

Temperaturabhängige Untersuchung chiraler Erkennungsprozesse mittels IC-Kalorimeter und Quarz-Mikrowaage

Seidel, J.; Lerchner, J.; Kirchner, R.; Wählisch, D.; Wolf, G.

Inst. für Physikalische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg/Sachs.

Die am Institut für physikalische Chemie entwickelte IC-Kalorimetertechnik ist für die quantitative Erfassung von schnellen Absorptionsvorgängen an dünnen Rezeptorschichten prädestiniert [1]. Die geringe Zeitkonstante ermöglicht hierbei eine Auflösung im Nanojoule-Bereich. Unter Einbeziehung einer Quarzmikrowaage war eine Weiterentwicklung der IC-Kalorimetrie hin zu quantitativen thermodynamischen Untersuchungen am Beispiel von chiralen Erkennungsprozessen an modifizierten Cyclodextrinen möglich [2].

Aus gaschromatographischen Untersuchungen ist bekannt, dass sich die Enantioselektivität mit steigender Temperatur verringert bzw. sogar umkehrt. Weiterhin sind Fälle bekannt, bei denen eine starke Nichtlinearität des van't Hoff Plots des chiralen Trennfaktors auftritt, was auf einen Wechsel des Mechanismus der chiralen Erkennung hindeutet [3; 4]. Zum Verständnis derartiger Effekte und der zugrunde liegenden Mechanismen ist die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Daten für die chirale Wechselwirkung notwendig. Da berechtigte Zweifel an der Verlässlichkeit bestehender indirekt ermittelter Daten existieren, ist eine direkte kalorimetrische Bestimmung erstrebenswert.

Im Rahmen des vorliegenden Beitrages werden die Ergebnisse der thermodynamischen Untersuchungen zur Absorption der Enantiomere des Milchsäuremethylesters und des Chlorpropionsäuremethylesters in Lipodex E[®] (mod. γ -Cyclodextrin) vorgestellt. Diese Stoffsysteme sind gaschromatographisch untersucht und weisen unterschiedliches Trennverhalten auf [3]. Durch die Beschreibung der kombinierten Messergebnisse aus IC-Kalorimetrie und Mikrogravimetrie mit einem entsprechenden Absorptionsmodell konnten thermodynamische Daten des Absorptionsvorganges in einem Temperaturbereich von 5 – 60°C bestimmt werden, wobei in einen selektiven (chiralen) und einen nicht selektiven (achiralen) Beitrag unterteilt wurde. Die Ergebnisse liefern neue Erkenntnisse zum Verständnis der temperaturabhängigen Stereoselektivität.

[1] Caspary D., Schröpfer M., Lerchner J., Wolf G., *Thermochim. Acta* 337 (1999) 19-26.

[2] Lerchner, J., Kirchner, R., Seidel, J., Wählisch, D., Wolf G., *Thermochim. Acta* 415(1-2) (2004), 27-34 und 445 (2006), 98-103.

[3] Koenig W. A., Icheln D., Hardt I., *Journal of High Res. Chrom.*, 14 (1991), 695-694.

[4] Spanik I., Krupcik J., Schurig V., *Journal of Chrom. A.* 843 (1999), 123-128.