

Übung zum Massenspektrometrie-Tutorium

Exercise Accompanying the MS Tutorial

Massenspektrometrie als Methode zur Strukturbestimmung: Topologie

Rotaxane sind Moleküle, die aus einem Makrocyclus (dem Reif, lat: rota) bestehen, durch den ein fadenförmiges Molekül (die Achse, lat: axis) gefädelt wird. Um die Einfädung zu erreichen, bedarf es eines Templateffekts, der in der Regel auf nicht-kovalenten Bindungen beruht. Nach der Einfädung werden an den Enden der Achse sterisch anspruchsvolle Stoppergruppen angebaut, so dass die Achse nicht mehr aus dem Reif ausfädeln kann. Die Bindung zwischen Achse und Reif nennt man "mechanische Bindung", da es den Bruch einer kovalenten Bindung erfordert, um beide Teile wieder zu trennen.

Abb. 1 zeigt die Synthese eines Rotaxans über einen anionischen Templateffekt, bei dem Wasserstoffbrücken zwischen Achsenmittelstück und Reif die Einfädung räumlich dirigieren.

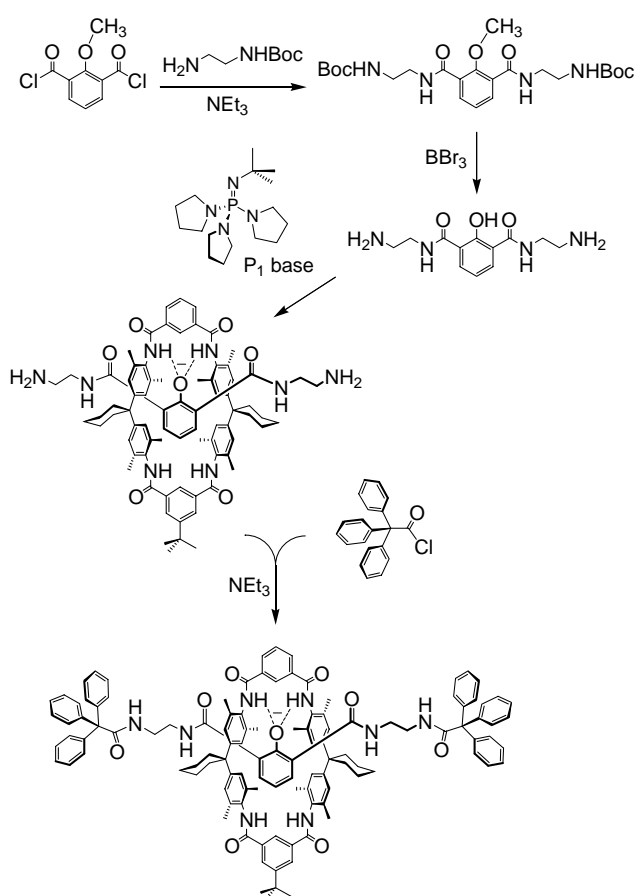


Abb. 1: Anionen-Templateffekt zur Synthese eines Rotaxans aus dem phenolischen Achsenmittelstück, dem Tetralactam-Makrocyclus und Triphenylessigsäure-Stopperrn

Fig. 1: Anion-mediated template effect directing the synthesis of a rotaxane made from a phenolic axle center piece, a tetralactam macrocycle and triphenylacetyl stoppers.

Nehmen Sie an, dass alle Versuche, das Rotaxan zu kristallisieren, fehlgeschlagen sind und Ihre NMR-Ergebnisse nicht eindeutig zeigen, dass die Achse tatsächlich durch den Makrocyclus durchgefädelt ist. Sie benötigen also einen massenspektrometrischen Strukturbeweis.

- a) Ein erster Versuch, das Rotaxan mittels MALDI (Matrix: DHB) zu ionisieren, ist gelungen. Die Summenformel des am phenolischen O-Atom nicht deprotonierten Rotaxans ist $C_{116}H_{118}N_8O_9$. Berechnen Sie die exakte Masse des Rotaxans! Die exakte Masse des Reifs ist 960,55536. Erläutern Sie, wie es zu der mehr als halben "Nachkomma-Masse" kommt! Interpretieren Sie das erhaltene Spektrum (Abb. 2), indem Sie die Signale zuordnen! Erklären Sie in Anbetracht der von Ihnen berechneten exakten Masse, warum das Massenspektrometer bei der automatischen Peakerkennung ein m/z von 1769 anzeigt!

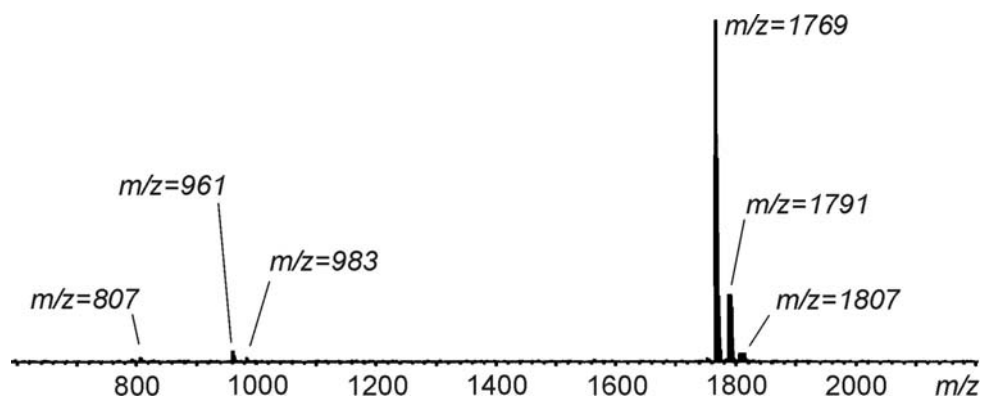


Abb. 2: Positiv-Ionen MALDI-Massenspektrum des in Abb. 1 gezeigten Rotaxans. Die phenolische OH-Gruppe ist bei der leicht sauren Aufarbeitung am Ende der Synthese protoniert worden.

Fig. 2: Positive-ion MALDI mass spectrum of the rotaxane shown in Fig. 1. The phenolic OH group has been protonated during the slightly acidic workup at the end of the synthesis.

- b) Schlagen Sie vor, wie man das Rotaxan vielleicht noch einfacher ionisieren könnte, um einen massenspektrometrischen Nachweis seiner Existenz zu erbringen! Welche Ionisierungsmethode wählen Sie? Würden Sie die Erzeugung von Anionen oder Kationen bevorzugen? Begründen Sie Ihre Entscheidung!
- c) Welches Experiment würden Sie über die Messung des Masse/Ladungs-Verhältnisses und der Bestimmung des Isotopenmusters hinaus durchführen, um die durchgefädelt Topologie zu beweisen? Welche anderen Strukturisomere müssen Sie ausschließen? Welche Kontrollexperimente schlagen Sie hierfür vor?

Analog zu Rotaxanen können Catenane, d.h. zwei ineinander kettenförmig verschlungene Ringe über Templateffekte hergestellt werden. Abb. 3 und 4 zeigen die Synthese eines über ein kationisches Metalltemplat hergestelltes Catenat (die Endung -at deutet an, dass das Metalltemplat noch nicht entfernt wurde). Das entstehende Catenat besitzt zwei vollständig konjugierte Makrocyclen und besitzt damit interessante elektronische Eigenschaften.

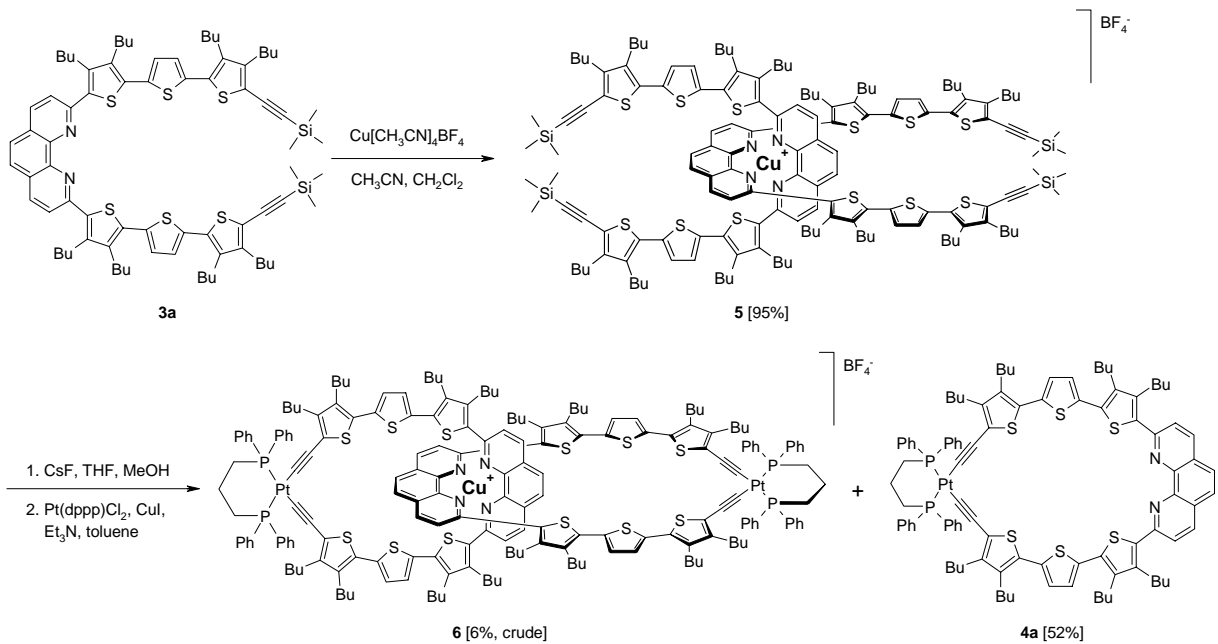


Abb. 3: Catenan-Synthese über einen Cu(I)-vermittelten Templateeffekt. Das Platin-freie Catenan kann durch doppelte reduktive Eliminierung aus **6** erhalten werden.

Fig. 3: Catenane synthesis through a Cu(I)-mediated template effect. The Pt-free catenane can be obtained through double reductive elimination from **6**.

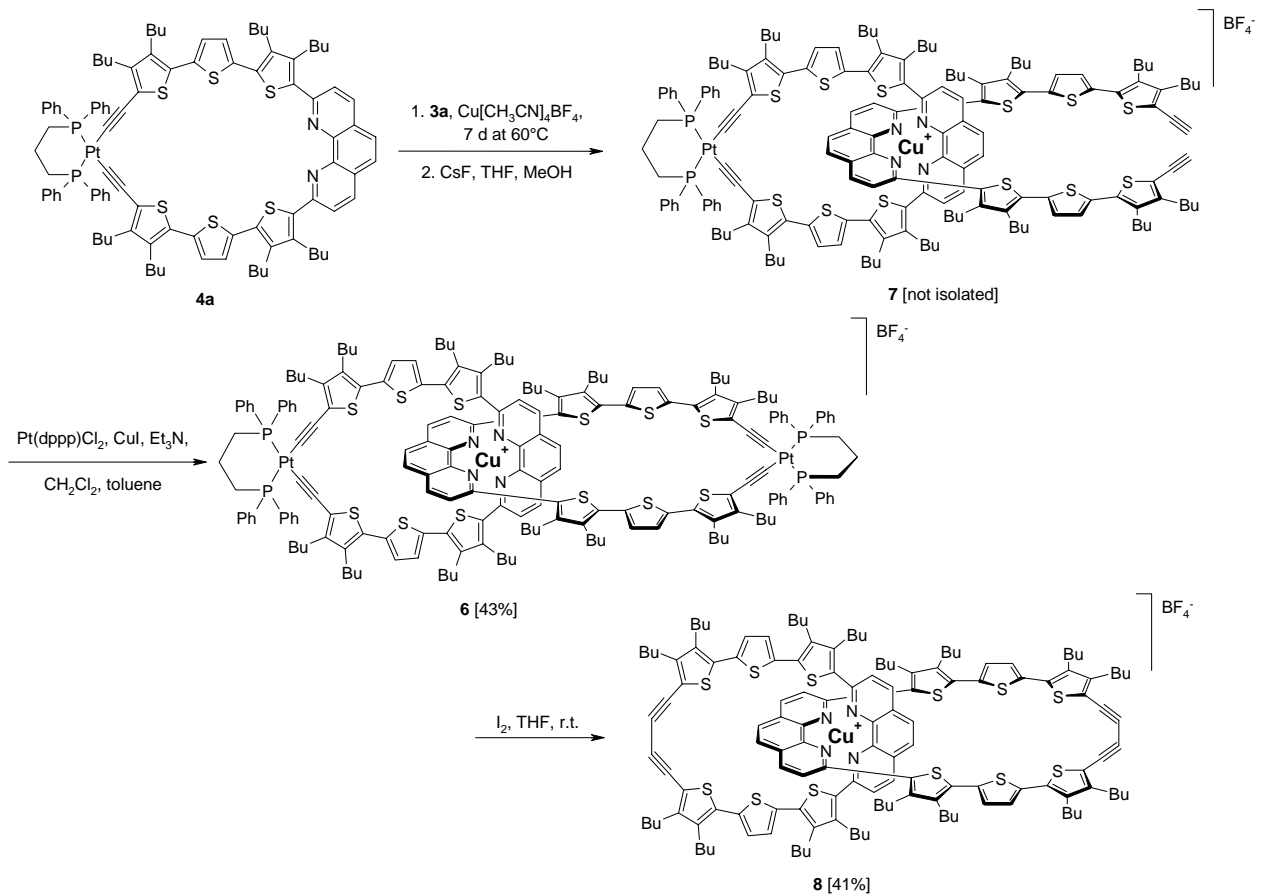


Abb. 4: Optimierte Synthese des Catenats **8**.

Fig. 4: Optimized synthesis of catenate **8**.

- d) Wählen Sie eine geeignete Ionisierungsmethode und begründen Sie Ihre Wahl! Wie können Sie diesmal am leichtesten eine Ladung erzeugen, ohne dabei strukturelle Veränderungen hervorzurufen?
- e) Welche Strukturisomere könnten in der Synthese auch entstanden sein, die die Anwesenheit eines Catenans fälschlicherweise andeuten würden? Wie unterscheiden Sie diese Strukturen mit Hilfe eines massenspektrometrischen Experiments? Schlagen Sie wieder geeignete Experimente und Kontrollen vor!

Mass Spectrometry as a Method for Structure Determination: Topology

Rotaxanes are molecules, which consist of a macrocycle (the wheel; lat: rota) through which a threadlike molecule (the axle; lat: axis) is threaded. In order to achieve threading, template effects are needed which are usually based on non-covalent bonds. After threading, two sterically demanding stopper groups are attached to the ends of the axle in order to prevent the axle from deslipping. The bond between axle and wheel is called mechanical bond, since the cleavage of a covalent bond is necessary to separate the two parts.

Fig. 1 depicts the synthesis of a rotaxane through an anion-mediated template effect, in which hydrogen bonding direct the threading.

Assume all attempts to crystallize the rotaxane to fail and the NMR results to be ambiguous. Consequently, you need mass spectrometric evidence for the threaded structure.

- a) A first attempt to ionize the rotaxane by MALDI (matrix: DHB) has been successful (Fig. 2). The elementary composition of the rotaxane is $C_{116}H_{118}N_8O_9$. Calculate the exact mass of the rotaxanes! The exact mass of the wheel is 960,55536. Explain why this molecule is more than half a mass away from its nominal mass! Interpret the spectrum in Fig. 2 by assigning all signals! In view of the exact mass you calculated, explain why the automated peak labeling of the mass spectrometer returns an m/z of 1769!
- b) Suggest an even simpler method for ionization! Which ionization method would you use? Would you go for the positive- or negative-ion mode of the instrument?
- c) Which experiment would you perform beyond the mere measurement of the m/z ratio in order to get evidence for the threaded topology? Which other structural isomers do you need to rule out? Which control experiments do you suggest?

In analogy to rotaxanes, catenanes with chain-like interlocked rings can be synthesized through template effects. Figs 3 and 4 show the synthesis of a catenate (-ate implies that a metal ion is still

present in the catenane) generated through a cationic metal-mediated template effect. The catenane bears two fully conjugated macrocycles and has interesting electronic properties.

- d) Choose a suitable ionization method and provide reasons for your choice! How can you generate the charge most easily without causing structural changes?
- e) Which structural isomers could be formed in the synthesis as well and would falsely imply the presence of a catenane? How can you distinguish these structures with the help of mass spectrometric experiments? Again, suggest useful control experiments!

Literatur/Literature:

- 1 *Distinguishing the Topology of Macrocyclic Compounds and Catenanes*, C.A. Schalley, J. Hoernschemeyer, X.-y. Li, G. Silva, P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 228, 373.
- 2 *Mass Spectrometric Evidence for Catenanes and Rotaxanes from Negative-ESI FT-ICR Tandem-MS-Experiments*, C.A. Schalley, P. Ghosh, M. Engeser, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 232-233, 249.
- 3 *A synthetic approach towards π -conjugated interlocked macrocycles*, M. Amman, A. Rang, C.A. Schalley, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1940.
- 4 *Helicate, Macrocycle or Catenane: Dynamic Topological Control over Subcomponent Self-Assembly*, M. Hutin, J. R. Nitschke, C.A. Schalley, G. Bernardinelli, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 4069.
- 5 *Synthesis and electronic properties of the first " π -conjugated catenane" – A novel topological structure in the field of conjugated oligomers and polymers*, M. Ammann, M. Wilde, G. Götz, E. Mena-Osteritz, A. Rang, C.A. Schalley, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 363.