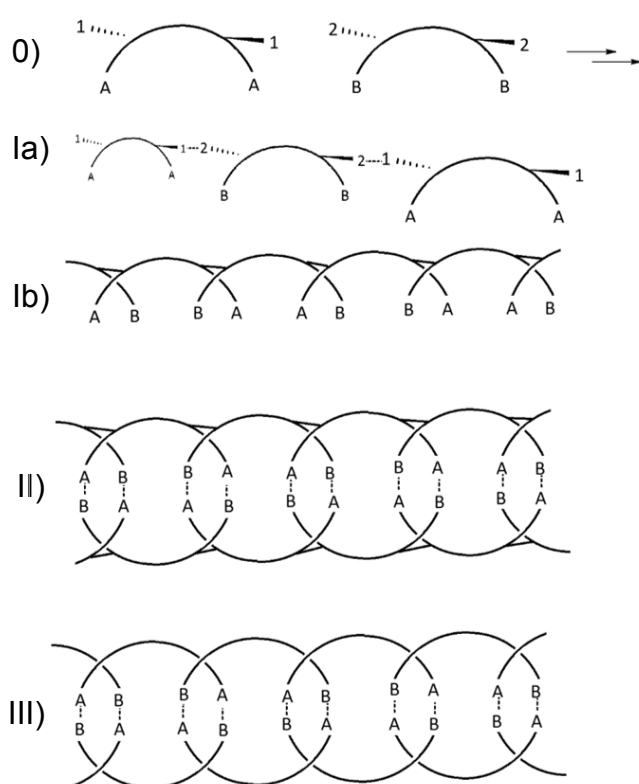


Abb. 5 Zweites Ablaufschema der Polycatenansynthese.

Um diese Problematik zu umgehen, wird das Ablaufschema leicht modifiziert (Abb. 5). Statt eines Monomers mit 4 verschiedenen funktionellen Gruppen werden zwei verschiedene Monomere eingesetzt, die jeweils nur 2 unterschiedliche funktionelle Gruppen enthalten (0). Das eine Monomer ist mit den Gruppen 1 und A versehen, das andere mit 2 und B. Das entstehende Polymer Ia) bzw. Ib) wird in Schritt II) genauso verknüpft wie im ursprünglichen Ablaufschema und abschließend in Schritt III) depolymerisiert, um zum Catenan zu gelangen. Unterschiedlich ist die Abfolge der funktionellen Gruppen entlang des Polymers, die hier AB BA AB BA lautet und nicht wie im ursprünglichen Ablaufschema AB AB AB AB.

Nachteil dieses modifizierten Ablaufschemas ist, dass zwei verschiedene Monomere hergestellt werden müssen, was zusätzliche Arbeitsgänge in Form von Syntheseschritten erforderlich macht. Ferner kommt es zu einer weiteren Nebenreaktion: Da

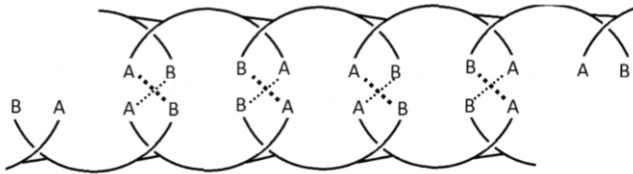


Abb. 6 Zusätzliche Nebenreaktion bei der Catenansynthese gemäß Abb. 5.

in der dachpfannen-artigen Anordnung bei jeder Monomereinheit immer abwechselnd die funktionellen Gruppen A und B vorne liegen, kommt es zu einem helikalen Nebenprodukt (Abb. 6) wenn die Verknüpfung zwischen zwei Ketten an der falschen Position beginnt. Nur jede zweite mögliche Konnektionsstelle führt zum gewünschten Catenan.

Zusammenfassend muss ein geeignetes Monomer verschiedene Voraussetzungen erfüllen, um im Sinne des zweiten Ablaufschemas zu einem Catenan reagieren zu können. Es muss

Zusammenfassend muss ein geeignetes Monomer verschiedene Voraussetzungen erfüllen, um im Sinne des zweiten Ablaufschemas zu einem Catenan reagieren zu können. Es muss

- eine bogenförmige Grundstruktur aufweisen
- mit je zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen enantiomerenrein versehen werden können.
- Es muss mit Hilfe der funktionellen Gruppen 1 und 2 polymerisier- und depolymerisierbar sein sowie
- verknüpfbar an den Stellen A und B.
- Die Reaktionen dürfen sich gegenseitig nicht behindern und müssen
- bei milden Bedingungen ablaufen, um die komplexe Molekülstruktur nicht durch harsche Umgebungseinflüsse zu gefährden.
- Die Monomerstruktur muss möglichst flexibel sein, um im Reaktionsablauf sterisch nicht zu anspruchsvoll zu sein.
- Es muss durch eine gewisse Starrheit der Struktur gewährleistet sein, dass die gezielte Überkreuzung funktioneller Gruppen möglich ist – also die räumliche Information erhalten bleibt.

All diese Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen ist schwierig, da manche der Bedingungen konfliktär sind. Ein Herantasten an eine geeignete Monomerstruktur mittels einer unmittelbaren Laborsynthese scheint effizient nicht möglich zu sein, da zu viele Strukturen in Frage kommen. Daher soll im Folgenden durch theoretische Betrachtungen ein mögliches geeignetes Zielmonomer gefunden werden, das für eine spätere Synthese in Frage kommt.

Basis dieser Betrachtungen soll ein Dibenzonorbornadien-Grundgerüst sein (Abb. 7), welches mit primären Aminogruppen und Ethynylgruppen (**1**) bzw. mit Carboxy- und Azidgruppen (**2**) funktionalisiert ist. Diese funktionelle Ausstattung ermöglicht im ersten Schritt die Bildung eines Polyamides **3**.

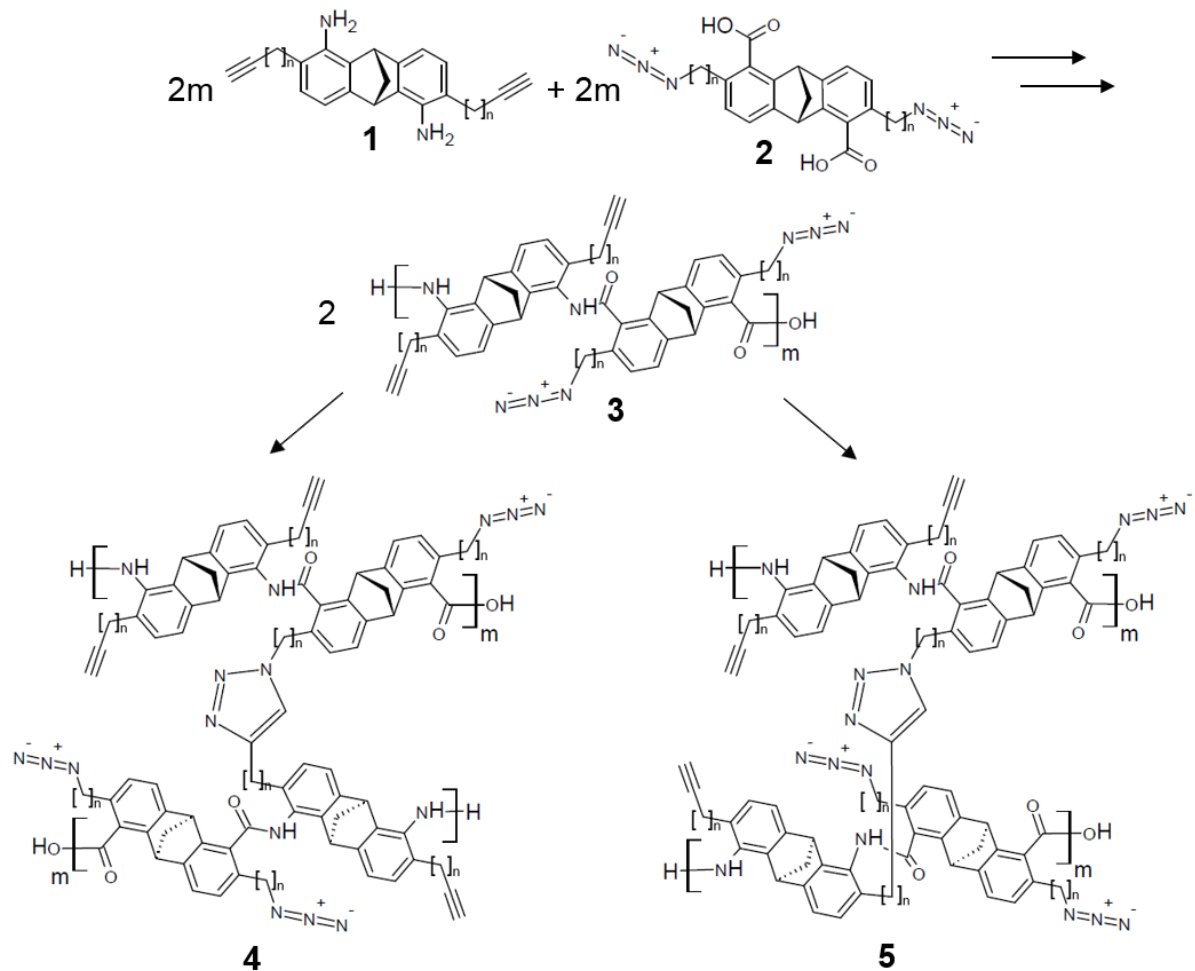


Abb. 7 Catenansynthese – erster Teil, $n=0,1,2$.

Im zweiten Schritt wird das Polyamid unter Zugabe eines Cu(I)-Katalysators (z.B. CuI) durch eine Huisgen-Klickreaktion vernetzt [37]. Bei dieser Reaktion wird selektiv das 1,4-Triazol gebildet, wobei ein 6-gliedriger Übergangszustand unter Beteiligung

von zwei Cu(I) Atomen durchlaufen wird [38]. Dieser Prozess ist in verschiedene Teilschritte zerlegt dargestellt. Die erste Verknüpfung kann zum Produkt **4** führen, das bei weiterer Verknüpfung entweder zum Nebenprodukt **7** reagiert, welches nach Hydrolyse der Amidbindungen in separierte Zyklen zerfällt oder zum gewünschten Präcatenan **6** weiter reagiert (Abb. 8 & 9). Unterzieht man **6** der Hydrolyse, wird das Catenan **9** freigegeben. Alternativ kann sich bei der ersten Verknüpfung das Produkt **5** bilden. Bei der zweiten Huisgen-Reaktion bildet sich die Verbindung **8** aus, die nach der Hydrolyse in zwei umeinander gewundene separate Polymerstränge zerfällt. Deren Monomere sind nun nicht mehr über Amid-Bindungen verknüpft, sondern über 1,2,3-Triazole. Die drei möglichen Produkte sind in Abb. 10 bis 12 noch einmal räumlich abgebildet.

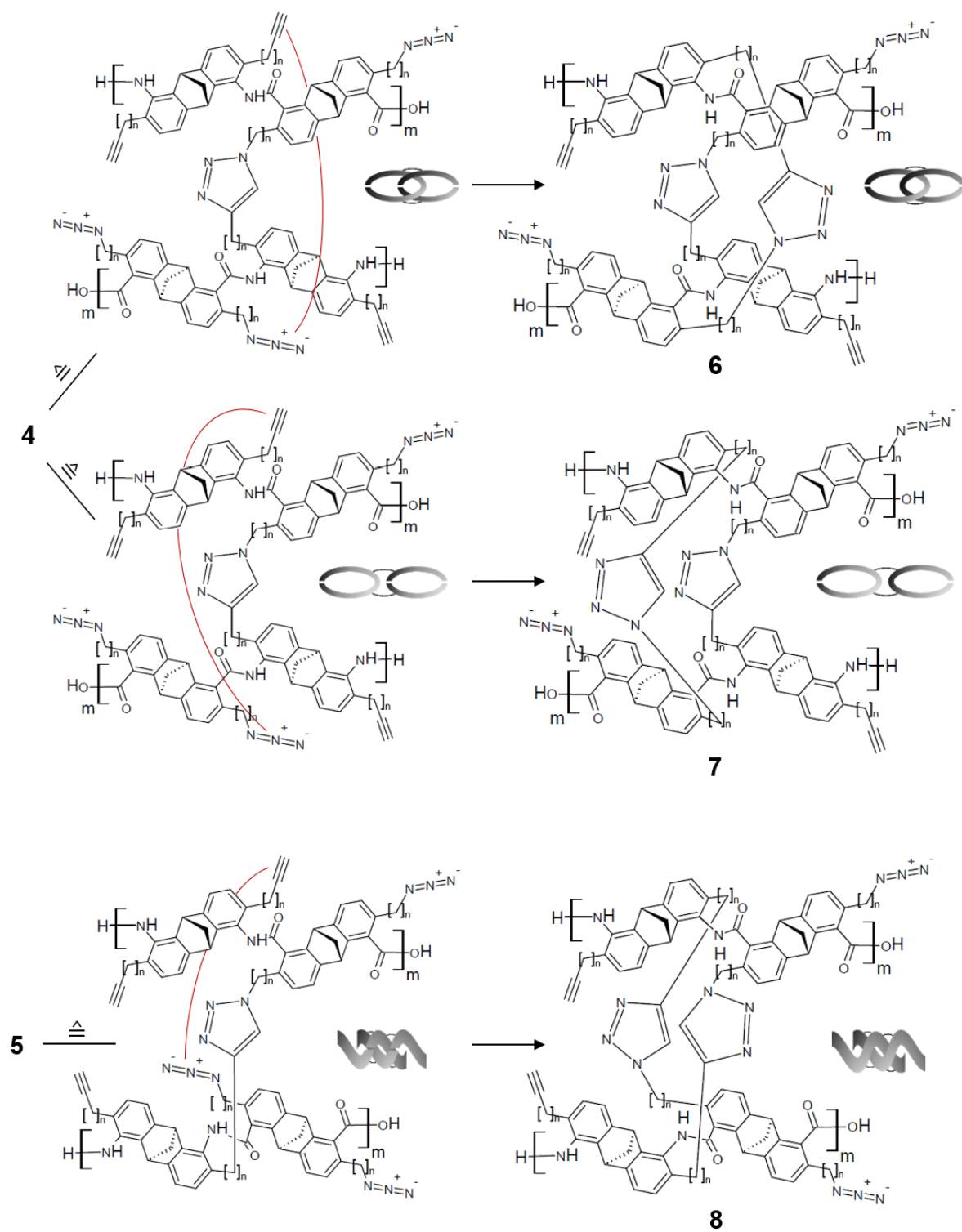


Abb. 8 Catenansynthese – zweiter Teil, $n=0,1,2$.

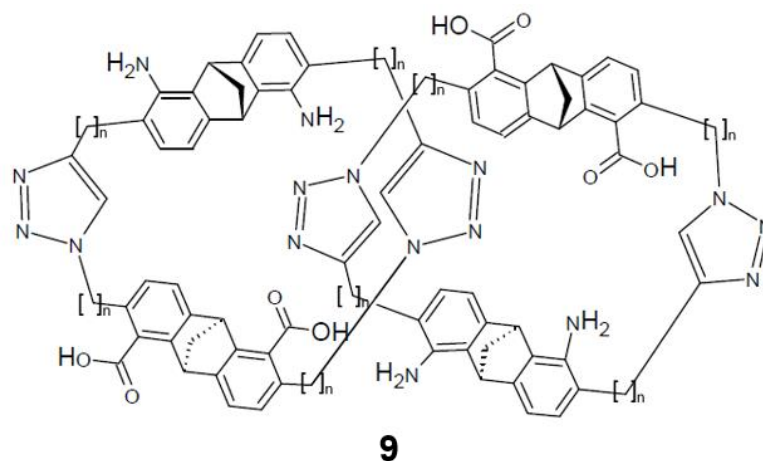


Abb. 9 Catenan aus der Hydrolyse von Verbindung 6; ein Ausschnitt von zwei Kettengliedern wird dargestellt, $n = 0,1,2$.

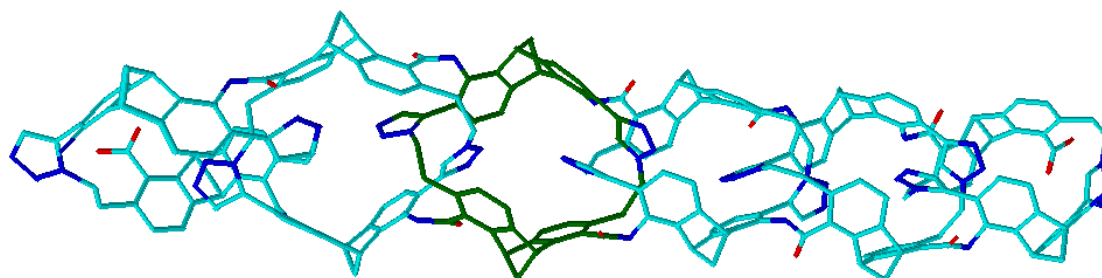


Abb. 10 Catenan vor der Hydrolyse der Amidbindungen, Ethyl-Spacer an der Azid-Funktionalität.

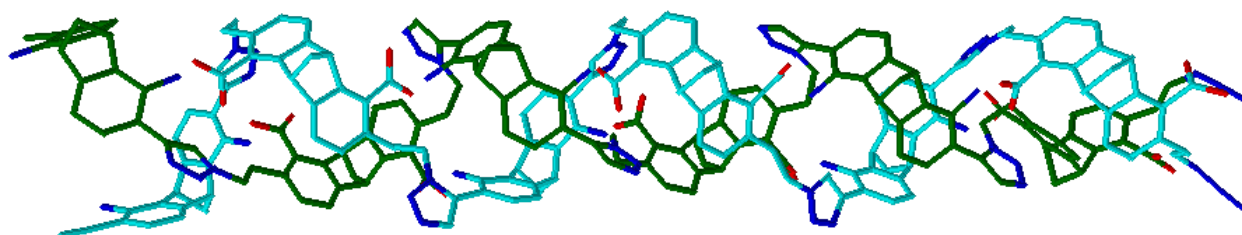


Abb. 11 Helikales Nebenprodukt nach der Hydrolyse der Amidbindungen Ethyl-Spacer an der Azid-Funktionalität.

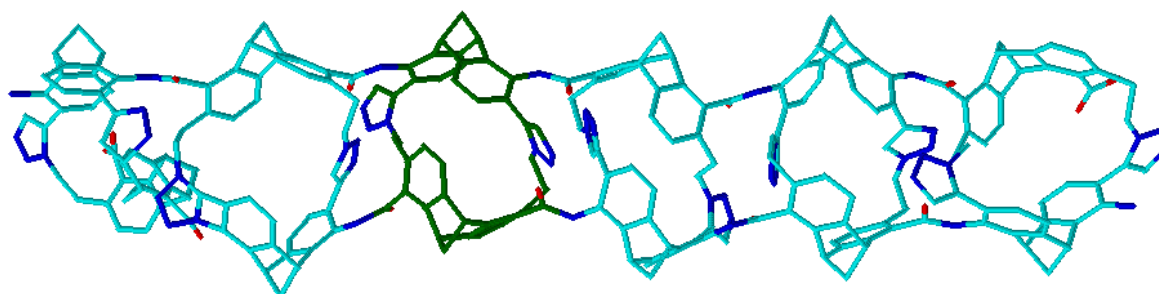


Abb. 12 Nebenprodukt der separierten Zyklen vor der Hydrolyse der Amidbindungen Ethyl-Spacer an der Azid-Funktionalität.

3.2 Theoretische Berechnungen

3.2.1 Vorbereitende Rechnungen

Um die Eignung des 6-31G** Basissatzes für die Beschreibung der hier betrachteten Systeme zu überprüfen, werden verschiedene Geometrievergleiche durchgeführt. Für einen metallorganischen Komplex des Dibenzonorbornadien-Grundgerüsts ist eine Röntgen-Strukturanalyse verfügbar [39].

Angaben in [Å]

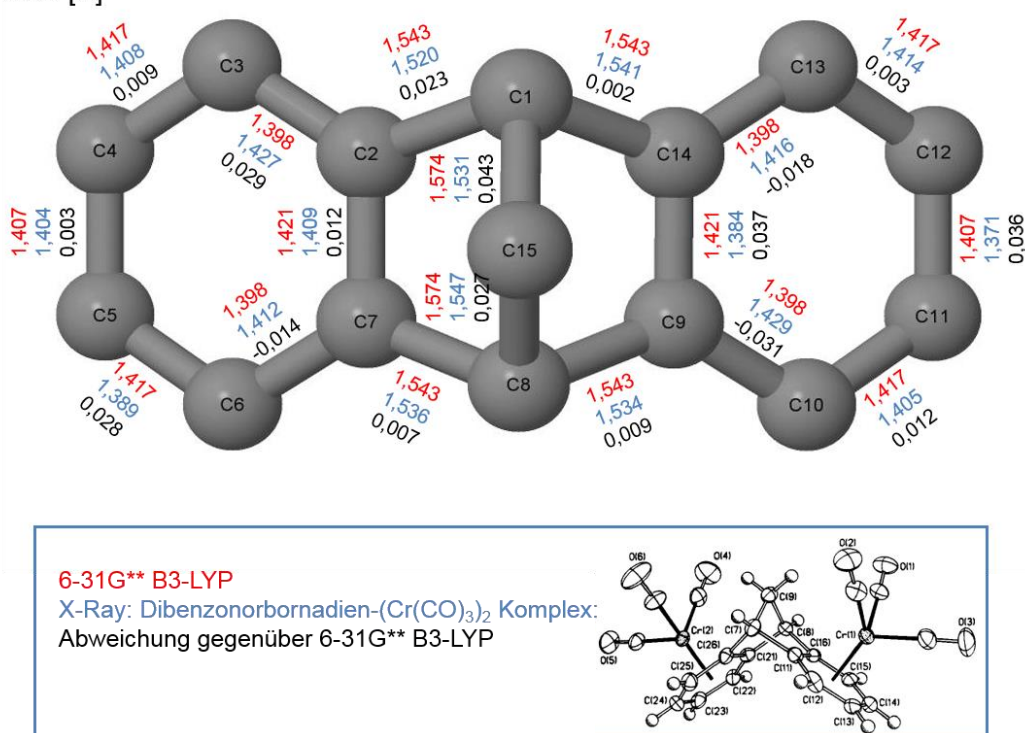


Abb. 13 Dibenzonorbornadien: Vergleich der Bindungslängen in Turbomole und dem Röntgenbeugungs-Experiment [39].

Im Vergleich zu den berechneten Bindungslängen fällt auf, dass sich einige Änderungen ergeben (Abb. 13), vor allem im Bereich zwischen Atom C1 und C15 (mit einer Abweichung von $\Delta = 0,043$ Å), zwischen C9 und 14 ($\Delta = 0,037$ Å) sowie zwischen Atom C11 und 12 ($\Delta = 0,036$ Å) und Atom C9 und C10 ($\Delta = -0,031$ Å). Die Abweichungen der Bindungslängen sind im Säulendiagramm in Abb. 14 noch einmal ihrer Größe nach sortiert aufgeführt.

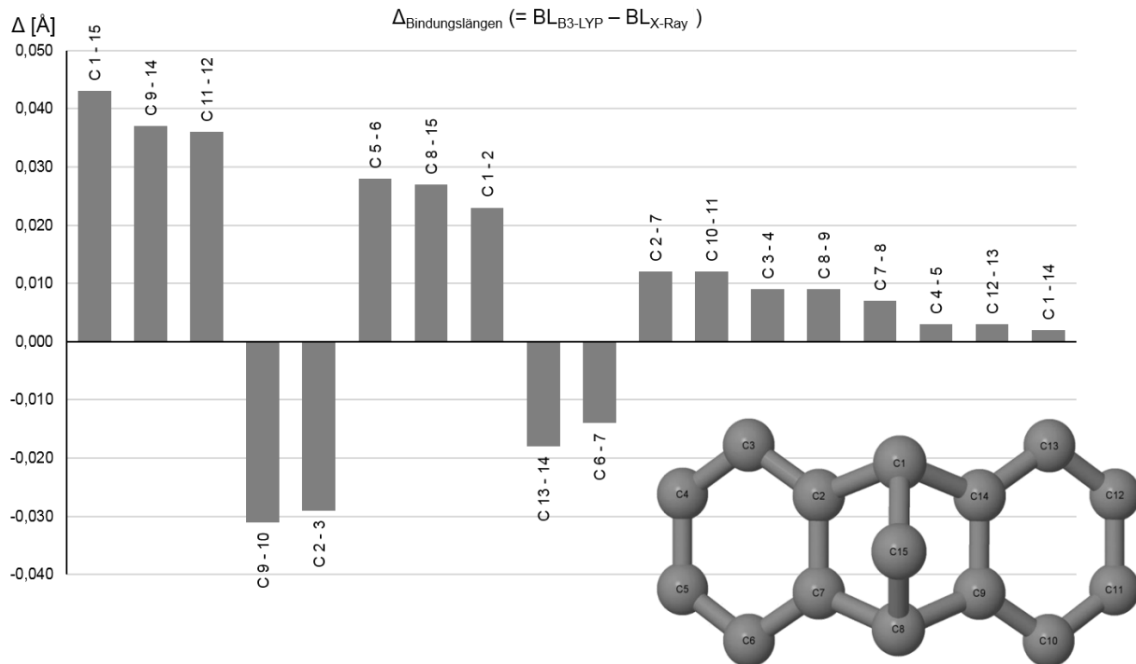
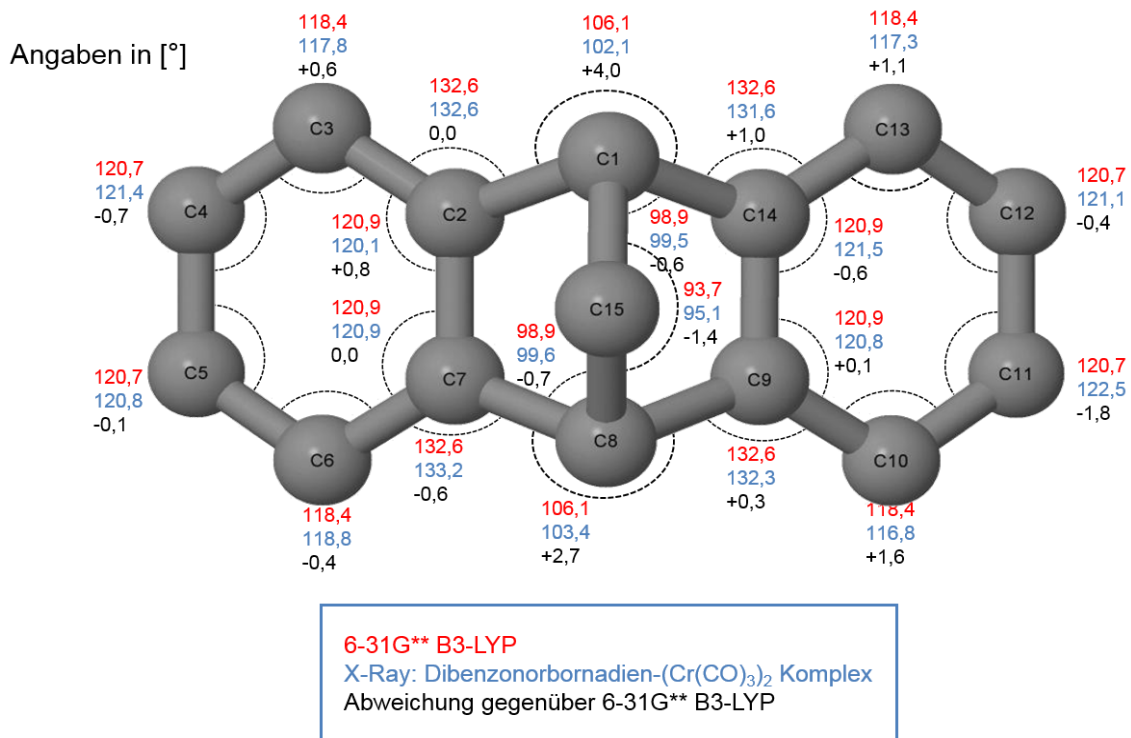


Abb. 15 Dibenzonorbornadien: Vergleich der Bindungslängen nach Größe der Abweichungen.

Auch in den Bindungswinkeln treten einige Änderungen auf (Abb. 15 & 16). Die herausragendsten Differenzen sind zwischen C2, C1 und C14 zu finden (mit einer Abweichung von $+4^\circ$) sowie zwischen Atom C7, C8 und C9 ($+2,7^\circ$) und zwischen C10,



C11 und C12 (-1,8°).

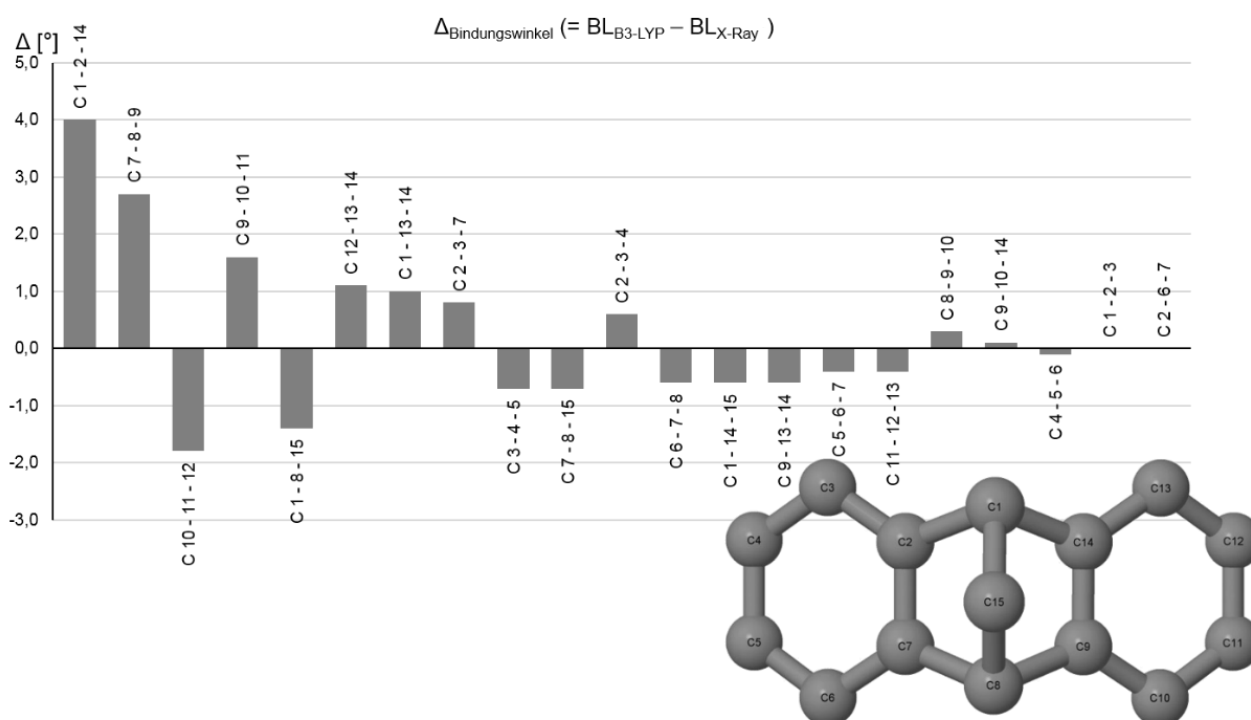


Abb. 16 Dibenzonorbornadien: Vergleich der Bindungswinkel nach Größe der Abweichungen.

Ferner fällt auf, dass die berechneten Bindungslängen und -winkel geometrisch über das Molekül verteilt sind, so dass ein Viertel der Struktur ausreicht, um das Gesamtsystem zu beschreiben. Das System weist zwei Spiegelebenen auf. Die eine kommt in der Ebene C1, C15 und C8 zu liegen, die zweite Spiegelebene halbiert die Bindungen zwischen C4 und C5 sowie zwischen C11 und C12 und läuft durch das Atom C15. In der Röntgenstrukturanalyse ist dies nicht der Fall. Durch den Einfluss der beiden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Liganden und durch Packungseffekte im Kristallgitter kommt es zu einer Verzerrung der Struktur. Auch für die Bindungswinkel werden die Abweichungen größensortiert in der Abbildung 16 dargestellt.

Insgesamt wird die Struktur des Dibenzonorbornadien gut durch die Basis 6-31G** unter Verwendung des Funktionals B3-LYP beschrieben, wenn auch ein direkter Vergleich nur eingeschränkt möglich ist.

Um über das Grundgerüst hinaus die Eignung der verwendeten Methoden zur Beschreibung der Präcatenan-Systeme zu testen, werden im Folgenden die Geometriedaten der funktionellen Gruppen mit Experimentalwerten verglichen und verifiziert. Dies soll am Beispiel des Dimers ohne Alkylspacer in der erwünschten Konformation geschehen (auf diese Nomenklatur wird im Abschnitt „Ausrichtung der Monomere im Polymer“ genauer eingegangen).

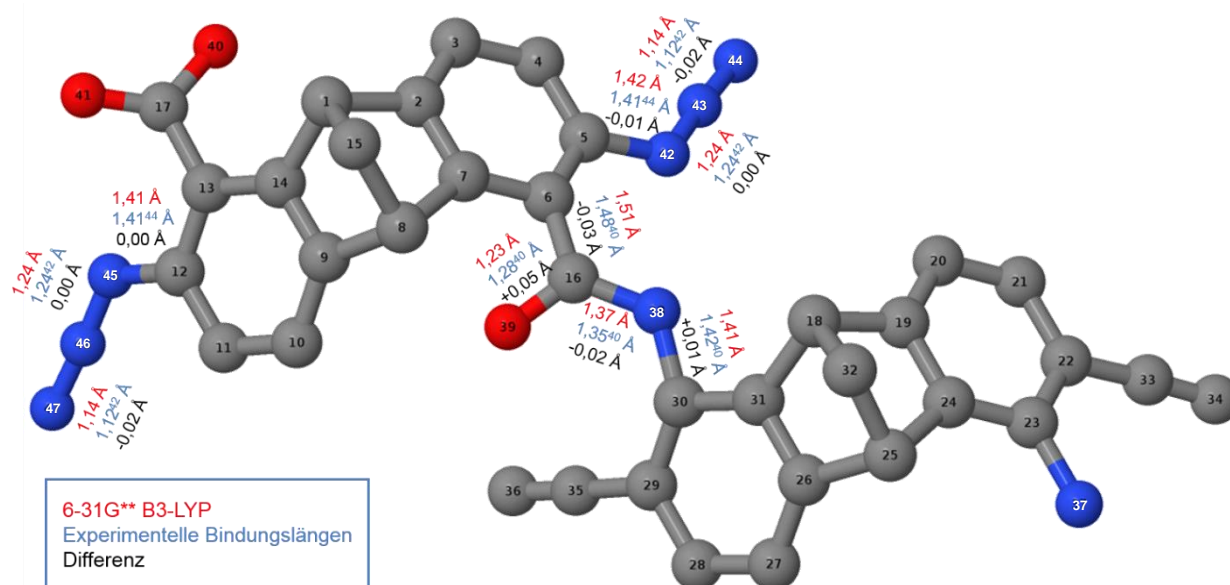


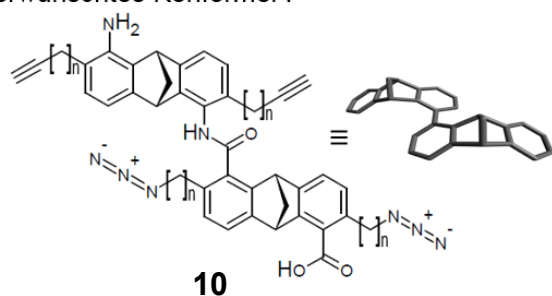
Abb. 17 Dimer ohne Alkylspacer in der erwünschten Konformation: Vergleich der Bindungslängen in Turbomole und dem Röntgenbeugungs-Experiment.

Betrachtet man die Amidbindung, die die beiden Dibenzonorboreadien-Gerüste miteinander verbrückt, so ist augenfällig, dass eine größere Abweichung der Bindungslängen nur für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung auftritt. Um diese Abweichung einordnen zu können, wird Benzanilid als Referenzsystem verwendet [40]. Die experimentelle Bindungslänge der Carbonylbindung des Benzanilid ist mit 1,28 Å um 0,05 Å länger als die berechnete Bindungslänge. Es ist auffällig, dass die berechnete Bindungslänge sehr nahe an der für aliphatische Amide typischen Bindungslänge von 1,231 Å liegt [41]. Vermutlich ist dieser Effekt darauf zurückzuführen, dass die raumgreifenden Substituenten an der Amidbindung die Einstellung einer planaren Konformation zwischen den aromatischen Systemen und der Amidbindung verhindern. Die Diederwinkel der Benzolring-Ebenen betragen in Bezug auf die Amidbindungs-Ebene im Experiment 31,3° bzw. 31,6°. In der berechneten Struktur 33,1° (C5, C6, C16, N38) bzw. 47,9° (C31, C30, N38, C16). Der Konjugationseffekt der aromatischen

Die kleinere Basis 6-31G** führt also sowohl für das Grundgerüst als auch für die funktionellen Gruppen nicht zu übermäßigen Abweichungen, so dass diese im Weiteren sowohl für die Berechnung der Geometrieoptimierungen als auch für die Schwingungsanalysen Anwendung finden soll.

3.2.1 Ausrichtung der Monomere im Polymer

erwünschtes Konformer :



unerwünschtes Konformer :

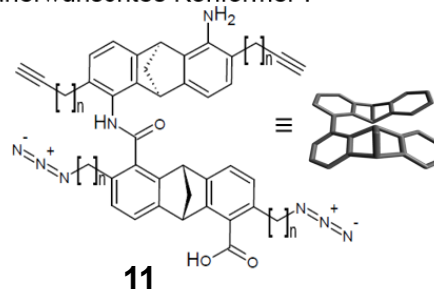


Abb. 20 Dimere als Modell für das Polyamid ($n = 0, 1, 2$).

Bereits im Kontext des Ablaufschemas der Catenansynthese wird beschrieben, dass eine gleichförmige Ausrichtung der bogenförmigen Monomermoleküle im Polymer **3** notwendig ist. Das bedeutet, entlang des Polymerstranges muss die Öffnung ihres Kreisbogens in dieselbe Richtung deuten. Diese Konformation wird im Folgenden als "erwünscht" bezeichnet. Die entgegengesetzte, in verschiedene Richtungen deutende Ausrichtung der Bogenstrukturen wird als "unerwünscht" bezeichnet (Abb. 20). Da die Berechnung eines vollständigen Polymerstranges mit zu hohen Kosten verbunden wäre, wird auf einen Ausschnitt als Modellsystem zurückgegriffen. Hierzu wird im Dimer die Ausrichtung der beiden Monomereinheiten betrachtet.

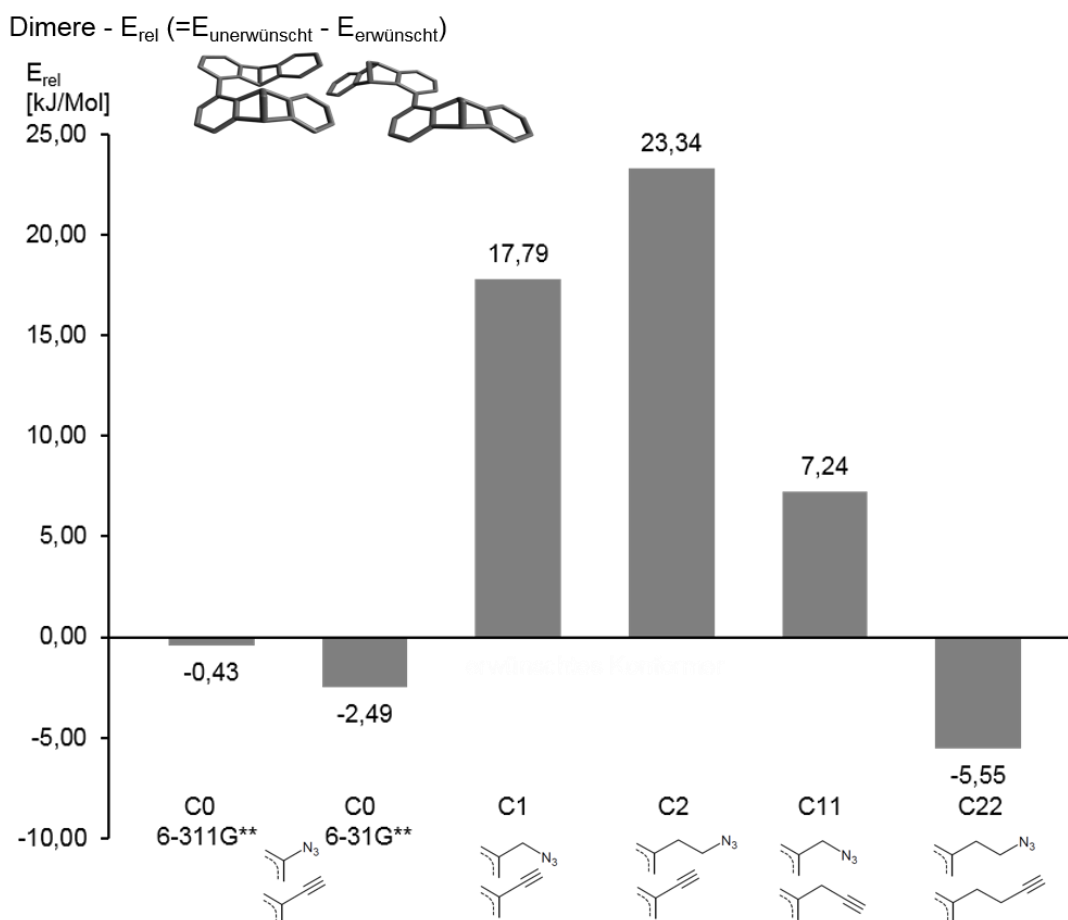


Abb. 21 Relative Energien der unerwünschten Dimere bezüglich der erwünschten - Turbomole (6-31G^{**}, B3-LYP).

In einer ersten Folge von Rechnungen wurden für die verschiedenen Alkylspacer-Längen jeweils zwei Dimer-Konformere zusammengesetzt. Der eine entsprechend einer erwünschten, der andere entsprechend einer unerwünschten Konformation. Ausgehend hiervon wurden Vorooptimierungsrechnungen (B-LYP, SVP-Basis) sowie Geometrieoptimierungen durchgeführt (B-3LYP, 6-31G^{**}). Hierbei wird die folgende Nomenklatur verwendet: Die geometrischen Strukturen ohne Alkylspacer werden als C0 bezeichnet; die mit einem Methyl- beziehungsweise Ethyl-Spacer an der Azid-Funktionalität als C1 und C2. Die Moleküle mit einem Methyl- beziehungsweise Ethyl-Spacer an der Azid- und Ethinylgruppe werden mit C11 sowie C22 benannt. Dies wird in Abb. 21 noch einmal bildlich veranschaulicht.

Es zeigt sich, dass für die Spacerlängen C1, C2 und C11 das erwünschte Konformer gegenüber dem unerwünschten bevorzugt ist. Für die übrigen Spacerlängen C0 und

C22 wird eine energetische Absenkung der unerwünschten Konformation unter die erwünschte beobachtet. Hier sind die energetischen Abstände jedoch so gering, minimal $-5,55$ kJ/mol, dass bei Raumtemperatur von einer Gleichverteilung der Konformere ausgegangen werden kann (Abb. 21).

Zum einen ist nicht klar, ob bei den Berechnungen in Turbomole unter Verwendung willkürlich gewählter Ausgangsgeometrien das jeweils energetisch niedrigste erwünschte und unerwünschte Minimum gefunden wird oder nur lokale Minima erreicht werden.

Zum anderen wurde in zuvor gemachten Berechnungen mit dem 6-31G** Basissatz im Programmpaket Gaussian und der darin enthaltenen Version des B3-LYP Funktionals für die Zielmoleküle C0 (mit $15,81$ kJ/mol), C1 ($17,76$ kJ/mol) und C2 ($24,88$ kJ/mol) eine stabilere Geometrie für das erwünschte Konformer gefunden. Diese in Gaussian optimierten Strukturen dienen als Ausgangspunkt für die Rechnungen in Turbomole. Die Auswirkungen dieses Wechsels auf die absoluten und relativen Energien sind in Tabelle 5 und 6 im Anhang aufgeführt. Es ist interessant, dass sich die relativen Energien beim Vergleich zwischen dem Ergebnis der Gaussian-Rechnung und nach dem ersten Iterationsschritt der Turbomole-Rechnung (beides ohne Nullpunkts-Schwingungs-Korrektur) nicht sprunghaft verändern (siehe Tab. 6). Dies deutet darauf hin, dass die Unterschiede in den B3-LYP-Versionen von Gaussian und Turbomole nicht für die unterschiedlichen Endergebnisse verantwortlich sind. Die Abweichungen der relativen Energien sind stattdessen darauf zurück zu führen, dass in den nachfolgenden Iterationsschritten in Turbomole ein anderes Minimum als in Gaussian erreicht wird.

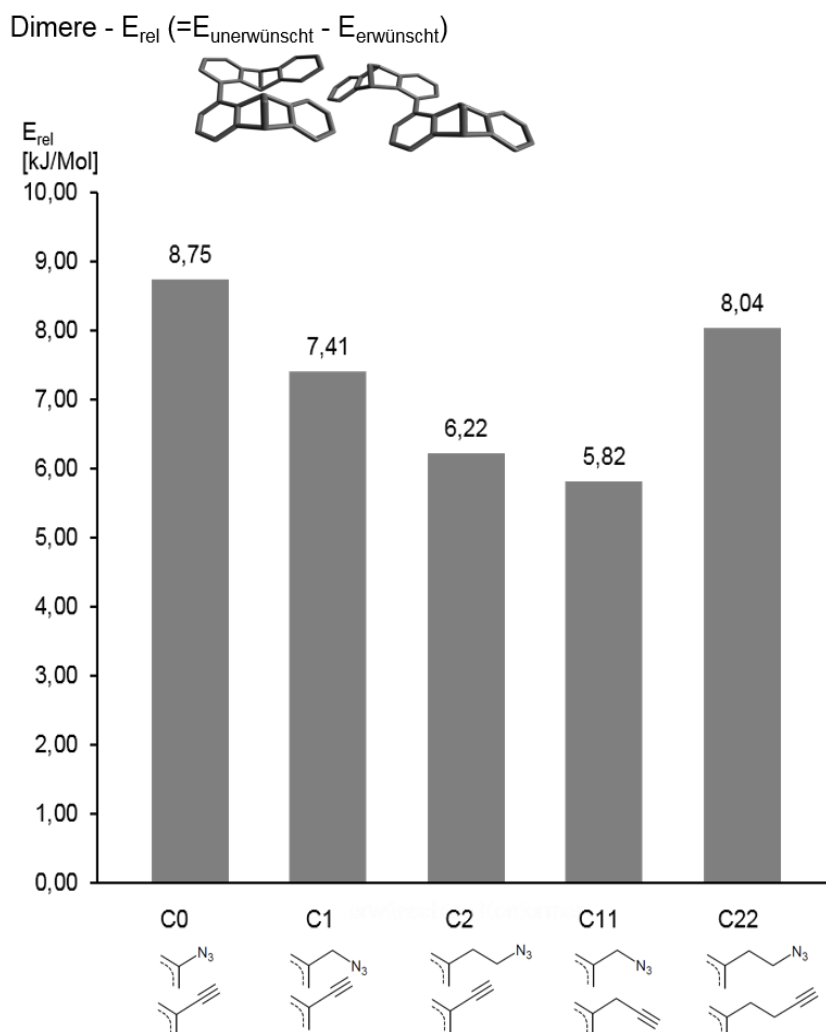


Abb. 22 Relative Energien der unerwünschten Dimere bezüglich der erwünschten – Spartan (MMFF94 Konformeranalyse).

Um diese Gegebenheit weiter zu untersuchen, wurde im Programmpaket Spartan eine Konformeranalyse für jedes der Zielmoleküle durchgeführt. Diese Untersuchungsform ermöglicht es, für eine Molekülstruktur eine große Anzahl von Konformeren auf der Potentialhyperfläche durch zu rastern. Allerdings muss hierbei auf eine Kraftfeldmethode (MMFF94, alle Daten für 298,15 K) zurückgegriffen werden, um die Kosten gering zu halten. Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigt die Abbildung 22. Aus jeder der Konformeranalysen wird jeweils die energetisch tiefste erwünschte und unerwünschte Struktur ausgewählt. Auch hier sind sämtliche erwünschten Konformere energetisch stabiler angesiedelt als die unerwünschten, wie in den Ergebnissen aus Gaussian.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die optimierten Strukturen aus Turbomole aus Abbildung 21 als Ausgangspunkt für Krafffeld-Berechnungen herangezogen.

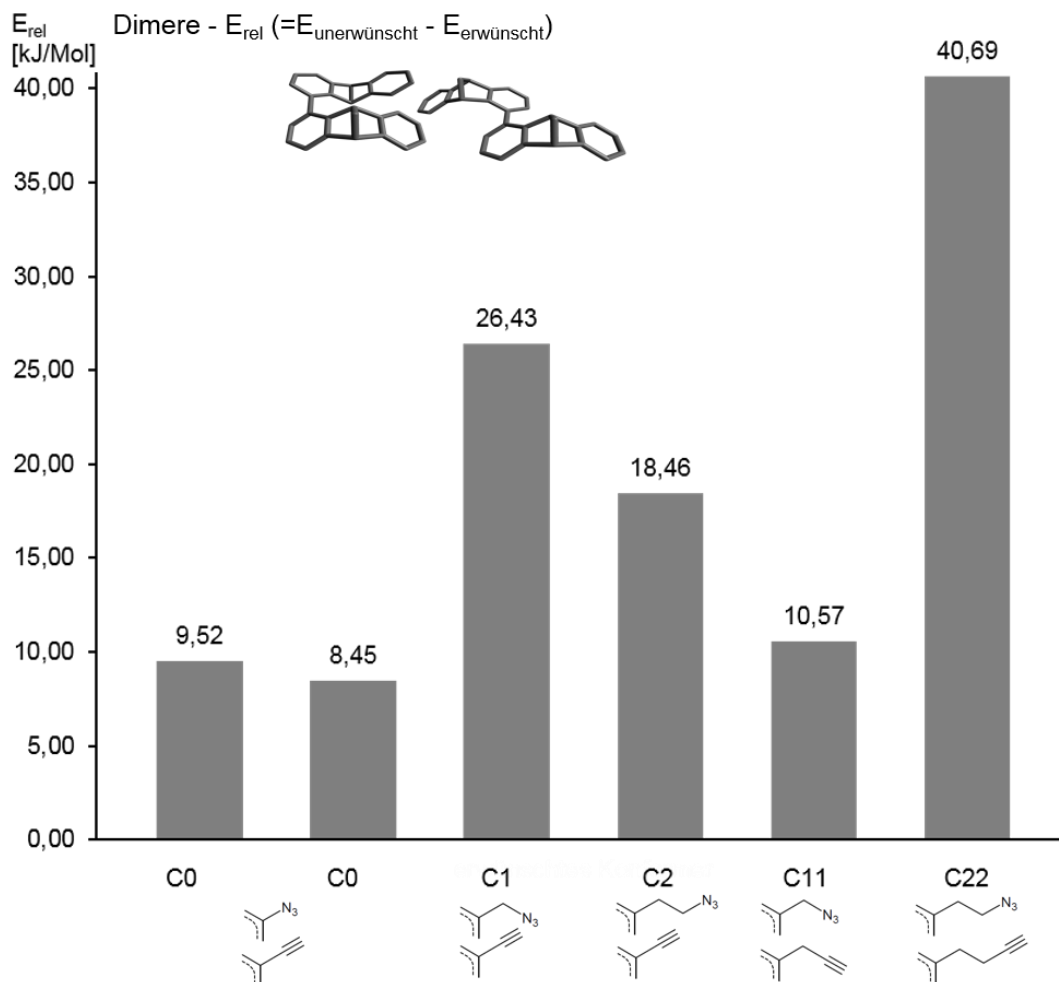


Abb. 23 Relative Energien der unerwünschten Dimere bezüglich der erwünschten – Nachoptimierung der Geometrien aus Abb. 21 mit Spartan (MMFF94).

Die relativen Energien (auch hier bei 298,15 K) verschieben sich gegenüber der DFT Berechnung nicht nur quantitativ sondern auch qualitativ (vergleiche hierzu Abb. 23). Alle erwünschten Konformere sind nun energetisch stabiler und die Verhältnisse der relativen Energien untereinander sind verschoben. Während in der Turbomole DFT-Berechnung bei C2 die größte relative Absenkung des unerwünschten Konformers gegenüber dem erwünschten Konformer vorliegt, ist dies in der Krafffeldberechnung bei C22 der Fall. Die Verlässlichkeit aller gemachten Krafffeldberechnungen ist also fraglich.

Sinnvoll wären weitere Rechnungen, bei denen die in der Konformeranalyse mit MMFF94 in Spartan gefundenen Strukturen als Ausgangspunkt für DFT Berechnungen in Turbomole (B3-LYP, 6-31G**) genutzt würden. Diese zusätzlichen Arbeitsschritte werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund ihres Umfangs nicht weiter verfolgt.

Es wird davon ausgegangen, dass für die möglichen Zielmoleküle mit den Alkylspacern C1, C2 und C11 das erwünschte Konformer das energetisch bevorzugte ist, da für diese Systeme alle Rechnungen qualitativ übereinstimmende Ergebnisse liefern.

3.2.1 Tetramere – relative Energien und Geometrien

Nach der Betrachtung der geeigneten Ausgangs-Konformation der Dimere soll nun die Vernetzungsreaktion im Fokus stehen. Pro Monomereinheit sind zwei funktionelle Gruppen für die Klick-Reaktion vorhanden. Es lassen sich also eine erste und eine zweite Klick-Reaktion unterscheiden. Führt man sich noch einmal das Ablaufschema aus Abbildung 7 und 8 vor Augen, so wird deutlich, dass das erreichte Endprodukt davon abhängt, in welcher Position die erste Klick-Reaktion stattfindet. Diese führt entweder zum gewünschten Catenan, zum helikalen Nebenprodukt oder zu separierten Ringen. Es ist anzunehmen, dass die weiteren vernetzenden Huisgen-Reaktionen Reißverschluss-artig entlang des Polymerstranges ablaufen. Das gesamte Problem lässt sich daher auf den Ausschnitt der Kette reduzieren, in dem zwei der oben beschriebenen Dimerstrukturen aufeinander treffen und sich die erste Klick-Verknüpfung bereits ausgebildet hat (Abb. 7 und 8, Struktur **4** bis **8**).

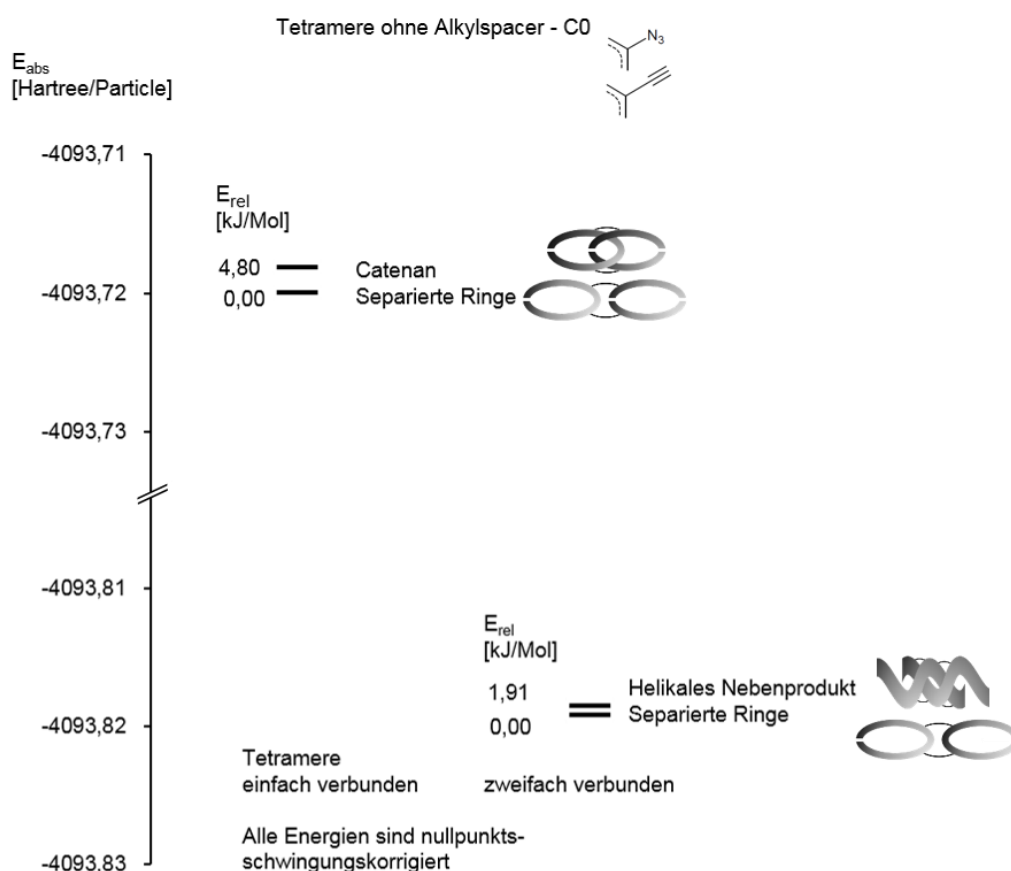


Abb. 24 Relative Energien C0.

Zunächst wird das kleinste der möglichen Zielmoleküle betrachtet, dasjenige ohne Alkylspacer (Abb. 24). Auf der linken Seite der Abbildung sind die relativen Energien der einfach verbundenen Strukturen, auf der rechten Seite die der doppelt verknüpften Moleküle abgebildet, die in Abb. 8 vorgestellt wurden. Vor der zweiten Klick-Reaktion ist das Konformer das energetisch stabilste, das zu separierten Ringen führt. Das Konformer, das zum eigentlich gewünschten Catenan leitet, liegt nur 4,80 kJ/mol darüber. Bei Raumtemperatur ist also von einer Gleichverteilung auszugehen. Für das helikale Nebenprodukt konnte kein Minimum gefunden werden.

Bei den doppelt verknüpften Tetrameren entspricht auch das Nebenprodukt dem energetisch stabilsten, das in separierte Ringe zerfällt. Das helikale Nebenprodukt liegt mit 1,91 kJ/mol sehr nahe darüber. Die Molekülstruktur, die letztendlich zum helikalen Nebenprodukt geführt hat, war ursprünglich als das Catenan ausgerichtet gewesen. Während der Voroptimierungsrechnung (B-LYP, SVP-Basis) läuft eine Drehung der Ausschnitte aus den beiden Polymersträngen in der Form ab, dass sie sich um 180°

gegeneinander verdrehen. Die so erreichte Form entspricht dem helikalen Nebenprodukt. Diese Bewegung entspricht nicht der chemischen Intuition, da sie in Realität einer Rotation des Polymerstrangs im Raum entspräche. Für das doppelt verknüpfte Catenan konnte keine stabile Konformation gefunden werden.

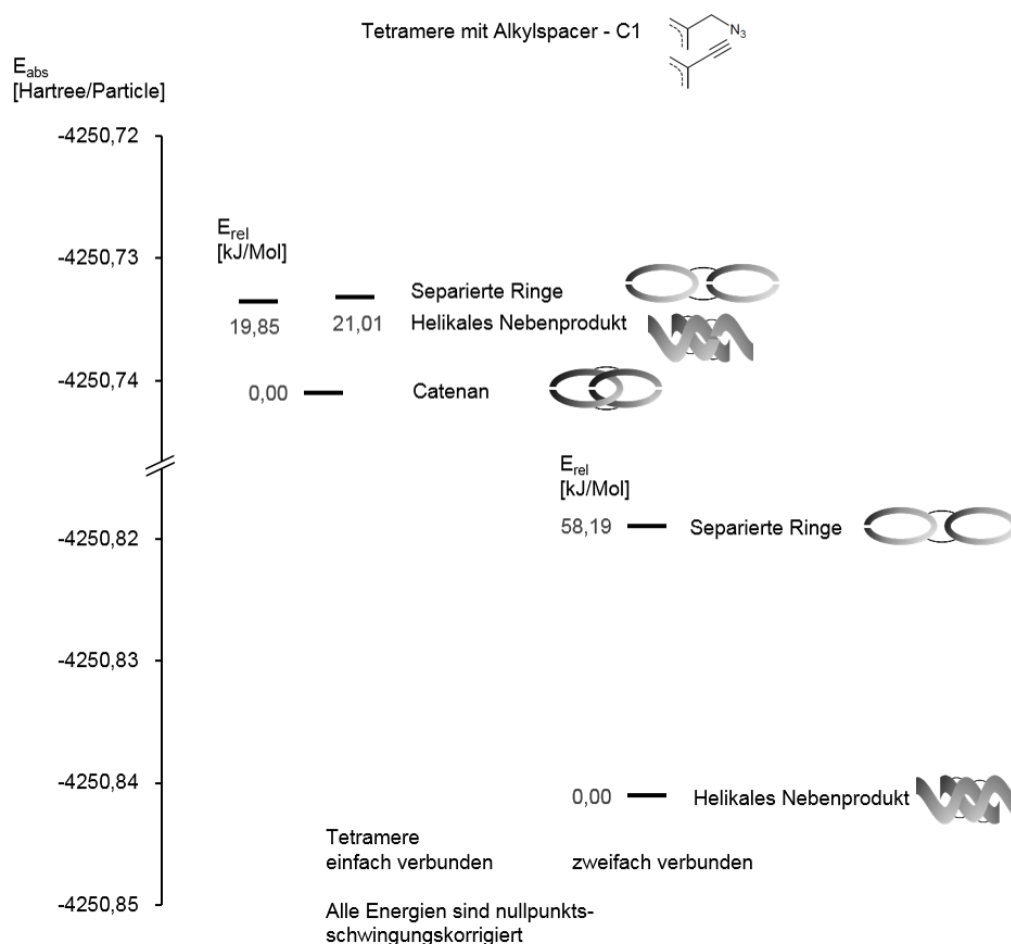


Abb. 25 Relative Energien C1.

Betrachtet man nun das zweite mit einem Methyl-Spacer versehene Zielmolekül (Abb. 25), so fällt auf, dass die Reihenfolge der relativen Energien der einfach verknüpften Tetramere eine andere ist. In diesem Fall ist das erwünschte Catenan das energetisch stabilste Konformer. Die beiden Nebenprodukte liegen mit 19,85 kJ/mol (helikales Nebenprodukt) sowie mit 21,01 kJ/mol (separierte Ringe) deutlich darüber. Unter den doppelt verbundenen Strukturen ist das helikale Nebenprodukt die stabilste Konformation. Auch hier hat sich diese Konformation durch Rotation der

ursprünglichen Catenanstruktur eingestellt. Das in vereinzelte Ringe zerfallende Nebenprodukt ist mit einer relativen Energie von 58,19 kJ/mol energetisch deutlich höher liegend. Für das doppelt verbundene Catenan konnte auch hier keine optimierte Struktur gefunden werden.

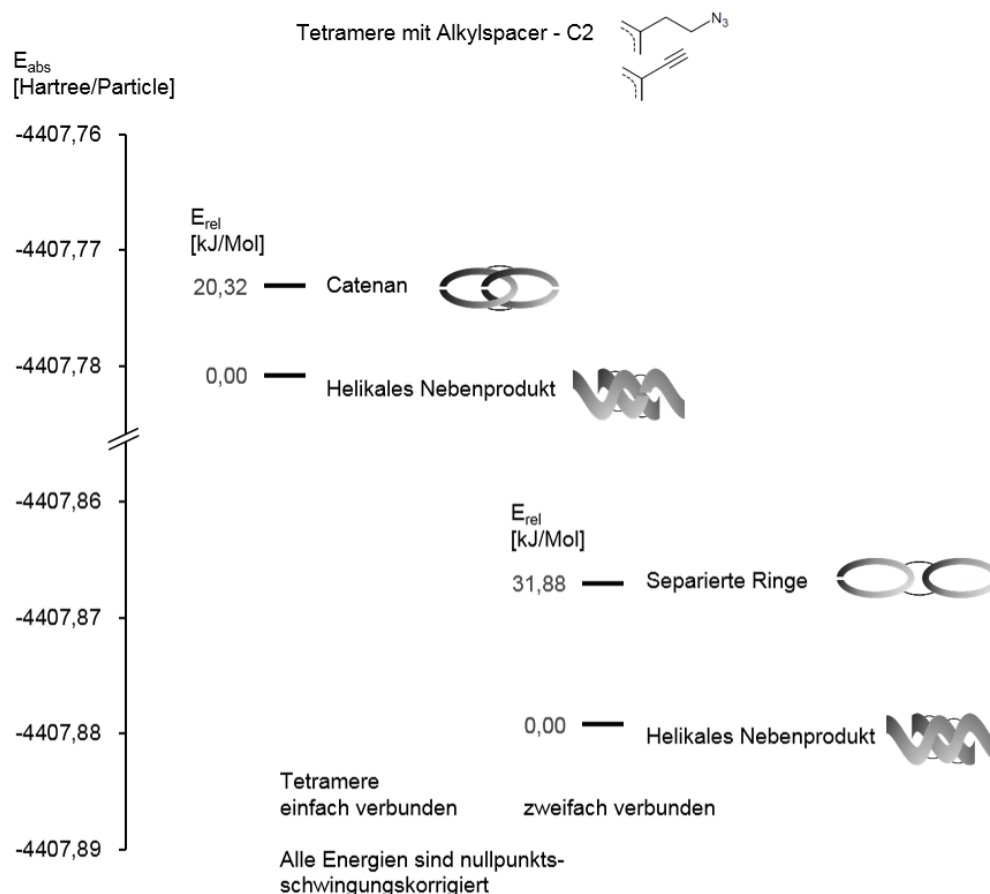


Abb. 26 Relative Energien C2.

Für das Monomer mit zwei Kohlenstoffatomen als Alkylspacer an der Azid-Funktionalität (Abb. 26) ist bei den einfach durch Klick-Reaktion verknüpften Tetrameren das helikale Nebenprodukt deutlich bevorzugt gegenüber dem Catenan, das 20,32 kJ/mol darüber gelegen ist. Für das Nebenprodukt, das in separierte Ringe zerfällt, konnte keine stabile Struktur optimiert werden.

Bei den doppelten verbundenen Tetrameren entspricht die qualitative Anordnung der relativen Energien derjenigen beim Molekül mit C1-Spacer. Auch hier ist das helikale Nebenprodukt am stabilsten, die separierten Ringe liegen mit 31,88 kJ/mol deutlich

darüber. Wiederum hat sich das helikale Nebenprodukt durch Verdrillung der Catenan-Konformation herausgebildet. Auch hier konnte keine stabile Konformation für das Catenan gefunden werden.

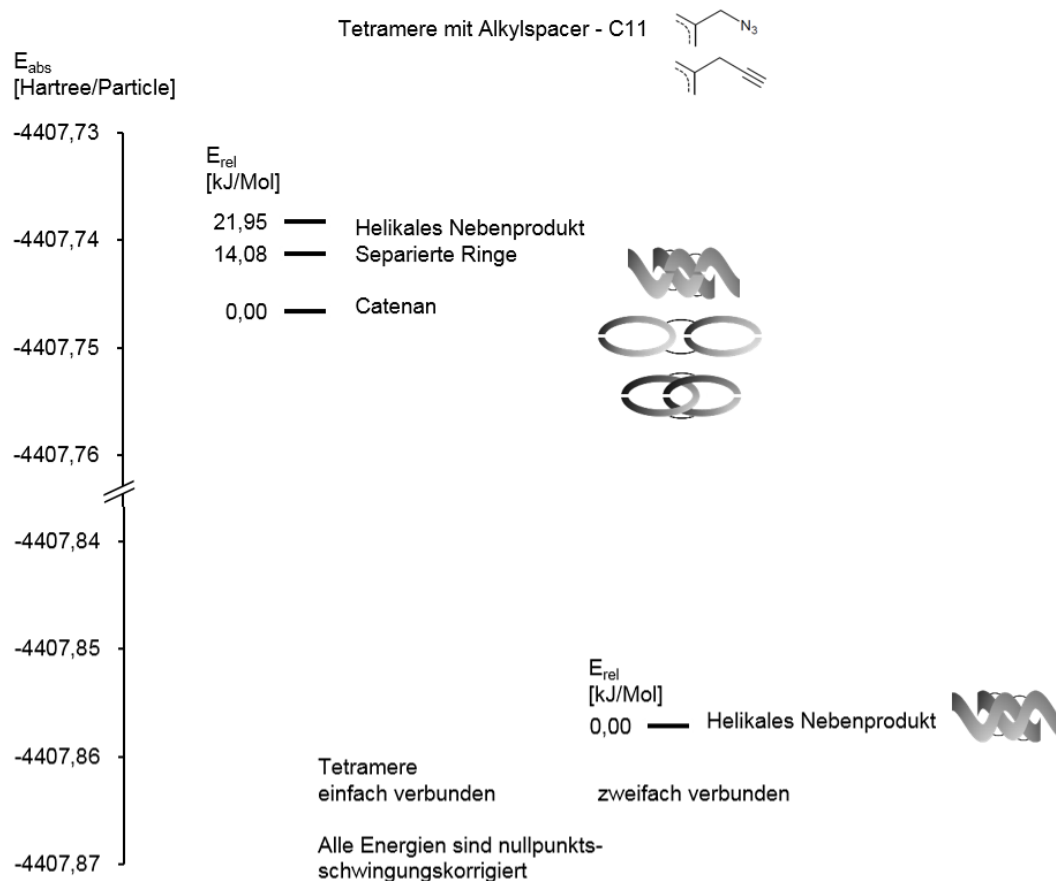


Abb. 27 Relative Energien C11.

Das vierte mögliche Zielmolekül, welches mit jeweils einem Methyl-Spacer an jeder Azid- sowie Alkin-Funktionalität versehen ist, soll nun im Fokus stehen (Abb. 27). Bei den einfach verknüpften Tetrameren ergibt sich hier das gewünschte Catenan als die deutlich stabilste Form. Die separierten Ringe (14,08 kJ/mol) sowie das helikale Nebenprodukt (29,95 kJ/mol) sind energetisch deutlich darüber gelegen.

Bei den doppelt verknüpften Strukturen konnte nur für das helikale Nebenprodukt ein energetisches Minimum gefunden werden. Erneut hat sich diese Konformation aus der ursprünglichen Catenan-Konformation ausgebildet.

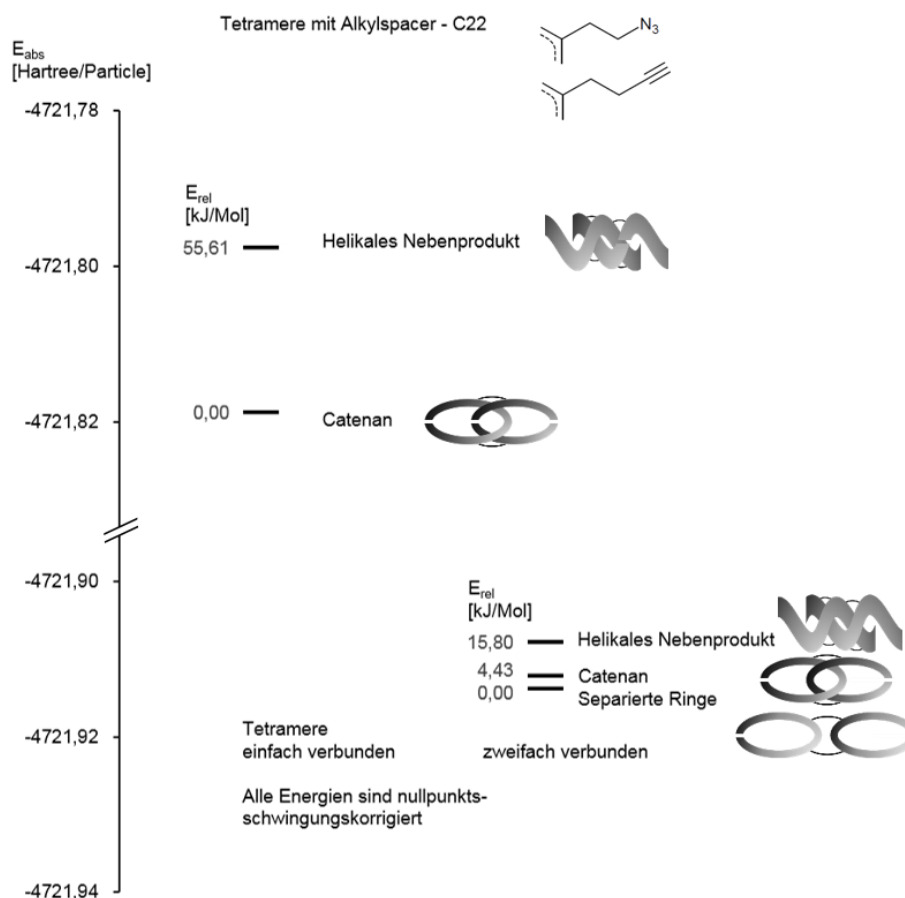


Abb. 28 Relative Energien C22.

Abschließend wird das größte der möglichen Zielmoleküle betrachtet (Abb. 28). Hier sind jeweils zwei Kohlenstoffatome zwischen dem Dibenzonorbornadien-Grundgerüst und der Azid- beziehungsweise Ethin-Gruppe eingeschoben. Dieser Strukturvorschlag erweist sich als besonders vielversprechend. Bei den einfach verknüpften Tetrameren ist das catenanförmige das energetisch günstigste. Das helikale Nebenprodukt liegt 55,61 kJ/mol darüber. Für das Nebenprodukt der separierten Ringe wurde keine stabile Struktur gefunden.

Zwar sind bei dem doppelt verbundenen Tetramer die separierten Ringe energetisch am weitesten abgesenkt, doch die Catenanstruktur liegt mit 4,43 kJ/mol nur unwesentlich darüber. Das helikale Nebenprodukt ist um 15,8 kJ/mol darüber gelegen.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass für die einfach verbundenen Tetramer-Strukturen von C0 über C1 bis C2 abwechselnd das Catenan und jeweils eines der Nebenprodukte energetisch bevorzugt sind. Dieser alternierende Effekt könnte auf die unterschiedlichen Ringgrößen im Catenan zurückzuführen sein, je nachdem wie lang die eingeschobenen Alkylspacer sind. Nur für das größte der Moleküle konnte bei den doppelt verbundenen Strukturen eine stabile Catenan-Konformation gefunden werden, die sich nicht spontan in das helikale Nebenprodukt umwandelt. Aus den hier erzielten Ergebnissen lässt sich ableiten, dass das größte der Moleküle (C22) das aussichtsreichste für eine mögliche Laborsynthese ist. Sowohl die einfach als auch die doppelt verbundene Struktur des gewünschten Catenans ist energetisch günstig gelegen im Vergleich zu den Nebenprodukten. Außerdem verbessert die erhöhte Flexibilität, die das Molekül durch den Ethylspacer erhält, die Reaktionswahrscheinlichkeit und verbessert die Bewegungsfreiheit der topologisch gebundenen Catenan-Kettenglieder im Endprodukt. Schill et al. stellen anhand von Betrachtungen des Stuart-Briegleb-Kalottenmodells die Bedingung auf, dass Catenane erst ab einer Ringgröße von 20 CH₂-Einheiten möglich sind [2]. Dieses Kriterium erfüllt das Molekül C22 mit 30 Atomen entlang des Kreisbogens der einzelnen Kettenglieder, wenn auch nicht die Flexibilität einer reinen CH₂-Kette vorliegt.

Bei allen betrachteten Zielmolekülen, unabhängig von der Größe des Alkylspacers, liegen die Produkte der zweiten Klick-Reaktion unterhalb der einfach verknüpften Moleküle. Da während der Klick-Reaktion weder Atome hinzugefügt noch entfernt werden, können die relativen Energieabstände verglichen werden. Es zeigt sich, dass die Produkte energetisch grundsätzlich stabiler sind als die Edukte. Diese scheinen also thermodynamisch zugänglich zu sein. Über die Höhe der Aktivierungsenergien lässt sich aus den relativen Energien alleine keine Aussage treffen. Die kinetische Zugänglichkeit bleibt also offen. Die Größe der energetischen Absenkung beträgt etwa 0,1 Hartree pro Teilchen. Dies entspräche einer Energiedifferenz von rund 260 kJ/mol. Dieser absolute Wert passt sehr gut zur beobachtbaren Größenordnung der Reaktionsenthalpie der Huisgen-Reaktion im Experiment mit $\Delta H^0 = -209$ bis -272 kJ/mol (-50 bis -65 kcal/mol) [45].

Die folgende Abbildung 29 zeigt die Abstände derjenigen Azid- und Alkin-Gruppen, die sich im Rahmen der zweiten Klick-Reaktion verknüpfen. Zur Abstandsmessung wurden das terminale Kohlenstoffatom der Ethin-Gruppen sowie das innerste Stickstoffatom der Azid-Gruppen als Bezugspunkt gewählt. Im Verlauf des Reaktionsmechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition addiert sich der katalysierende Cu(I)-Komplex zunächst an das Alkin. Im zweiten Schritt bildet sich ein zyklischer Übergangszustand zum Azid, wobei das terminale Kohlenstoffatom des Ethinylrestes in die Nähe des innersten Azid Stickstoffes rückt [46].

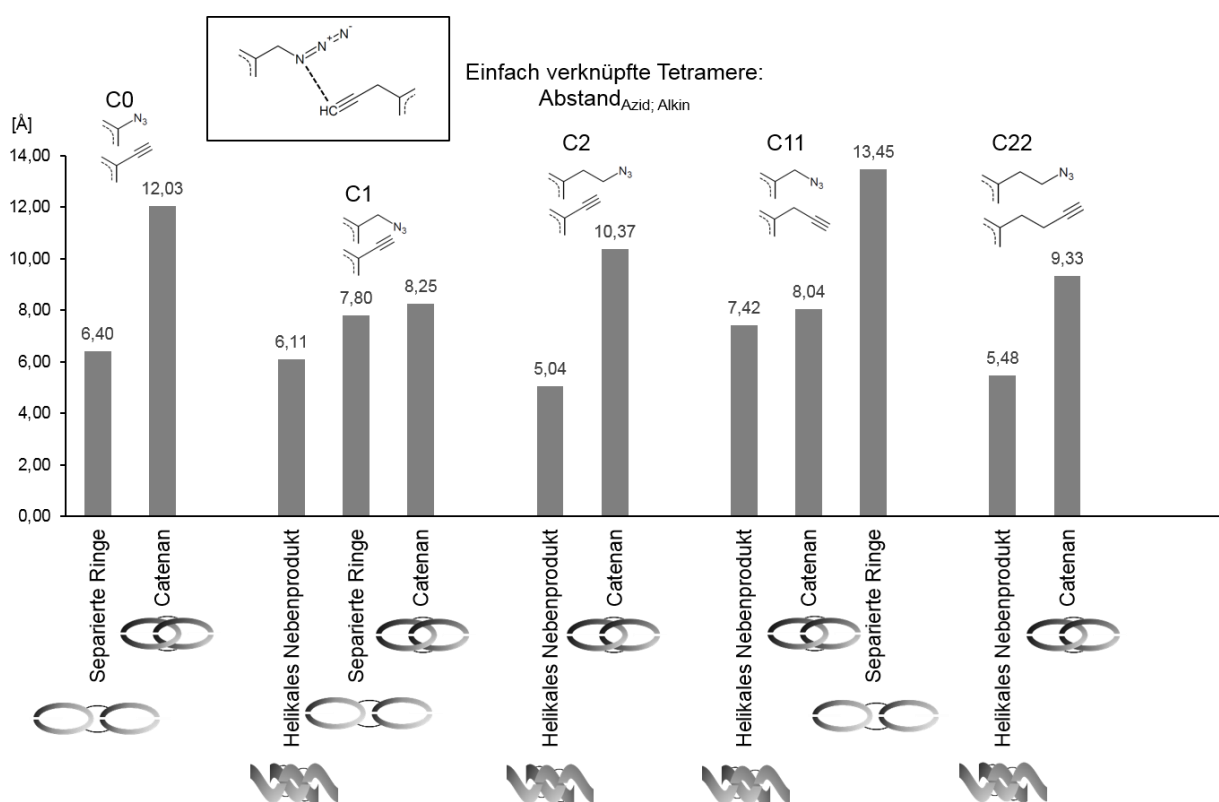


Abb. 29 Abstand der Azid- und Alkinfunktionalitäten vor deren Verknüpfung im Rahmen der zweiten Klickreaktion.

Beim Molekül ohne Alkylspacer, C0, beträgt der Abstand im einfach verknüpften Konformer, das zu separierten Ringen führt, 6,40 Å; in der einfach verknüpften Struktur die zum Catenan führt 12,03 Å.

Das Molekül mit einem Methyl-Spacer an der Azid-Funktionalität weist Abstände von 6,11 Å beim helikalen Nebenprodukt, 7,80 Å bei den separierten Ringen sowie 8,25 Å beim Catenan auf.

Das nächst größere Molekül, C2, mit Ethylgruppen zwischen den aromatischen Systemen und den Azidgruppen, ist gekennzeichnet durch einen Abstand von 5,04 Å beim helikalen Nebenprodukt sowie 10,37 Å beim Konformer, das zum Catenan führt. Im Monomermolekül C11 mit jeweils einem Methyl-Spacer an den Azid- und Alkin-Funktionalitäten sind die Abstände im helikalen Nebenprodukt (7,42 Å) und im Catenan (8,04 Å) ähnlich groß. Das Nebenprodukt, welches zu separierten Ringen führt, liegt mit 13,45 Å deutlich darüber.

Das größte der Monomere, mit Ethylspacern an Azid und Alkin, weist für das helikale Nebenprodukt einen Abstand von 5,48 Å auf. Im Konformer, das zum Catenan hin- führt, beträgt der Abstand 9,33 Å zwischen der Azid- und Alkin-Gruppe, die sich im Anschluss verknüpfen sollen.

Alles in allem sind die Abstände zwischen den zu verknüpfenden Funktionalitäten relativ groß. Für alle berechneten Strukturen sind bei Nebenprodukten die Abstände am geringsten und nicht beim erwünschten Catenan. Dennoch ist anzunehmen, dass hierdurch der Reaktionsablauf nicht gestört wird, da die Klick-Reaktion durch einen raumgreifenden Cu(I)-Komplex unter Beteiligung von zwei Cu-Zentren katalysiert wird [38]. Somit können auch größere Abstände zwischen den Substraten überbrückt werden.

3.2.1 IR-Spektren

Art der Schwingung	Catenan [cm ⁻¹]	Separierte Ringe [cm ⁻¹]	Helikales Nebenprodukt [cm ⁻¹]
Streckschwingung COO-H (freie Carbonsäure)	3621	3634	3623
Streckschwingung N-H (Amid)	3479	3503	3500
Streckschwingung COO-H (freie Carbonsäure)	3217	3384	3319
Streckschwingung C-H (Benzolring)	3061	3057	3060
Asymmetrische Streckschwingung C-H ₂ (an der Norbornan-Brücke)	3008	3004	3011
Asymmetrische Streckschwingung C-H ₂ (an der Norbornan-Brücke)	2953	2949	2948
Streckschwingung N-N (Azid)	2171	2180	2169
Streckschwingung C=O (freie Carbonsäure)	1771	1767	1780
Streckschwingung C=O (Amid)	1707	1678	1690
Scherschwingung N-H ₂ (Aminogruppe)	1613	1621	1607
Rocking N-H (Amid)	1472	1444	1474
Wagging C-H ₂ (aliphatisch)	1327	1295	1271
Wagging N-H ₂ (Aminogruppe)	601	695	559

Tab. 1 Zuordnung der Schwingungen der IR-Spektren aus Abb. 30.

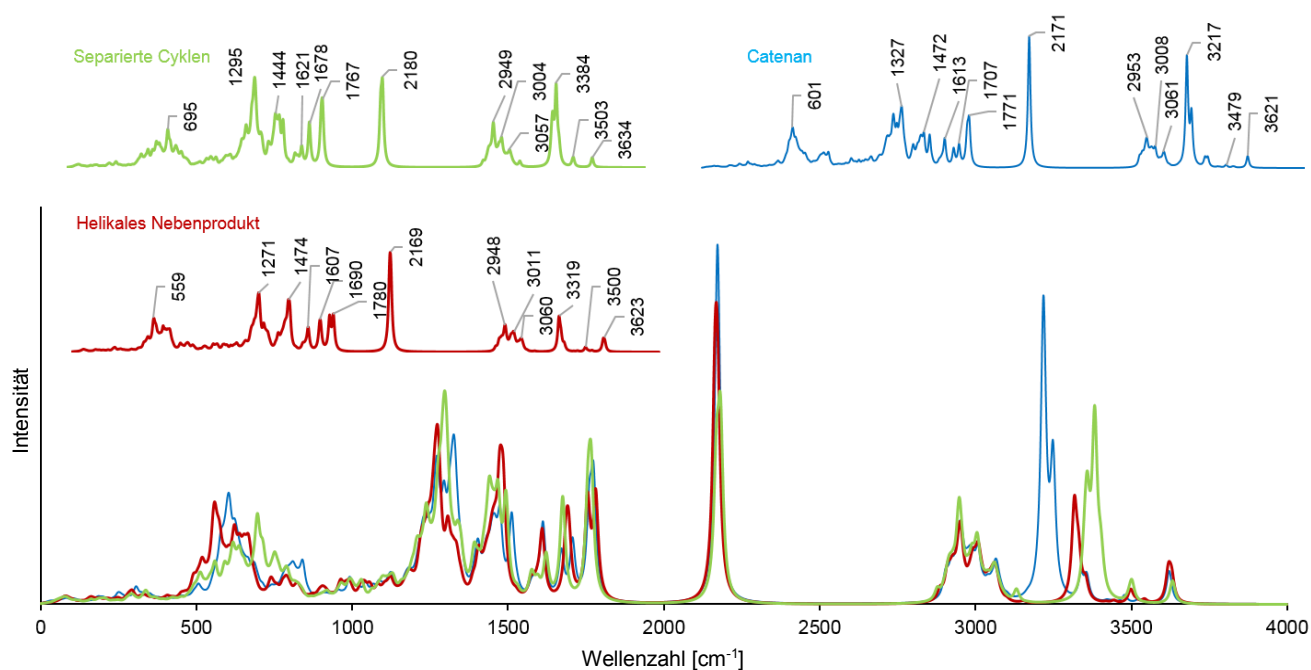


Abb. 30 IR-Spektren der doppelt verknüpften Strukturen für C22.

Abschließend soll auf die Infrarot-(IR)-Spektren der doppelt verknüpften Tetramerstrukturen mit Ethylspacern (C22) näher eingegangen werden.

Im hochfrequenten Bereich von 2900 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} finden sich Streckschwingungen, an denen leichte Wasserstoffatome beteiligt sind. Besonders energiereich sind die Schwingungen der an Heteroatome gebundenen Wasserstoffatome. Asymmetrische Streckschwingungen der Protonen des Kohlenstoffgerüsts sind weniger energiereich. Die höchsten Intensitäten weisen die N-N-Streckschwingungen in den Azidsubstituenten im Bereich um 2170 cm^{-1} auf. Weniger energiereich sind die C-O-Streckschwingungen im Bereich 1600 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} . Es schließen sich Deformationsschwingungen in Form von Scherschwingungen der Aminogruppen sowie Rocking und Wagging der Wasserstoffatome an (600 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1}).

Bei der Synthese von Catenanen ist die Unterscheidung des gewünschten Produktes von polymeren Nebenprodukten häufig problematisch. Differenzen der Spektren der möglichen Produkte sind daher von besonderem Interesse. Die größten Unterschiede zwischen den Reaktionsprodukten ergeben sich für die Wasserstoff-Streckschwingungen der freien Carbonsäuren. Die Frequenzen variieren hierfür zwischen

3217 cm^{-1} beim Catenan, 3319 cm^{-1} beim helikalen Nebenprodukt und 3384 cm^{-1} bei den separierten Ringen.

Weitere Unterschiede treten bei den Wagging-Schwingungen der aliphatischen Protonen auf. Sie liegen im Bereich 1271 cm^{-1} (helikales Nebenprodukt), über 1295 cm^{-1} (separierte Ringe) bis zu 1327 cm^{-1} (Catenan). Diese Differenzen sind allerdings nur gering und die verschiedenen Formen damit schwer unterscheidbar.

Weitere Unterschiede der IR-Spektren der verschiedenen Produkte existieren im Bereich der Wagging-Schwingungen der N-H₂-Protonen. Hier sind die Unterschiede zwischen den Produkten etwas größer. Beim helikalen Nebenprodukt tritt dieses Signal bei 559 cm^{-1} auf, beim Catenan bei 601 cm^{-1} und bei den separierten Zyklen bei 695 cm^{-1} .

Insgesamt zeigt sich, dass es zwar Unterschiede in den berechneten IR-Spektren gibt, diese aber vor allem im Bereich der Amino- und Säuregruppen auftreten. Diese funktionellen Gruppen wären allerdings im tatsächlichen Polymerverband nicht frei, sondern würden die Konnektionsstellen zu den nächsten Monomerbausteinen im Polymerstrang bilden. Diese deutlich unterschiedlichen Signale würden also nicht auftreten. Es verbleiben die C-H-Schwingungen der aliphatischen Protonen als Unterscheidungsmerkmal der unterschiedlichen Produkte, die allerdings nur geringe Frequenzunterschiede ergeben.

Insgesamt sind die im IR-Spektrum auftretenden Charakteristika der verschiedenen Produkte sehr gering. Ein verlässlicher Nachweis des gewünschten Catenans im Produktgemisch ist folglich mit dieser Methode nicht möglich.

4 Fazit und Ausblick

Bei der hier vorgeschlagenen Catenansynthese ist die Erhaltung der räumlichen Information bei gleichzeitig möglichst großer sterischer Flexibilität problematisch. Einerseits ist es notwendig, dass die benötigte spezifische Überkreuzung der Moleküle erfolgt, um zur Catenan-Topologie zu gelangen. Andererseits führt eine starre räumliche Struktur zu einer geringeren Reaktionswahrscheinlichkeit und zu größerer Ringspannung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuartiges Verfahren zur Polycatenansynthese vorgestellt. Ein hierfür geeignetes Praecursor-Molekül wurde eingegrenzt. Ein weiterer Schritt wäre die Synthese der Zielmoleküle, um deren tatsächliche Eignung als Polycatenan-Praecursor abschätzen zu können.

Die hier gemachten Berechnungen beziehen keine Lösungsmittelleffekte mit ein. Um das Polyamid zu bilden, wäre die Schotten-Baumann-Methode unter Umsetzung des Säurechlorids in wässriger Lösung denkbar [47] oder alternativ in Pyridin als Lösungsmittel und Base in der Einhorn-Variante [48]. Bei der Huisgen-Klickreaktion kann THF eingesetzt werden [38]. Sharpless et al. schlagen hierbei die Verwendung von Wasser vor [49] [50]. Um die hier gemachten ersten Annäherungen an die Entwicklung eines Polycatenan-Praecursors zu erweitern, ist die Einbeziehung von Umgebungseffekten notwendig. Hierbei kann es zur Beeinflussung der Geometrien und der absoluten wie auch der relativen Energie der Moleküle untereinander kommen. Eine Einschränkung der Ergebnisse besteht darin, dass die hier verwendeten Methoden nur eine Relaxation in das jeweils der Startgeometrie am nächsten gelegene energetische Minimum erlauben. Hierbei wird nicht notwendiger Weise ein globales Minimum erreicht. Für die Optimierung der Te-tramere wird stets von einer parallelen Anordnung der Polymerstränge als Ausgangsgeometrie ausgegangen. Andere Startgeometrien könnten zu anderen energetischen Minima führen.

In den Rechnungen werden stets Ausschnitte größerer Systeme betrachtet. Dimere als Ersatzsysteme für die Polyamidstränge. Tetramere als pars pro toto der Quervernetzung zweier Polymerstränge. Hierbei sind in den Berechnungen keine Koordinaten eingefroren worden, um den Systemen größtmögliche Freiheit in der Relaxation

zu ermöglichen. Dies hat den Nachteil, dass während der Optimierung Freiheitsgrade existieren, die im polymeren Verband nicht vorhanden sind. Zum Beispiel wurden für alle doppelt durch Klickreaktion vernetzten Tetramere Strukturen in der Catenan-Konformation zusammengesetzt. Während der Vorooptimierungen (B-LYP, SVP-Basis) verdrehen sich die zuvor parallel ausgerichteten Ausschnitte der Polyamidketten um ca. 180° gegeneinander. Dies wird in Realität so nicht ablaufen und widerspricht der chemischen Intuition, da dies einer Rotation eines Makromoleküls im Raum entspräche. Um diese Verdrehung gegeneinander zu unterbinden, müssten einzelne Koordinaten eingefroren werden oder die Ausrichtung der Monomere zueinander durch Hilfsbindungen an den Enden der Tetramere fixiert werden. Beispielsweise durch intermolekulare Amidbindungen zwischen beiden Polymersträngen jeweils an den terminalen funktionellen Gruppen.

Bei der Auswertung der IR-Spektren der doppelt durch Klick-Reaktion verbundenen Tetramere zeigt sich, dass das Catenan und seine Nebenprodukte mit dieser Methode nur schwer unterscheidbar sind. Ein Nachweis vor der Hydrolyse der Polyamidbindungen scheint also schwierig. Ein möglicher Ansatz könnte nach diesem Hydrolyseschritt erfolgen. Das eine Nebenprodukt würde in vereinzelte Zyklen zerfallen und ließe sich folglich leicht entfernen. Problematischer stellt sich die Unterscheidung des helikalen Nebenproduktes vom gewünschten Catenan dar. Beide haben hohe Molekulargewichte aufgrund ihrer polymeren Struktur und sind durch 1,2,3-Triazole zwischen den Dibenzonorbodien-Bausteinen verknüpft. Nimmt man jedoch an, dass sich die beiden Polymerstränge des helikalen Nebenproduktes nach der Hydrolyse voneinander trennen, kann man sich einen anderen Effekt zu Nutze machen: Charakteristisch für das Catenan ist, dass es im Vergleich zum helikalen Nebenprodukt ein doppelt so hohes Molekulargewicht bei gleicher Kettenlänge hat.

5 Anhang

5.1 Anhang: Geometrie-Daten

Bindung	Bindungslängen			Winkel	Bindungswinkel		
	berechnet [Å]	Xray [Å]	Δ [Å]		berechnet [°]	Xray [°]	Δ [°]
C1-15	1,574	1,531	0,043	C1-2-14	106,1	102,1	4,00
C9-14	1,421	1,384	0,037	C7-8-9	106,1	103,4	2,70
C11-12	1,407	1,371	0,036	C10-11-12	120,7	122,5	-1,80
C9-10	1,398	1,429	-0,031	C9-10-11	118,4	116,8	1,60
C2-3	1,398	1,427	-0,029	C1-8-15	93,7	95,1	-1,40
C5-6	1,417	1,389	0,028	C12-13-14	118,4	117,3	1,10
C8-15	1,574	1,547	0,027	C1-13-14	132,6	131,6	1,00
C1-2	1,543	1,520	0,023	C2-3-7	120,9	120,1	0,80
C13-14	1,398	1,416	-0,018	C3-4-5	120,7	121,4	-0,70
C6-7	1,398	1,412	-0,014	C7-8-15	98,9	99,6	-0,70
C2-7	1,421	1,409	0,012	C2-3-4	118,4	117,8	0,60
C10-11	1,417	1,405	0,012	C6-7-8	132,6	133,2	-0,60
C3-4	1,417	1,408	0,009	C1-14-15	98,9	99,5	-0,60
C8-9	1,543	1,534	0,009	C9-13-14	120,9	121,5	-0,60
C7-8	1,543	1,536	0,007	C5-6-7	118,4	118,8	-0,40
C4-5	1,407	1,404	0,003	C11-12-13	120,7	121,1	-0,40
C12-13	1,417	1,414	0,003	C8-9-10	132,6	132,3	0,30
C1-14	1,543	1,541	0,002	C9-10-14	120,9	120,8	0,10
				C4-5-6	120,7	120,8	-0,10
				C1-2-3	132,6	132,6	0,00
				C2-6-7	120,9	120,9	0,00

Tab. 2 Dibenzonorbordien – Bindungslängen und -winkel aus Turbomole (6-31G, B3-LYP) im Vergleich zum Röntgenbeugungsexperiment [39].**

Bindungslängen				Bindungslängen			
Bindung	6-31G**	6-311G**	Δ	Bindung	6-31G**	6-311G**	Δ
	[Å]	[Å]	[Å]		[Å]	[Å]	[Å]
C1-C2	1,53	1,53	0,00	C22-C23	1,43	1,43	0,00
C1-C14	1,54	1,54	0,00	C22-C33	1,43	1,43	0,00
C1-C15	1,56	1,56	0,00	C23-C24	1,39	1,39	0,00
C2-C3	1,38	1,38	0,00	C24-C25	1,54	1,54	0,00
C2-C7	1,41	1,41	0,00	C25-C26	1,53	1,53	0,00
C3-C4	1,40	1,40	0,00	C25-C32	1,56	1,56	0,00
C4-C5	1,40	1,40	0,00	C26-C27	1,39	1,38	0,01
C5-C6	1,43	1,42	0,01	C26-C31	1,41	1,41	0,00
C6-C7	1,40	1,39	0,01	C27-C28	1,40	1,40	0,00
C6-C16	1,51	1,51	0,00	C28-C29	1,40	1,40	0,00
C7-C8	1,54	1,54	0,00	C29-C30	1,43	1,43	0,00
C8-C9	1,53	1,53	0,00	C29-C35	1,43	1,43	0,00
C8-C15	1,56	1,56	0,00	C30-C31	1,39	1,39	0,00
C9-C10	1,39	1,38	0,01	C33-C34	1,21	1,21	0,00
C9-C14	1,41	1,40	0,01	C35-C36	1,21	1,21	0,00
C10-C11	1,40	1,40	0,00	C16-O39	1,23	1,22	0,01
C11-C12	1,40	1,40	0,00	C17-O40	1,37	1,37	0,00
C12-C13	1,42	1,42	0,00	C17-O41	1,20	1,20	0,00
C13-C14	1,39	1,39	0,00	C5-N42	1,42	1,42	0,00
C13-C17	1,50	1,51	-0,01	C12-N45	1,41	1,41	0,00
C18-C19	1,53	1,53	0,00	C16-N38	1,37	1,37	0,00
C18-C31	1,54	1,54	0,00	C23-N37	1,39	1,39	0,00
C18-C32	1,56	1,56	0,00	C30-N38	1,41	1,41	0,00
C19-C20	1,39	1,39	0,00	N42-N43	1,24	1,23	0,01
C19-C24	1,40	1,40	0,00	N43-N44	1,14	1,13	0,01
C20-C21	1,40	1,39	0,01	N45-N46	1,24	1,23	0,01
C21-C22	1,41	1,40	0,01	N46-N47	1,14	1,13	0,01

**Tab. 3 Dimer in der gewünschten Konformation – Bindungslängen aus Turbomole
Vergleich der Basissätze (6-31G**, 6-311G**).**

Bindungswinkel				Bindungswinkel			
Winkel	6-31G**	6-311G**	Δ	Winkel	6-31G**	6-311G**	Δ
	[°]	[°]	[°]		[°]	[°]	[°]
C1-C2-C3	131,7	131,8	-0,1	C20-C19-C24	121,7	121,6	0,1
C1-C2-C7	107,2	107,2	0,0	C20-C21-C22	121,8	121,8	0,0
C1-C14-C9	106,2	106,3	-0,1	C21-C22-C23	120,3	120,3	0,0
C1-C14-C13	131,9	131,9	0,0	C21-C22-C33	120,6	120,5	0,1
C1-C15-C8	94,2	94,1	0,1	C22-C23-C24	116,9	116,9	0,0
C2-C1-C14	105,3	105,3	0,0	C22-C33-C34	177,8	178,1	-0,3
C2-C1-C15	98,7	98,7	0,0	C23-C22-C33	119,0	119,2	-0,2
C2-C3-C4	118,4	118,4	0,0	C23-C24-C25	131,7	131,6	0,1
C2-C7-C6	121,8	121,8	0,0	C24-C25-C26	105,6	105,5	0,1
C2-C7-C8	106,0	106,1	-0,1	C24-C25-C32	98,9	99,0	-0,1
C3-C2-C7	121,1	121,0	0,1	C25-C26-C27	131,4	131,4	0,0
C3-C4-C5	120,9	121,0	-0,1	C25-C26-C31	106,6	106,6	0,0
C4-C5-C6	121,4	121,3	0,1	C26-C25-C32	99,1	99,1	0,0
C5-C6-C7	116,4	116,5	-0,1	C26-C27-C28	118,2	118,3	-0,1
C5-C6-C16	125,5	125,3	0,2	C26-C31-C30	120,2	120,3	-0,1
C6-C7-C8	132,2	132,1	0,1	C27-C26-C31	122,0	121,9	0,1
C7-C6-C16	118,1	118,1	0,0	C27-C28-C29	121,1	121,1	0,0
C7-C8-C9	105,5	105,4	0,1	C28-C29-C30	120,2	120,1	0,1
C7-C8-C15	99,1	99,0	0,1	C28-C29-C35	119,9	119,8	0,1
C8-C9-C10	132,6	132,6	0,0	C29-C30-C31	118,3	118,4	-0,1
C8-C9-C14	107,0	107,0	0,0	C29-C35-C36	179,1	179,3	-0,2
C9-C8-C15	98,7	98,7	0,0	C30-C29-C35	119,9	120,1	-0,2
C9-C10-C11	118,8	118,8	0,0	C31-C18-C32	98,7	98,7	0,0
C9-C14-C13	121,8	121,8	0,0	C6-C16-O39	120,5	120,5	0,0
C10-C9-C14	120,4	120,4	0,0	C13-C17-O40	114,3	114,1	0,2
C10-C11-C12	121,0	121,0	0,0	C13-C17-O41	125,4	125,4	0,0
C11-C12-C13	120,4	120,4	0,0	N38-C16-O39	122,7	122,9	-0,2
C12-C13-C14	117,5	117,6	-0,1	C5-N42-N43	118,8	119,0	-0,2
C12-C13-C17	121,6	121,6	0,0	C12-N45-N46	118,6	118,8	-0,2
C14-C1-C15	99,1	99,0	0,1	N42-N43-N44	172,7	172,9	-0,2
C14-C13-C17	120,9	120,8	0,1	N45-N46-N47	172,3	172,7	-0,4
C18-C19-C20	131,7	131,6	0,1	C16-N38-C30	126,4	126,3	0,1
C18-C19-C24	106,7	106,7	0,0	N37-C23-C22	120,6	120,8	-0,2
C18-C31-C26	106,3	106,4	-0,1	N37-C23-C24	122,4	122,2	0,2
C18-C31-C30	133,4	133,3	0,1	N38-C16-C6	116,7	116,5	0,2
C18-C32-C25	93,8	93,8	0,0	N38-C30-C29	117,2	117,5	-0,3
C19-C18-C31	106,0	105,8	0,2	N38-C30-C31	124,5	124,1	0,4
C19-C18-C32	99,0	99,1	-0,1	N42-C5-C4	121,2	121,3	-0,1
C19-C20-C21	117,6	117,6	0,0	N42-C5-C6	117,4	117,4	0,0
C19-C24-C23	121,7	121,8	-0,1	N45-C12-C11	123,2	123,3	-0,1
C19-C24-C25	106,5	106,6	-0,1	N45-C12-C13	116,4	116,3	0,1

**Tab. 4 Dimer in der gewünschten Konformation – Bindungswinkel aus Turbomole
Vergleich der Basissätze (6-31G**, 6-311G**).**

5.2 Anhang: Energie-Daten

Molekül	E _{abs} nach letzter Optimierung in Gaussian		E _{abs} nach erster Optimierung in Turbomole		ΔE _{abs} (Turbomole-Gaussian)	
	[Hartree/Particle]	[kJ/Mol]	[Hartree/Particle]	[kJ/Mol]	[Hartree/Particle]	[kJ/Mol]
C0 _{erwünscht}	-2.048,544044		-2047,321754		1,222290	3209,12
C0 _{unerwünscht}	-2.048,537626		-2047,315354		1,222272	3209,08
C1 _{erwünscht}	-2.127,165205		-2125,882689		1,282516	3367,25
C1 _{unerwünscht}	-2.127,158386		-2125,875811		1,282575	3367,40
C2 _{erwünscht}	-2.205,800404		-2204,457805		1,342599	3524,99
C2 _{unerwünscht}	-2.205,791138		-2.204,448521		1,342617	3525,04

Tab. 5 Einfluss des Wechsels von Gaussian (6-31G, B3-LYP) zu Turbomole (6-31G**, B3-LYP) auf die absoluten Energien.**

Molekül	E _{rel} nach dem letzten Optimierungsschritt in Gaussian		E _{rel} nach dem ersten Optimierungsschritt in Turbomole	
	[Hartree/Particle]	[kJ/Mol]	[Hartree/Particle]	[kJ/Mol]
C0	0,006418	16,85	0,006400	16,80
C1	0,006819	17,90	0,006878	18,06
C2	0,009266	24,33	0,009284	24,37

Tab. 6 Einfluss des Wechsels von Gaussian (6-31G, B3-LYP) zu Turbomole (6-31G**, B3-LYP) auf die relativen Energien (E_{unerwünscht}-E_{erwünscht}).**

6 Literaturverzeichnis

- [1] Langenscheidt Taschenwörterbuch: Latein. Langenscheidt Verlag, 44. Auflage, **2000**.
- [2] G. Schill & C. Zürcher. Mechanisch verknüpfte Moleküle Catenane und Rotaxane. *Naturwissenschaften*, 58(1): 40-45, **1971**.
- [3] O. Safarowsky, B. Windisch, A. Mohry, F. Vögtle. Nomenclature for Catenanes, Rotaxanes, Molecular Knots, and Assemblies Derived from These Structural Elements. *Journal für praktische Chemie*, 342, 5, 437-444, **2000**.
- [4] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage. Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey Through the World of Molecular Topology. Wiley-VCH, **1999**.
- [5] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage. Interlocking of Molecular Threads: From the Statistical Approach to the Templated Synthesis of Catenanes. *Chemical Reviews*, 87, 4, 795-810, **1987**.
- [6] B. Hudson, J. Vinograd. Catenated Circular DNA Molecules in HeLa Cell Mitochondria. *Nature*, 216, 647-652, **1967**.
- [7] D. A. Clayton, J. Vinograd. Circular Dimer and Catenate Forms of Mitochondrial DNA in Human Leukaemic Leukocytes. *Nature*, 216, 652-657, **1967**.
- [8] Z. Niu, H.W. Gibson. Polycatenanes. *Chemical Reviews*, 109, 6024-6046, **2009**.
- [9] S. Wu. Chain Structure and Entanglement. *Journal of Polymer Science (B)*, 27, 723-741, **1989**.
- [10] D.B. Amabilino, P.R. Ashton, A.S. Reder, N. Spencer, J.F. Stoddart. Olympiadane. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 33, 12, 1286-1290, **1994**.
- [11] E. Wassermann. The Preparation of Interlocking Rings: A Catenane. *Journal of the American Chemical Society*, 82, 4433-4434, **1960**.
- [12] (a) R. Jäger, F. Vögtle. Eine neue Synthesestrategie für Moleküle mit mechanischen Bindungen: nichtionische Templatsynthese amidverknüpfter Catenane und Rotaxane. *Angewandte Chemie*, 109, 966-980, **1997**;
- (b) F. Vögtle, T. Dünwald, T. Schmidt. Catenanes and Rotaxanes of the Amide Type. *Accounts of Chemical Research*, 29, 451-460, **1996**;
- (c) S. Baumann, R. Jäger, F. Ahuis, B. Kray, F. Vögtle. Flexible, Long-Chain Alkanediamines as Building Blocks for Catenanes – Steric Hindrance of Circumrotation by Derivatization. *Liebigs Annalen*, 4, 761-766, **1997**.
- [13] C. A. Hunter. Synthesis and structure elucidation of a new [2]-catenane. *Journal of the American Chemical Society*, 114, 5303-5311, **1992**.
- [14] (a) A.G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan. Einfache Synthese eines Benzylamid-[2]Catenans und seine Festkörperstruktur. *Angewandte Chemie*, 107, 1324-1327, **1995**;

- (b) A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J.P. Smart, M.D. Deegan. Strukturell variantenreiche und dynamisch vielseitige Benzylamid-[2]Catenane, die direkt aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien zugänglich sind. *Angewandte Chemie*, 107, 1327-1331, **1995**.
- [15] (a) R. P. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams. Ein [2]-Catenan auf Bestellung, *Angewandte Chemie*, 101, 1404-1408, **1989**;
(b) D. Philp, J. F. Stoddart. Selbstorganisation in natürlichen und in nichtnatürlichen Systemen, *Angewandte Chemie*, 108, 1242-1286, **1996**.
- [16] A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, F. M. Henglein. Cyclisationen von Langkettigen Dithiolen. Versuche zur Darstellung sich umfassender Ringe mit Hilfe von Einschlußverbindungen, *Liebigs Annalen*, 613, 185-198, **1958**.
- [17] G. Schill, A. Lüttringhaus. The Preparation of Catena Compounds by Directed Synthesis, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3, 546-547, **1964**.
- [18] (a) A. Godt, Ö. Ünsal, V. Enkelmann. Formation, Structure and Conformational Dynamics of Highly Substituted Diphenylcarbonates. *Chemistry - A European Journal*, 6, 3522-3530, **2000**;
(b) Ö. Ünsal, A. Godt. Synthesis of a [2]Catenane with Functionalities and 87-Membered Rings, *Chemistry - A European Journal*, 5, 1728-1733, **1999**.
- [19] T. D. Shaffer, L.-M. Tsay. Pre-rotaxane polymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 29, 1213-1215, **1991**.
- [20] W. Kutzelnigg. Einführung in die Theoretische Chemie. Wiley-VCH, zweite Auflage, **2002**.
- [21] C.J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, zweite Auflage, **2004**.
- [22] T.A. Halgren. Merck Molecular Force Field. I. Basis, Form, Scope, Parametrization, and Performance of MMFF94. *Journal of Computational Chemistry*. 17, 490-519, **1996**.
- [23] Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek and Geoffrey R Hutchison.
- [24] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- [25] TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [26] MOLDEN, a pre- and post processing program of molecular and electronic structure, Gijs Schaftenaar, Centre for Molecular and Biomolecular Informatics (CMBI). Radboud University Nijmegen.
- [27] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.
- [28] *Spartan'08*, Wavefunction, Inc., Irvine, CA.
- [29] P.C. Hariharan, J.A. Pople. The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies. *Theoretica Chimica Acta*, 28, 213–222, **1973**.
- [30] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople. Selfconsistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72, 650-654, **1980**.
- [31] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 97, 2571-2577, **1992**.
- [32] A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, p. 3098-3100, **1988**.
- [33] C. Lee, W. Yang, G. Parr. Development of the Colle-Savetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785-789, **1988**.
- [34] A. D. Becke. *The Journal of Chemical Physics*, (a) Densityfunctional thermochemistry. II. The effect of the Perdew–Wang generalized gradient correlation correction. 97, 9173-9177, **1992**;
(b) Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange. 98, 5648-5652, **1993**.
- [35] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabrowski, M.J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 11623-11627, **1994**.
- [36] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200, **1980**.
- [37] V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie*, 114, 2708-2711, **2002**.
- [38] M. Meldal, C. W. Tornøe. Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition. *Chemical Reviews*, 108, 2952-3015, **2008**.
- [39] J.W. Merkert, W.E. Geiger, M.N. Paddon-Row, A.M. Oliver, A.L. Rheingold. Complexes with Two (Arene)chromium Tricarbonyl Moieties Separated by Rigid Spacers: Preparation, X-ray Structures, and Oxidative Voltammetry. *Organometallics*, 11, 4109-4116, **1992**.

- [40] S. Kashino, K. Ito, M. Haisa. The Crystal and Molecular Structure of Benzanilide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 52, 365-369, **1979**.
- [41] R.A. Engh, R. Huber. Accurate Bond and Angle Parameters for X-Ray Protein Structure Refinement. *Acta Crystallographica*, A47, 392-400, **1991**.
- [42] R.L. Livingston, C.N.R. Rao. An Electron Diffraction Investigation of the Molecular Structure of Methyl Azide. *Journal of Physical Chemistry*, 64, 756-759, **1960**.
- [43] M. T. Nguyen, D. J. Sengupta. Another Look at the Decomposition of Methyl Azide and Methanimine: How Is HCN Formed?, *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 6499-6503, **1996**.
- [44] H. Kashiwagi, S. Iwata, T. Yamaoka, S. Nagakura. The Electronic Spectra and Electronic Structures of Aromatic Azides, Nitrenes, and Diazonium Ions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 46, 417-422, **1972**.
- [45] J. E. Hein, V. V. Fokin. Copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides. *Chemical Society Reviews*, 39, 1302-1315, **2010**.
- [46] V.D. Bock, H. Hiemstra, J.H. van Maarseveen. Cu(I)-Catalyzed Alkyne–Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective. *European Journal of Organic Chemistry* (Microreview). 51-68, **2006**.
- [47] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004–2021, **2001**.
- [48] A. Einhorn, F. Hollandt. Ueber die Acylirung der Alkohole und Phenole in Pyridinlösung. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 301, 95-115, **1898**.
- [49] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004–2021, **2001**.
- [50] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (1), 210–216, **2005**.