

- Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411847 angefordert werden.
- [6] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
 - [7] A. Neuhaus, *Chimia* **1964**, *18*, 93.
 - [8] W. Kleber, K.-T. Wilke, *Krist. Tech.* **1969**, *4*, 165.
 - [9] a) R. Day, A. Schmidpeter, R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3696; b) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1986**, *26*, 193; c) D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1713; d) P. G. Jones, A. Meyer, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 175; e) J. Breker, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1990**, *53*, 193.
 - [10] W. Schnick, J. Lücke, F. Krumeich, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 281.
 - [11] a) W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *610*, 121; b) H. Jacobs, R. Nymwegen, S. Doyle, T. Wroblewski, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1467.
 - [12] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020.
 - [13] D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1092.
 - [14] V. Schultz-Coulon, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 69.
 - [15] D. C. Rubie, *Phase Transitions* **1999**, *68*, 431.

bran auf feste Substrate übertragen lassen.^[6] Problematisch ist, dass bei diesem Verfahren ein vernetzter Film auf der Wasseroberfläche entsteht. Das heißt, dieser Film weist nicht die für den LB-Transfer notwendige zweidimensionale Fließfähigkeit auf.^[7] Es sind daher solche Substanzen interessant, die auf der Wasseroberfläche eine fluide Monoschicht bilden, sich als freitragende Membranen übertragen und danach zu stabilen Membranen vernetzen lassen.

Wir berichten hier erstmals, dass dieses Ziel durch Nutzung physikalischer Vernetzung anstelle kovalenter Bindungen erreicht werden kann. Im Volumen oder in unpolaren Lösungsmitteln bilden an unpolare Polymere gebundene ionische Gruppen Aggregate, die aus mehreren ionischen Gruppen sowie den Gegenionen bestehen. Sofern eine jede Polymerkette mindestens zwei ionische Gruppen enthält, wirken diese Aggregate als Netzknoten und führen zu elastischen Eigenschaften.^[8-10] Anders als kovalent gebundene Netzknoten lassen sich ionische Aggregate jedoch mit polaren Lösungsmitteln aufbrechen.

In den hier betrachteten Polymer-Monoschichten binden die ionischen Kettenenden an die Wasseroberfläche (Abbildung 1, oben). Eine Aggregation der ionischen Endgruppen ist

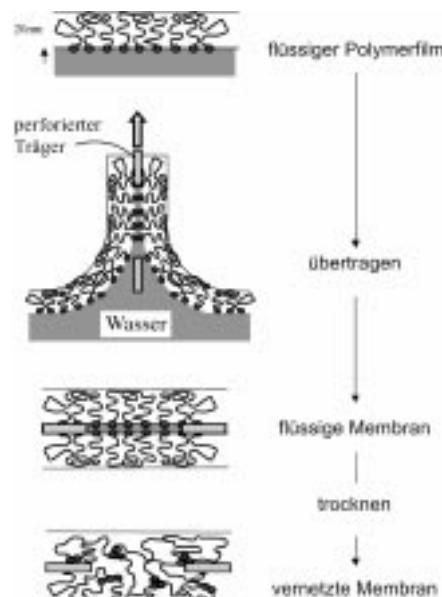


Abbildung 1. Schema der Herstellung einer freitragenden Membran aus einer Monoschicht eines Sternpolymers mit ionischen Kopfgruppen. Durch Langmuir-Blodgett-Transfer der Monoschicht entsteht eine freitragende Membran, die durch die Aggregation der ionischen Endgruppen nach dem Trocknen physikalisch vernetzt ist.

in der polaren Umgebung der Grenzfläche unwahrscheinlich. Die Monoschichten verhalten sich daher wie viskose Flüssigkeiten und können als zunächst fluide Membran auf durchbrochene Substrate transferiert werden. In dem Maße, wie das eingeschlossene Wasser ausfließt oder verdunstet, aggregieren die ionischen Kopfgruppen der Polymerketten und vernetzen die Membran (Abbildung 1).

Lineare Polyisobutene mit einer Sulfonat-Kopfgruppe und dreiarmige Stern-Polyisobutene mit einer ionischen Kopfgruppe je Arm wurden durch „lebende“ carbokationische

Physikalisch vernetzte, ultradünne, elastische Membranen**

Frank Mallwitz und Werner A. Goedel*

Dünne, freitragende Membranen sind wichtige Bestandteile mikromechanischer Bauteile, Sensoren und Aktuatoren wie z. B. Membranventile oder Beschleunigungssensoren. Die weitgehende Miniaturisierung geht einher mit einem steigenden Bedarf an ultradünnen Membranen mit definierten mechanischen Eigenschaften wie Stresstoleranz und Elastizität.

Ein Weg zur Präparation extrem dünner Membranen ist das Vernetzen von Monoschichten wasserunlöslicher Amphiphile an der Wasser-Luft-Grenzfläche mit anschließendem Langmuir-Blodgett(LB)-Transfer auf durchbrochene Substrate.^[1-4] In früheren Arbeiten berichteten wir, dass Monoschichten flüssiger Polymere mit ionischen Kopfgruppen auf der Wasseroberfläche photochemisch kovalent vernetzbar sind^[5] und sich anschließend als nanometerdünne elastische Mem-

[*] Dr. W. A. Goedel
Universität Ulm
Organische und Makromolekulare Chemie OC3
89069 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-502-2883
E-mail: werner.goedel@chemie.uni-ulm.de

Dr. F. Mallwitz
Humboldt-Universität zu Berlin
Fachbereich Physik
Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Gö 693/2) und der Kalhof-Rose-Stiftung gefördert. Die Experimente wurden am Max-Planck-Institut für Kolloid- & Grenzflächenforschung, Berlin, durchgeführt. Wir danken Prof. Helmuth Möhwald (MPI-KGF), Prof. Markus Antonietti (MPI-KGF), Prof. Martin Möller (Universität Ulm) und Prof. Jürgen P. Rabe (Humboldt-Universität zu Berlin) für ihre Unterstützung.

Polymerisation synthetisiert.^[11-13] Im Einschub in Abbildung 2 sind die Strukturen der Moleküle und die Kettenlängen gezeigt. Polyisobuten ist bei Raumtemperatur zähviskos, die Glastemperatur liegt weit unter Raumtemperatur.^[14] Durch Spreiten der Polymere aus einer Lösung mit 4×10^{-4} Massenprozent Polymer in einer Mischung aus Ethanol und Pentan (Massenverhältnis 1/50) bei 15 °C wurden analog zu früheren Arbeiten^[6] Monoschichten präpariert und anschließend bei 20 °C per LB-Transfer auf durchbrochene Substrate übertragen. Die Lateraldruck/Flächen-Isothermen (Abbildung 2) zeigen, dass die Fläche pro Kopfgruppe eines Sternpolymers und eines entsprechenden linearen Polymers identisch sind. Das heißt, der sternförmige Aufbau und die höhere Zahl an Kopfgruppen behindern den Spreitprozess nicht.

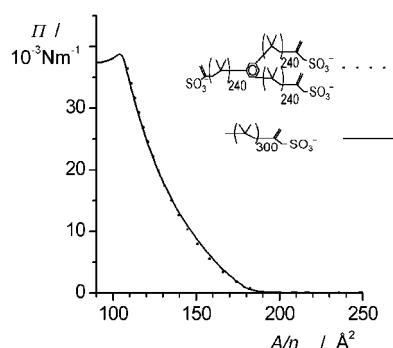


Abbildung 2. Lateraldruck (Π) in Abhängigkeit von der Fläche je Kopfgruppe (A/n) von Polyisobutenen mit ionischen Endgruppen. Die durchgezogene Linie repräsentiert ein lineares Polymer mit einer ionischen Endgruppe, die gepunktete Linie ein dreiarmiges Sternpolymer mit drei ionischen Endgruppen (eine je Arm).

Überträgt man Monoschichten aus Polyisobutenen mit einer Kopfgruppe je Molekül auf durchbrochene Kupfersubstrate mit 70 µm Maschenweite, überspannen sie anfangs alle Löcher als eine 40 nm^[15] dünne Doppelschicht. Diese Membranen zerreißen jedoch innerhalb von Minuten nach dem Transfer. Abbildung 3, oben, zeigt eine solche Polyisobutenenmembran mit einer Kopfgruppe und 300 Wiederholungseinheiten je Polymermolekül direkt nach der Präparation. Innerhalb von 30 Minuten zerreißen alle Membranen (Abbildung 3, unten). Offensichtlich sind diese Membranen nur durch ein temporäres Netz miteinander verschlauft. Diese Kettenverschlaufungen können die Membran nur kurzfristig stabilisieren, sodass sie nach einiger Zeit zerreißen. Diese Annahme stützt sich auch auf rheologische Untersuchungen von Monoschichten an der Wasser/Luft-Grenzfläche vor dem Transfer^[16] und auf die Tatsache, dass die Sta-

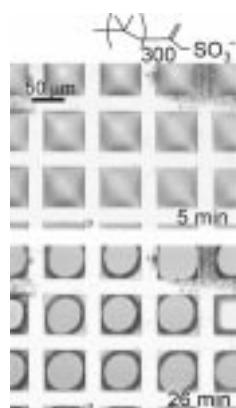


Abbildung 3. Freitragende Membran, hergestellt durch LB-Transfer einer Monoschicht eines linearen Polyisobutens mit einer ionischen Endgruppe je Molekül (300 Wiederholungseinheiten je Kette). Die Membranen zerreißen innerhalb von 30 Minuten (Lichtmikroskopiebild, Auflicht).

bilität der Membran mit abnehmender Kettenlänge geringer wird.

Monoschichten aus dreiarmigen Sternpolymeren mit einer ionischen Kopfgruppe je Arm bilden beim Transfer auf durchbrochene Substrate ebenfalls freitragende Membranen. Anders als im vorigen Fall sind diese Membranen für Monate stabil. So zeigt Abbildung 4 eine freitragende Membran aus dreiarmigen Sternpolymeren zwei Monaten nach der Präparation. Unmittelbar nach dem Transfer sind etwa 80 % der Löcher überspannt. (Das dunkle Rechteck links der Bildmitte ist nicht überspannt.) Noch

Monate später überspannen diese Membranen die Öffnungen. Links unten in Abbildung 4 erkennt man ein etwa 5 µm großes Loch in der Membran als dunkler Punkt (Pfeil). Obwohl die Membran an dieser Stelle perforiert ist, reißt sie nicht auf. Ähnliche Membranen auf Gittern mit 250 µm Maschenweite sind auch nach 12 Monaten noch intakt.

Dieses Verhalten tritt nur bei Polymeren mit mindestens zwei ionischen Endgruppen auf. Die Stabilität steigt mit der Zahl ionischer Gruppen je Kette, jedoch zerreißen die Membranen, wenn sie Dämpfen polarer Lösungsmittel z. B. DMSO ausgesetzt werden (innerhalb von drei Minuten eine Stunde nach dem Transfer und innerhalb von 30 Minuten elf Monate nach dem Transfer). Man kann daher davon ausgehen, dass die freitragende Membran durch Aggregation der ionischen Kopfgruppen vernetzt ist. Auf der Wasseroberfläche vor dem LB-Transfer sind diese Monoschichten jedoch unvernetzt und weisen die für eine Übertragung notwendige zweidimensionale Fließfähigkeit auf.^[17] Wie in Abbildung 1 skizziert, findet die Vernetzung erst nach dem Transfer durch die Aggregation der ionischen Gruppen statt. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber entsprechenden photochemisch vernetzbaren Systemen,^[6] die auf der Wasseroberfläche nicht fließfähig sind.

Mit der in Abbildung 5 skizzierten Anordnung wurde die Membran durch Anlegen eines Überdrucks deformiert. Abbildung 6a-c zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Membran bei kontinuierlich ansteigendem Druck von unten (100–1000 Pa). Die anfangs ebene Membran wölbt sich zunehmend auf. Beim Entfernen des Überdrucks ist die Deformation vollständig reversibel. Es können viele Deformationszyklen ohne sichtbare Schädigung der Membran durchgeführt werden.

Der Langmuir-Blodgett-Transfer von Monoschichten hydrophober Polymere mit

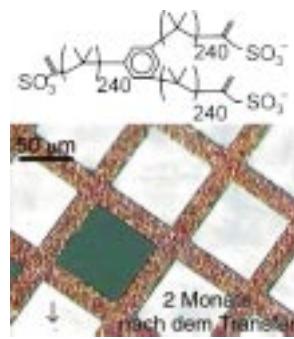


Abbildung 4. Freitragende Membran, hergestellt durch LB-Transfer einer Monoschicht eines dreiarmigen Polyisobutens-Sternpolymeren mit einer ionischen Endgruppe pro Arm (240 Wiederholungseinheiten je Arm). Die Membran ist monatelang stabil (Lichtmikroskopiebild, Auflicht).

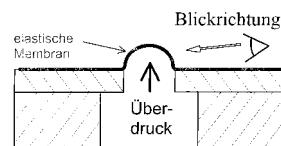


Abbildung 5. Test der elastischen Eigenschaften der Membran durch Deformation mittels eines von unten angelegten Überdrucks.

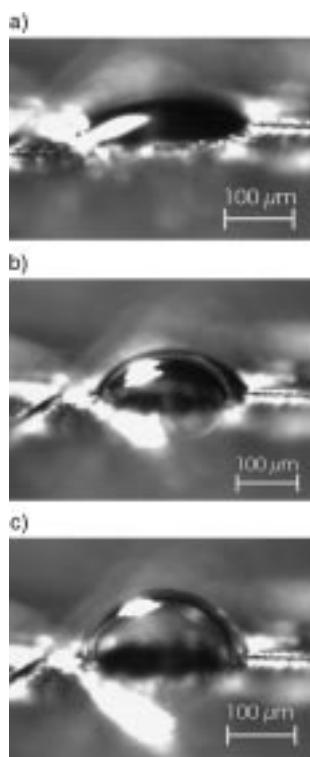


Abbildung 6. Lichtmikroskopische Aufnahmen einer freitragenden Polyisobutenemembran aus einem dreiarmigen Sternpolymer mit drei ionischen Kopfgruppen je Molekül, die eine 300 µm weite Öffnung überspannt (Blick von der Seite). Von unten wird ein geringer Überdruck (100–1000 Pa) angelegt und die Membran wölbt sich (a→c). Die Deformation ist bei Druckminderung reversibel und kann mehrfach wiederholt werden.

- [8] G. Bronze, R. Jerome, P. Teyssie, C. Marco, *Polym. Bull.* **1981**, *4*, 241.
- [9] M. Möller, E. Mühlleisen, J. Omeis in *Physical Networks—Polymers and Gels* (Hrsg.: W. Burchard, S. B. Ross-Murphy), Elsevier, London, **1990**, S. 45–64.
- [10] a) S. Bagrodia, Y. Mohajer, G. L. Wilkes, R. F. Storey, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* **1983**, *9*, 174; b) M. R. Tant, G. L. Wilkes, R. Storey, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* **1985**, *13*, 541.
- [11] R. Santos, J. P. Kennedy, M. Walters, *Polym. Bull.* **1984**, *11*, 261.
- [12] a) J. P. Kennedy, L. R. Ross, J. E. Lackey, O. Nuyken, *Polym. Bull.* **1981**, *4*, 67; b) J. P. Kennedy, L. R. Ross, O. Nuyken, *Polym. Bull.* **1981**, *5*, 5.
- [13] R. F. Storey, Y. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1991**, *29*, 317.
- [14] Die Glastemperatur der Polymere ($T_g = -63^\circ\text{C}$) wurde mit Differenzialkalorimetrie (DSC) bestimmt.
- [15] Die Dicke der Filme ist gegeben durch den Quotienten aus Grenzflächenkonzentration und Dichte der Polymere, die Grenzflächenkonzentration durch den Quotienten aus molarer Masse der Polymere und der Avogadro-Konstanten.
- [16] C. Luap, W. A. Goedel, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1343.
- [17] Die Fluidität der Monoschicht kann überprüft werden, indem man Staubpartikel auf die Oberfläche gibt und ihre Bewegung beim Transfer verfolgt.

ionischen Kopfgruppen führt zu elastischen freitragenden Membranen, vorausgesetzt, dass die übertragenen Polymere mehrere ionische Gruppen pro Kette tragen. Die Polymere werden *nach* dem Transfer durch Aggregation der ionischen Endgruppen vernetzt und ermöglichen somit eine gleichmäßige und spannungsfreie Übertragung der Monoschicht.

Eingegangen am 25. Oktober 2000,
veränderte Fassung am
4. April 2001 [Z15990]

Nitroglycal-Verknüpfung: ein breit anwendbarer und effizienter Weg zur Synthese von O-Glycanen**

Gottfried A. Winterfeld und Richard R. Schmidt*

Das Interesse an Mucin-Glycopeptiden ist in den letzten Jahren stark gewachsen, weil diese eine fundamentale Bedeutung für biologische Prozesse wie Befruchtung, Infektion durch Parasiten, Entzündung, Immunabwehr, Zellwachstum und Zell-Zell-Adhäsion aufweisen.^[1] Die Synthese der charakteristischen α -glycosidischen Verknüpfung zwischen 2-Acetamido-2-desoxy-D-galactopyranose und der Hydroxygruppe von L-Serin und L-Threonin erwies sich als schwierig. Die meisten Arbeiten über die Synthese von O-verknüpften Glycopeptiden basieren im Wesentlichen auf dem von Paulsen et al. im Jahr 1978 eingeführten Konzept: Die Glycosylierungen werden mit Glycosyldonoren durchgeführt, die eine Nachbargruppen-inaktive Azidgruppe als latente Aminogruppe in 2-Stellung sowie eine Abgangsgruppe am anomeren Zentrum aufweisen.^[2, 3] Über enzymatische Synthesen wurde ebenfalls berichtet, z. B. die Synthese von Core 1 sowie das entsprechende sialylierte Produkt.^[4] Core-Strukturen sind die direkt an das Protein gebundene Verknüpfungsregion der Saccharide.^[19] Wir konnten zeigen, dass zur Synthese der einfachsten Mucinstruktur, des T_N -Antigens, die Michael-Addition an 2-Nitrogalactal eine effiziente Alternative sein kann.^[5] Dieser prinzipiell neue Zugang wurde jetzt zu einer vielseitigen und leistungsfähigen stereoselektiven Methode weiterentwickelt, die 3-O- und 6-O-verzweigte Mucinstrukturen zugänglich macht.

Alle Mucin-Core-Basisstrukturen enthalten am reduzierenden Ende ein mit L-Serin oder L-Threonin α -glycosidisch verknüpftes N-Acetylgalactosamin. Acht für Mucine typische Core-Basisstrukturen wurden bis jetzt identifiziert; sie tragen am 6-O- oder am 3-O-Atom oder an beiden Positionen weitere Glycosylreste, was zu komplexen O-Glycanen führt (Schema 1). Um zu zeigen, dass die Nitroglycal-Anknüpfung eine Schlüsselreaktion für die Synthese aller Mitglieder der Mucinfamilie ist, haben wir zwei 6-O-verzweigte Zielmoleküle (ST_N -Antigen und Core 7) und ein Zielmolekül mit 3-O-Verzweigung (Core 1) ausgewählt und über die Reaktionssequenzen I–III (Schema 2 und 3) hergestellt.

Für die Reaktionssequenzen I und II sowie für die Synthese des T_N -Bausteins ist das Nitroglycal **2** die entscheidende Synthesewischenstufe. **2** kann aus dem geschützten Galactal **1**^[6] in einer Zweistufen-Eintopsynthese durch Addition von Acetylchlorid an die Doppelbindung und nachfolgende Elimi-

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dr. G. A. Winterfeld
Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, Fach M 725
78457 Konstanz (Deutschland)
Fax: (+49) 7531-883-135
E-mail: Richard.Schmidt@uni-konstanz.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Europäischen Union (Bewilligung Nr. FAIR-CT 97-3142) unterstützt. G.A.W. dankt für ein Stipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes/RIKEN. Wir danken Herrn Dr. A. Geyer für seine Unterstützung bei der Strukturzuordnung mit Hilfe von NMR-Experimenten und Herrn Dr. K.-H. Jung für seine Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts.