



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Dynamische Modifikation von Oligomeren	5
2.1	Kombinatorische Chemie	5
2.2	Dynamische kombinatorische Chemie (DCC)	6
2.2.1	Grundlagen der DCC	7
2.2.2	Selektion	10
2.2.3	Ansätze der dynamischen kombinatorischen Chemie	11
2.2.4	Analysemethoden	12
2.3	Dynamische Schwefelchemie	13
2.3.1	Thiol-Thioester-Austausch	14
3	Design eines auf dynamischer Schwefelchemie aufbauenden DCC-Assays für Oligonukleotide	17
4	DNA als ein vielseitiges Gerüst für funktionale Oligomere	21
4.1	Struktur und Aufbau der Nucleinsäuren	21
4.2	Design funktionaler Nucleinsäuren	24
4.2.1	Oligonukleotid-Synthese an fester Phase	26
4.2.2	Modifikation von natürlichen Nucleosiden	30
4.2.3	Verwendung azyklischer Gerüst-Bausteine zur Integration funktionaler Moleküle	33
5	Synthese des azyklischen Thiol-modifizierten Rückgrat-Bausteins	37
5.1	Synthese der Phosphoramidit-Bausteine	42
5.1.1	Das Acetat-geschützte Phosphoramidit	42
5.1.2	Das Benzyl-geschützte Phosphoramidit	44
5.1.3	Das <i>O</i> -Ethyl-dithiocarbonat-geschützte Phosphoramidit	46
5.1.4	Das Nitrobenzol-geschützte Phosphoramidit	47
5.1.5	Das Trityl geschützte Phosphoramidit	49
5.1.6	Das TMSE-geschützte Phosphoramidit	51
5.1.7	Das Cyanoethyl-geschützte Phosphoramidit	53



5.2	Synthese der Thioester-funktionalisierten Nucleobasen	57
5.2.1	Thioester funktionalisiertes Guanin-Derivat G_{TE}	57
5.2.2	Thioester-funktionalisiertes Vinyl-Guanin-Derivat $^V G_{TE}$	58
5.2.3	Thioester-funktionalisiertes Cytosin-Derivat C_{TE}	60
5.3	Festphasensynthese modifizierter Oligonucleotide	61
5.3.1	Synthese und Entschützung des TMSE-geschützten Oligonucleotids	63
5.3.2	Synthese und Entschützung des Cyanoethyl-geschützten Oligonucleotids	71
5.3.3	Synthese und Entschützung des Trityl-geschützten Oligonucleotids	78
5.3.4	Synthese und Entschützung des <i>O</i> -Ethyl-dithiocarbonyl-geschützten Oligonucleotids	81
5.3.5	Synthese und Entschützung des Benzyl-geschützten Oligonucleotids	84
6	<i>N</i>-Methylierte Alanyl-PNA als Konformationsschalter	89
6.1	Funktion und Struktur von Proteinen	89
6.2	PNA als funktionales Oligomer	91
6.2.1	Aminoethylglycin-PNA	92
6.2.2	Alanyl-PNA	93
6.2.3	Der konformationsändernde Einfluss der Alanyl-PNA	94
6.2.4	<i>N</i> -Methylierung	95
7	Synthese der <i>N</i>-methylierten Alanyl-PNA-Oligomere	99
7.1.1	Synthese der <i>N</i> -methylierten Nucleoaminosäuren	101
7.1.2	Synthese der nicht methylierten Alanyl-PNA-Bausteine	104
7.1.3	Synthese der <i>N</i> -methylierten Dipeptide	105
8	Zusammenfassung und Ausblick	109
9	Summary and Outlook	119
10	Experimentalteil	127
10.1	Präparative Arbeitsmethoden	127
10.2	Charakterisierung	129
10.3	Oligonucleotid-Synthese	130
10.4	Entschützung der Oligonucleotide	131
10.5	Synthese der DNA-Bausteine	133
10.6	Synthese der PNA-Bausteine	168



Literaturverzeichnis	185
Abkürzungsverzeichnis.....	199
Danksagung	205
Lebenslauf	207