

Abbildung 4. Eine Doppelhelix mit einem der zugehörigen catenanartigen Zwölfeckpaare. Zwar wird hier zwischen einem Strang der Doppelhelix mit dem zugehörigen Zwölfeck und dem anderen Strang mit Zwölfeck unterschieden, doch sind alle Teil eines dreidimensionalen Netzes.

wahrscheinlich, daß auch sie eine catenanartige Selbstdurchdringung zeigen.

Eingegangen am 10. November 1998

[Z 12650]

International Edition:

Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, 38, 1475–1477

Stichwörter: Koordinationspolymere • Kristall-Engineering • Netzstrukturen • Nickel • Supramolekulare Chemie

- [1] „Molecular Scaffolds“: M. D. Ward, *Chem. Br.* **1998**, 34, 52; O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 474.
- [2] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460.
- [3] A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**; A. F. Wells, *Further Studies of Three-dimensional Nets*, ACA Monograph No. 8, American Crystallographic Association, **1979**.
- [4] C. Robl, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 1483; S. Kawata, S. Kitagawa, M. Kondo, I. Furuchi, M. Munakata, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1759; B. F. Abrahams, J. Coleiro, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 603; B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2656.
- [5] Wir wissen nicht, ob $n=12$ eine mathematisch begründete obere Grenze ist, ob topologisch einheitliche $(n,3)$ -Netze mit $n>12$ „existieren“ und darauf warten, entdeckt zu werden, oder ob derartige Netze, ohne daß wir davon wissen, bereits von anderen in Betracht gezogen wurden.
- [6] Kristalle von $\text{Ni}(\text{tpt})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Solvent}$ konnten durch Übersichten einer 1,1,2,2-Tetrachlorethan-Lösung von tpt (25 mg in 10 mL) mit einer Lösung von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45 mg) in Ethanol (10 mL) erhalten werden; 5 mL Ethanol dienten als „Pufferschicht“ zwischen den beiden Phasen. Die Kristalle wuchsen innerhalb von Tagen, während die Lösungen langsam ineinander diffundierten. Kristallstrukturdaten: $0.45 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$, trigonal, Raumgruppe $P3_121$, $a=15.216(2)$ $c=18.650(6)$ Å, $V=3740(1)$ Å³, $Z=3$, $\rho_{\text{ber}}=1.554 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}}=55^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71069$ Å, ω -2 θ -Scanmodus, $T=130$ K, 7302 gemessene Reflexe, 5719 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.0216$). Korrektur der Daten bezüglich Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekten (indizierte Kristallflächen, SHELX-76^[9]), $\mu=1.29 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmissionsfaktoren 0.5784/0.7343. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-86^[10]). Verfeinerung gegen F^2 (Volle-Matrix-kleinste-Fehlquadrat-Methode), 321 Parameter (SHELXL-97^[11]), Pyridyl-H-Atome auf geometrisch bestimmten Positionen, $R1=0.0839$, $wR2=0.2352$, max. Restelektronendichte 1.049 e Å^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-108609“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] S. R. Batten, Dissertation, University of Melbourne, **1996**; B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem.*

Commun. **1996**, 1313; S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5385; S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 820; B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1690.

- [8] Verknüpfende Liganden mit Pyridindonororen scheinen, insbesondere mit den Nitraten von Metallen, für die Bildung von Koordinationspolymeren geeignet zu sein, in denen das Metallatom als T-förmiger dreifach verknüpfender Knoten fungiert; siehe hierzu z. B. Lit. [6]; M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7287; P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2779.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for crystal structure determination, University of Cambridge (Großbritannien), **1976**.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen **1986**.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen **1997**.

Biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe – nicht die Rohstoffquelle, sondern die chemische Struktur entscheidet über die Abbaubarkeit

Uwe Witt,* Motonori Yamamoto, Ursula Seeliger, Rolf-Joachim Müller und Volker Warzelhan*

Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor dem Hintergrund der Abfallproblematik gewinnen biologisch abbaubare Polymerwerkstoffe (BAWs) immer mehr an Bedeutung. Bereits Ende der siebziger Jahre gab es erste Ansätze, Materialien zu entwickeln, die einerseits Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften aufweisen wie herkömmliche Kunststoffe (z. B. thermoplastische Verarbeitbarkeit zu Folien, Fasern, Hohlkörper), aber andererseits durch Mikroorganismen abgebaut werden können.^[1] Mittlerweile sind einige solcher „Bio-Kunststoffe“ kommerziell verfügbar oder befinden sich in der Markteinführung.^[2] Grundsätzlich kann bei der Herstellung solcher Polymere auf unterschiedliche Rohstoffquellen zurückgegriffen werden. Man unterscheidet zwischen BAWs auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen und solchen auf der Basis fossiler, also petrochemischer Rohstoffe. Auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sind hier z. B. Stärkederivate und -blends, Polyhydroxybutyrate, Polymilchsäure, Zellglas, Cellulosederivate sowie Casein- und Chitinpolymere zu nennen.

- [*] Dr. U. Witt, Dr. V. Warzelhan, M.Sc. M. Yamamoto
ZKT Kunststofflaboratorium
BASF Aktiengesellschaft
D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-20313
E-mail: uwe.witt@basf-ag.de
- Dr. U. Seeliger
KSS/BP Projekt Ecoflex, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen
- Dr. R.-J. Müller
BVT/UVT Umweltverfahrenstechnik
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
D-38124 Braunschweig

BAWs, die auf fossiler Basis hergestellt werden, sind z. B. aliphatische Polyester, wie Polycaprolacton und Polybutylen-succinat sowie aromatisch-aliphatische Copolyester und Polyesteramide.

Während die biologische Abbaubarkeit von BAWs auf der Basis nachwachsender Rohstoffe plausibel ist, bestanden doch Vorbehalte, ob auch Polymere auf der Basis fossiler Rohstoffe durch einen natürlichen Prozeß, der von Mikroorganismen wie Bakterien oder Pilzen bewirkt wird, vollständig mineralisiert werden können.

Aliphatische Polyester wurden in bezug auf ihre Abbaubarkeit intensiv untersucht.^[3–5] Die primäre Spaltung der üblicherweise unlöslichen Polymerketten erfolgt außerhalb der Mikroorganismen und wird von speziellen Enzymen katalysiert, die von Mikroorganismen wie Bakterien oder Pilzen gebildet und ausgeschieden werden. Die Mikroorganismen können die gebildeten löslichen Bruchstücke der Makromoleküle dann in die Zellen aufnehmen und als Nahrung verwerten.

Untersuchungen zum biologischen Abbau von aliphatisch-aromatischen Copolyestern sind erst seit einigen Jahren bekannt.^[6–8] Die chemische Struktur der bislang untersuchten Copolyester zeigt Schema 1. In bezug auf die Beurteilung des

Copolyester	x	y	Abkürzung ^[a]
$\left[l-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_y-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-m-(\text{CH}_2)_x-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C} \right]_n$			
Poly[(ethylenhexandioat)-co-(ethylenterephthalat)]	2	4	ETA
Poly[(trimethylenhexandioat)-co-(trimethylenterephthalat)]	3	4	PTA
Poly[(trimethylenendecandioat)-co-(trimethylenterephthalat)]	3	8	PTS
Poly[(tetramethylenhexandioat)-co-(tetramethylenterephthalat)]	4	4	BTA

Schema 1. Formeln, Bezeichnungen und Abkürzungen der Copolyester. [a] E: 1,2-Ethandiol, P: 1,3-Propandiol, B: 1,4-Butandiol, A: Adipinsäure, S: Sebacinsäure, T: Terephthalsäure.

biologischen Abbauverhaltens sind diese Copolyester wegen ihres hohen Anteils an aromatischer Komponente eine besonders interessante Stoffgruppe. Der Einbau der aromatischen Komponente dient der Verbesserung von physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Der Anteil an Terephthalsäure dieser Copolyester betrug bis zu ca. 30 Gew.-% (ca. 25 Mol.-%). Erste Untersuchungen zum Nachweis der biologischen Abbaubarkeit der Copolyester orientierten sich am Gewichtsverlust von Probekörpern. Hierzu wurden meist Folien z. B. in Boden oder Kompost eingebracht und der nach Exposition im Abbaumedium auftretende Gewichtsverlust ermittelt (Abbildung 1 und 2).^[9] Nach Ottow stellen die Abbaumedien Erde und Kompost ein breites mikrobielles Spektrum zur Verfügung.^[10] In

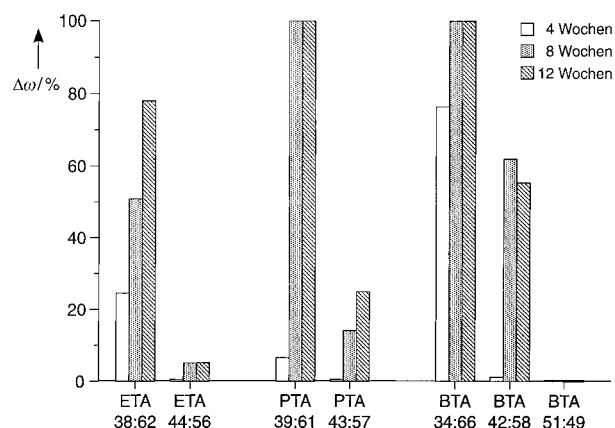


Abbildung 1. Gewichtsverluste (Δω) der Copolyester bei der Erdeingrabung.

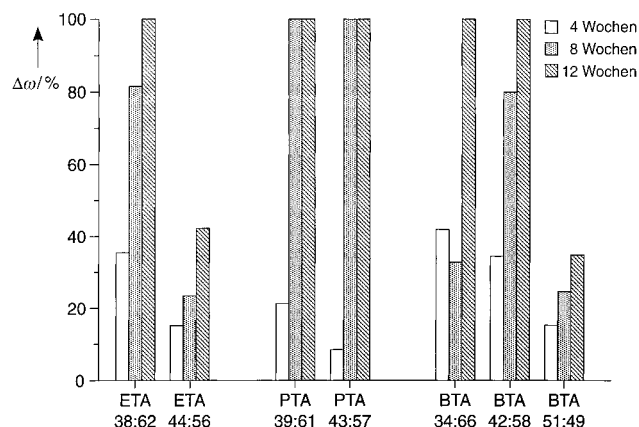


Abbildung 2. Gewichtsverluste (Δω) der Copolyester beim Abbau im Kompostsimulationstest.

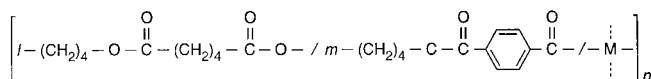
Erde und in Kompost wurden innerhalb von 12 Wochen alle Copolyester angegriffen (Ausnahme: BTA 51:49 in Erde). Ein signifikanter Einfluß der eingesetzten Diolkomponente auf die Abbaubarkeit der Copolyester konnte nicht festgestellt werden. In allen Fällen hatte der Anteil an Terephthalsäure einen wesentlichen Einfluß auf die Abbaugeschwindigkeit. Verlässliche Aussagen über eine Mineralisation des Polymers, d. h. die Bildung natürlicher Abbauprodukte durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen, können allein anhand von Angaben zu Gewichtsverlusten nicht getroffen werden.

Für Aussagen hinsichtlich des biologischen Abbaus von polymeren Werkstoffen steht seit kurzem eine technische Norm, die DIN V 54900, zur Verfügung. Die Prüfungen nach dieser Norm zeigen, ob ein polymerer Werkstoff unter den Rahmenbedingungen einer kontrollierten Kompostierung biologisch abgebaut (mineralisiert) oder in Kompostbestandteile umgewandelt werden kann (Tabelle 1). Zur Beurteilung der vollständigen biologischen Abbaubarkeit sind in Teil 2 der Norm mehrere Verfahren beschrieben. Nach dem „Controlled-Composting-Test“ wird in einem Labortest eine definierte Menge des Polymers mit Kompost gemischt und die aus der Umsetzung entstehende Menge an Kohlendioxid gemessen. Gleichzeitig werden Kontrollansätze untersucht, die die gleiche Menge an Kompost (Blindwertansätze) oder Kompost und Cellulose als Referenzsubstanz enthalten.

Tabelle 1. DIN V 54900 – Prüfung der Kompostierbarkeit von polymeren Werkstoffen.

Beschreibung	
Teil 1	chemische Prüfung
Teil 2	Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von polymeren Werkstoffen in Laborversuchen
Teil 3	Prüfung der Kompostierbarkeit unter praxisrelevanten Bedingungen und Verwertungseigenschaften der Komposte

Ein Copolyestertyp, der seit Anfang 1998 unter dem Namen Ecoflex® (Schema 2) von der BASF AG vermarktet wird, wurde entsprechend oben genannter Norm untersucht.^[11] Die Ergebnisse nach Teil 2 der Norm sind in



Schema 2. Formel des Copolyesters Ecoflex. M: z.B. Verzweiger oder Kettenverlängerer.

Abbildung 3 dargestellt. Die in drei parallelen Testreaktoren gemessenen Abbaugrade (angegeben in Menge an gebildetem CO₂ bezogen auf die theoretisch zu erwartende CO₂-Menge) des Copolyesters betrugen nach 124 Tagen 93 (PS1), 95 (PS2) und 96 % (PS3). Der Mittelwert der Abbaukurven ist in Abbildung 3 dargestellt und beträgt 95 % zum Ende des

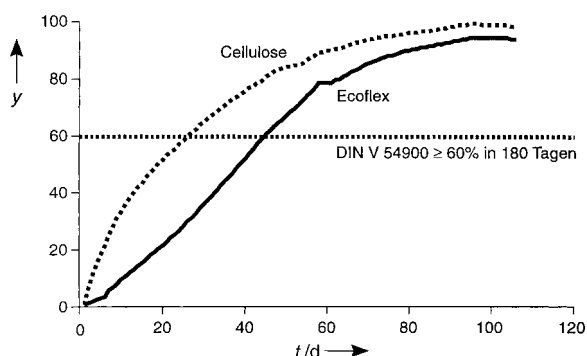
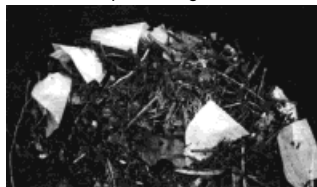


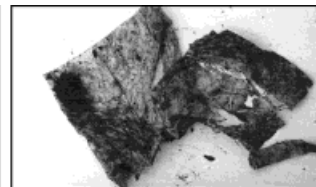
Abbildung 3. Biologischer Abbau des Copolyesters Ecoflex nach DIN V 54900, Teil 2. Kunststoffe wie Ecoflex sind hiernach vollständig biologisch abbaubar, wenn mindestens 60% des organisch gebundenen Kohlenstoffs in einem Prüfzeitraum von maximal 180 Tagen umgesetzt worden sind. y: Abbaugrad [%] (Menge an CO₂, bezogen auf die theoretisch zu erwartende Menge an CO₂).

Tests. Das Ergebnis der Prüfung der Kompostierbarkeit nach DIN V 54900, Teil 3 (Desintegration des Werkstoffes unter realen Kompostierungsbedingungen) zeigt Abbildung 4. Daß es bei der Kompostierung nicht zwangsweise zu einer Umwandlung des Polymers zu 100% Kohlendioxid kommen muß, erklärt sich wie folgt: Bei der Mineralisation eines Stoffes kann neben der Bildung von Kohlendioxid ein Teil des Kohlenstoffs auch in Biomasse umgewandelt werden. Eine weitere prinzipielle Möglichkeit für den Verbleib des Kohlenstoffs besteht darin, daß ein Teil des Polymers nicht oder nur partiell abgebaut wurde. Eine Bestimmung der durch den Abbau des Polymers entstandenen Biomasse ist in einem derart komplexen Abbaumedium, wie es ein Kompost ist, mit

vor der Kompostierung



nach 1 Woche



nach 2 Wochen



nach 3 Wochen

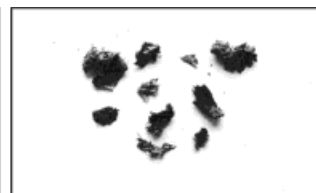


Abbildung 4. Prüfung der Kompostierbarkeit des Copolyesters Ecoflex nach DIN V 54900, Teil 3.

ausreichender Genauigkeit praktisch nicht möglich. Anders dagegen sieht es mit der Bestimmung des Gehalts an Restpolymer aus. Dieser wurde ermittelt, indem nach Entnahme aliquoter Teile aus dem Kompost verbleibende polymere Restsubstanzen durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel durch Gelpermeationschromatographie (GPC) quantifiziert wurden (Tabelle 2). Die Gehalte an Restpolymer, bezogen auf eingesetztes Polymer, betrugen nach

Tabelle 2. Restpolymeranalyse aus 100 g einer getrockneten Mischung aus Kompost und Polymer nach Prüfung der Kompostierbarkeit des Copolyesters Ecoflex nach DIN V 54900, Teil 3.

Probe	Anfangsgehalt an Polymer [g/100 g Mischung]	Gehalt an Restpolymer [g/100 g Mischung]			Anteil an Restpolymer [%]
		Messung 1	Messung 2	Mittelwert	
PS1	15	0.39	0.30	0.35	2.3
PS2	15	0.15	0.22	0.19	1.3
PS3	15	0.57	0.44	0.51	3.4

Extraktion für die drei Parallelansätze 2.3, 1.3 und 3.4%. Die Meßwerte für extrahiertes Polymer lagen in den Kontroll- und Blindproben zwischen 0.00 und 0.02 g pro 100 g Ausgangsmischung und somit unterhalb der Bestimmungsgrenze der Methode von < 0.1 g pro 100 g. Insgesamt konnten in den Tests (ohne Bestimmung eventuell gebildeter Biomasse) durchschnittliche Kohlenstoff-Wiederfindungsraten von ca. 97% erreicht werden.

Das extrahierte Restpolymer wurde durch ¹³C-NMR-Messungen auf Änderungen in der Zusammensetzung untersucht. Ein signifikanter Anstieg an aromatischer Säurekomponente würde auf einen langsamen oder nicht stattfindenden Abbau von aromatischen Polymerkomponenten hinweisen. Innerhalb der Meßgenauigkeit der verwendeten Methode konnte eine Änderung der Zusammensetzung nach Testende nicht festgestellt werden. Inhomogenitäten innerhalb der festen Kompostmatrix, wie zu feuchte, zu trockene oder ungenügend belüftete Zonen sowie an der Reaktorwand anhaftende Polymerpartikel, sind plausible Erklärungen für zurückbleibendes Polymer. Der hohe Mineralisierungsgrad (ca. 95% der theo-

retisch zu erwartenden CO_2 -Menge) beweist, daß das Material biologisch angegriffen und zu einem überwiegenden Teil verstoffwechselt wird, läßt aber keine genauen Rückschlüsse auf das Abbauverhalten einzelner Kettenbruchstücke zu.

Um die vollständige biologische Abbaubarkeit eindeutig nachzuweisen, war das Abbauverhalten der im Copolyester vorhandenen längeren aromatischen Sequenzen selektiv zu überprüfen, ist doch bekannt, daß hochmolekulares, rein aromatisches Polybutylterephthalat (z.B. Ultradur®) ein nicht biologisch abbaubarer technischer Kunststoff ist. Bei einem statistischen Copolyester mit einem Säureverhältnis von 50/50 ergeben sich nach Cowie folgende theoretische Sequenzverteilungen (Abbildung 5).^[12] Wie aus Abbildung 5

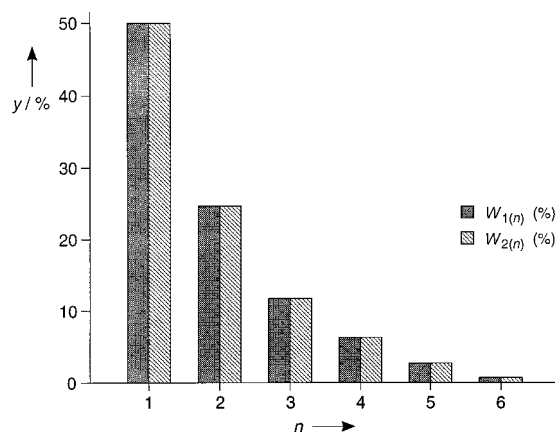
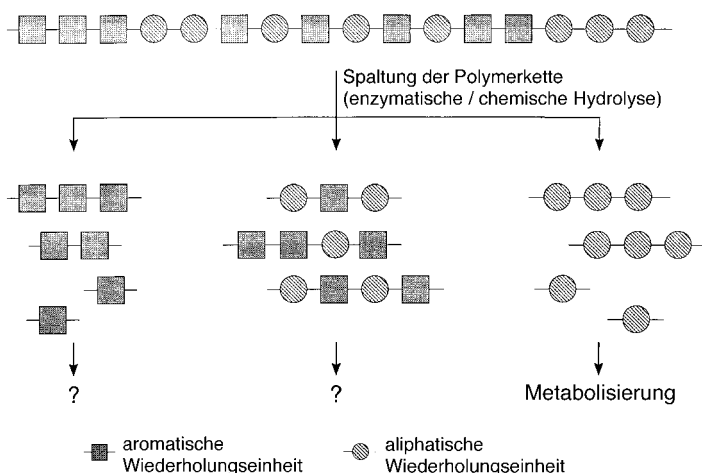


Abbildung 5. Sequenzlängenverteilungen in einem Copolymer. Monomerverhältnis $[M_1]:[M_2] = 50:50$. $W_{1(n)}$ = Zahlenanteil [%] der M_1 -Sequenzen als Funktion der Sequenzlänge n ; $W_{2(n)}$ = Zahlenanteil [%] der M_2 -Sequenzen als Funktion von n .

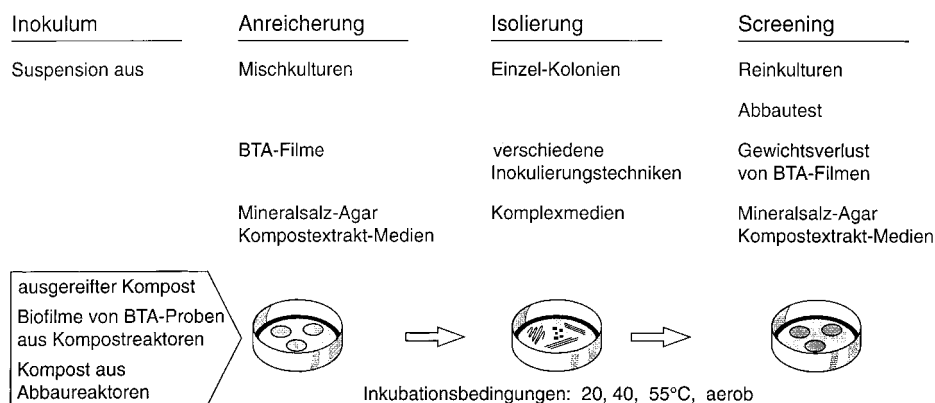
hervorgeht, sind von 100 M_1 - und 100 M_2 -Sequenzen in der Molekülkette des 50/50-Copolyesters je 50 Einer-, 25 Zweier-, 12 Dreier- und nur noch 6 Vierersequenzen. Wird bei einem biologischen Abbau die Polymerkette des Copolyesters gespalten, so könnten längere aromatische Sequenzen als nicht oder schlecht abbaubare Bestandteile zurückbleiben (Schema 3).

Um die Frage nach der vollständigen biologischen Abbaubarkeit zu klären, wurden bestimmte für den Abbau der Copolyester in Kompost verantwortliche Mikroorganismen isoliert (Schema 4).^[13] Es gelang, diese Mikroorganismen in einem Abbautest in wäßrigem Medium einzusetzen, welches eine exzellente Basis für die Analytik von polymeren Restbestandteilen ist. Der verwendete Copolyester Ecoflex wurde mit diesen Mikroorganismen innerhalb weniger Tage so weit gespalten, daß am Ende ausschließlich wasserlösliche Spaltprodukte vorlagen. Trotz der extrem schnellen Spaltung der Copolyesterketten durch die isolierten Mikroorganismen, sind diese jedoch nicht in der Lage, die gebildeten Spaltprodukte zu verstoffwechseln



Schema 3. Abbauschema eines aliphatisch-aromatischen Copolyesters mit statistischer Verteilung der Monomerbausteine entlang der Polymerkette.

und für sich zu verwenden. Abbauintermediate konnten so in den Medien angereichert werden. Um den Verlauf des Abbaus abbilden zu können, wurden die Abbautests zu unterschiedlichen Zeiten gestoppt und die entstehenden wasserlöslichen Spaltprodukte nach Derivatisierung durch GC/MS-Analyse charakterisiert (Tabelle 3). Es zeigte sich, daß die isolierten Mikroorganismen in der Lage waren, die Polymerkette vollständig bis zu den Monomeren zu spalten. Die abschließende vollständige Metabolisierung der gebildeten Monomere konnte dann durch die Zugabe eines, das gesamte Spektrum der ubiquitär vorhandenen Mikroorganismen repräsentierenden Eluates aus Kompost zu den Lösungen der Abbauintermediate demonstriert werden (Tabelle 3, Test 4). In diesen Lösungen konnten durch GC-



Schema 4. Schema für Screening und Isolierung von Mikroorganismen, die für den Abbau der Copolyester zuständig sind.

Analyse keinerlei Abbauintermediate mehr detektiert werden.

Die Eigenart, daß wie hier beobachtet einzelne Organismen nur einen Teilschritt des Abbaus erfüllen, andere dann den nächsten Schritt usw. und diese untereinander von den metabolischen Produkten der anderen leben, nennt man Symbiose (= Zusammenleben von Lebewesen verschiedener Art zu gegenseitigem Nutzen). Ob die isolierten Mikroorganismen tatsächlich gezielt auf einer Symbiose aufbauen ist

Tabelle 3. Spaltprodukte nach Abbau von Ecoflex mit isolierter Reinkultur (Test 1–3) und mit Rein- und Mischkultur aus Kompost (Test 4). × = detektiert; – = nicht detektiert.

Test ^[a]	Monomere ^[b]			aliph. Oligomere ^[b]		arom. Oligomere ^[b]	
	B	A	T	BA	ABA	BT	BTB
1	×	×	×	×	×	×	×
2	×	×	×	×	×	–	–
3	×	×	×	–	–	–	–
4	–	–	–	–	–	–	–

[a] Test 1: 1750 mg Polyester in 80 mL Medium. Abbauprodukte mit isolierter Reinkultur nach 21 d. Abbruch der Enzymaktivität durch pH-Wertänderung (In-situ-Bildung großer Mengen an Säuren). Test 2–4: 350 mg Polyester in 80 mL Medium. Abbauprodukte mit isolierter Reinkultur nach 7 d (Test 2) und nach 21 d (Test 3). Bei Test 4 wurde 7 d mit isolierter Reinkultur und anschließend 14 d mit Komposteluat inokuliert. [b] A: Adipinsäure, B: 1,4-Butandiol, T: Terephthalsäure. Produkte, die von der Spaltung an M (siehe Schema 2) herrühren könnten, sind hier nicht berücksichtigt. Nach Test 4 konnten durch GC-Analyse keine Abbauintermediate mehr detektiert werden.

nicht bewiesen. Ebenso wahrscheinlich ist es, daß der Copolyester „zufällig“ der Struktur von natürlichen Substraten ähnelt und deshalb von den Exoenzymen gespalten werden kann, die Monomere aber dann durch die innerzellulären Biosynthesewege nicht verarbeitet werden können.

Anhand der hier beschriebenen Abbauuntersuchungen konnte gezeigt werden, daß die im Kompost ubiquitär vorhandenen Mikroorganismen in der Lage sind, auf fossilen Rohstoffen basierende aliphatisch-aromatische Copolyester wie Ecoflex vollständig biologisch abzubauen, d. h. vollständig in natürliche Endprodukte des Stoffwechsels zu mineralisieren. Entscheidend ist demnach für die biologische Abbaubarkeit allein die chemische Struktur und nicht die Rohstoffquelle.

Eingegangen am 30. November 1998 [Z12731]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1438–1442

Stichwörter: Biologischer Abbau • Copolyester • Kompostierung • Metabolismus • Polymere

- [1] R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.* **1993**, 107, 1–40.
- [2] J. Schroeter, *Kunststoffe* **1998**, 88(10), 1822–1830.
- [3] Y. Tokiwa, T. Suzuki, *Agric. Biol. Chem.* **1978**, 42, 1071–1072.
- [4] Y. Yakabe, N. Kazuo, T. Hara, Y. Fujino, *Chemosphere* **1992**, 25(12), 1879–1888.
- [5] T. Walter, J. Augusta, R.-J. Müller, H. Widdecke, J. Klein, *Enzyme Microb. Technol.* **1995**, 17, 218–224.
- [6] U. Witt, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1525–1535.
- [7] U. Witt, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer, *J. Environ. Polym. Degrad.* **1997**, 5, 81–89.
- [8] E. Rantze, I. Kleeberg, U. Witt, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer, *Macromol. Symp.* **1998**, 130, 319–326.
- [9] U. Witt, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer, *J. Environm. Polym. Degrad.* **1995**, 3, 215–223.
- [10] J. C. G. Ottow, *Naturwissenschaften* **1978**, 65, 413–423.
- [11] U. Seeliger (BASF AG), Presseinformation, Ecoflex® – Biologisch abbaubarer Kunststoff von BASF, **1998**.
- [12] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der Polymeren*, VCH, Weinheim, **1976**, S. 96.
- [13] I. Kleeberg, C. Hetz, R. M. Kroppenstedt, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer, *Appl. Environ. Microbiol.* **1998**, 64, 1731–1735.

Topologische Verbindung zwischen einer Doppelstrang-DNA und einer ringförmigen Einzelstrang-DNA**

Heiko Kuhn,* Vadim V. Demidov* und Maxim D. Frank-Kamenetskii*

Es ist bekannt, daß DNA eine Reihe topologischer (und pseudotopologischer) Strukturen wie Knoten, Catenane, Borromäische Ringe und Pseudorotaxane bilden kann.^[1] Ebenso weiß man, daß die Topologie der DNA eine entscheidende Rolle bei solch grundlegenden biologischen Phänomenen wie ihrer Überspiralisierung und Topoisomerisierung spielt.^[2] Eine andere Ursache für das erhebliche Interesse an topologischen DNA-Strukturen höherer Ordnung rührt von der Erkenntnis her, daß topologische und pseudotopologische DNA-Formen eine stabile und sequenzspezifische DNA-Adressierung ermöglichen könnten. Entsprechend ließen sich auch eine „punktgenaue“ DNA-Detektion und eine präzise räumliche Positionierung von Liganden an einem DNA-Gerüst realisieren. Dies könnte zu neuen Anwendungen in der molekularen Biotechnologie, der Gentherapie und dem aufblühenden Feld der DNA-Nanotechnologie führen.^[1d, 3]

Eine der aussichtsreichen pseudotopologischen DNA-Konstruktionen ist das „DNA-Vorhängeschloß“. Es besteht aus einem langen Einzelstrang(ss)-DNA-Molekül, das zusammen mit einem kurzen, cyclischen Oligodesoxyribonucleotid (cODN) ein Pseudorotaxan bildet.^[4] Eine andere interessante Struktur vom Pseudorotaxantyp, die „gleitende Klammer“, enthält ein kurzes cODN, das auf eine Doppelstrang(ds)-DNA aufgefädelt ist.^[1c] Ohne den prinzipiellen Nutzen der erwähnten pseudotopologischen Strukturen für die DNA-Markierung in Zweifel ziehen zu wollen, ist zu bemerken, daß die cODN-Komponente in solchen Konstruktionen über nennenswerte Distanzen an der Ziel-DNA entlanggleiten kann, so daß die räumliche Präzision der Markierung beeinträchtigt ist.

Wir haben eine neue supramolekulare Struktur aufgebaut, ein „verbundenes“ DNA-Pseudorotaxan, in dem ein Teil einer cODN sequenzspezifisch auf einen Strang einer dsDNA aufgefädelt zu sein scheint (siehe Schema 1 und Abbildung 1a). In diesem System wird so lange eine echte topologische Verbindung aufrechterhalten, wie das dsDNA-Makromolekül die native Doppelhelixkonformation beibehält. Damit bleibt die cODN-Komponente während möglicher Manipulationen nach der Assemblierung korrekt an der

[*] Dr. H. Kuhn, Dr. V. V. Demidov, Prof. M. D. Frank-Kamenetskii
Center for Advanced Biotechnology
and Department of Biomedical Engineering
Boston University
36 Cummington Street, Boston, MA 02215 (USA)
Fax: (+1) 617-353-8501
E-mail: hkuhn@bu.edu
vvd@enga.bu.edu
mfk@enga.bu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und von PerSeptive Biosystems (jetzt PE Biosystems) unterstützt. Wir danken Dr. M. Egholm und Dr. P. E. Nielsen für die Überlassung von PNA-Oligomeren.