

4 Statistische und Alternierende Amid/Ester-Copolymere

Homopolymere setzen sich aus einer Sorte Wiederholungseinheiten im Polymerstrang zusammen. Ein Großteil synthetischer Materialien besteht aus diesen strukturell einfachen Polymeren. Die zahllosen Anwendungsmöglichkeiten, beruhen auf der Natur der Wiederholungseinheiten, dem Molekulargewicht und der Molmassenverteilung. In Heteropolymeren ergeben sich weitere Gestaltungsmöglichkeiten. Die Untereinheiten können in variablen Verhältnissen kombiniert werden. Aus Anordnung und Position im Rückgrat resultieren verschiedene Copolymer-Klassen. In statistischen Copolymeren sind die Untereinheiten zufällig angeordnet, in alternierenden wechseln sie sich dagegen ab. Die abwechselnde Anordnung von Polymersegmenten unterschiedlicher Bauart führt zu Block-Copolymeren, erfolgt die Verkettung nicht hintereinander sondern durch periodische Anknüpfung entlang eines Homopolymerstranges spricht man von gepfropften Copolymeren.

Im folgenden Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung statistischer und alternierender Amid/Ester-Copolymere. Ester- und Amid-Homopolymere unterscheiden sich in charakteristischer Weise voneinander. Während die intramolekularen Wasserstoffbrücken in den Amidpolymeren die Stabilität der helikalen Konformation in den meisten Lösungsmitteln garantieren, existiert eine gefaltete Struktur bei den Esterpolymeren nur in polaren Lösungsmitteln. Um den stabilisierenden Einfluss der Wasserstoffbrücken zu ergründen, wurden verschieden gewichtete Ester/Amid-Copolymere synthetisiert und der Einfluss auf den Helix-Knäuel-Übergang untersucht. Besonderes Interesse galt dem Vergleich statistischer- und alternierender 1:1 Ester/Amid-Copolymere.

4.1. Monomersynthese

Für die Darstellung der A_2 und B_2' Monomere kann von kostengünstigen *p*-Amino-benzoesäureethylester ausgegangen werden (Abb. 1).

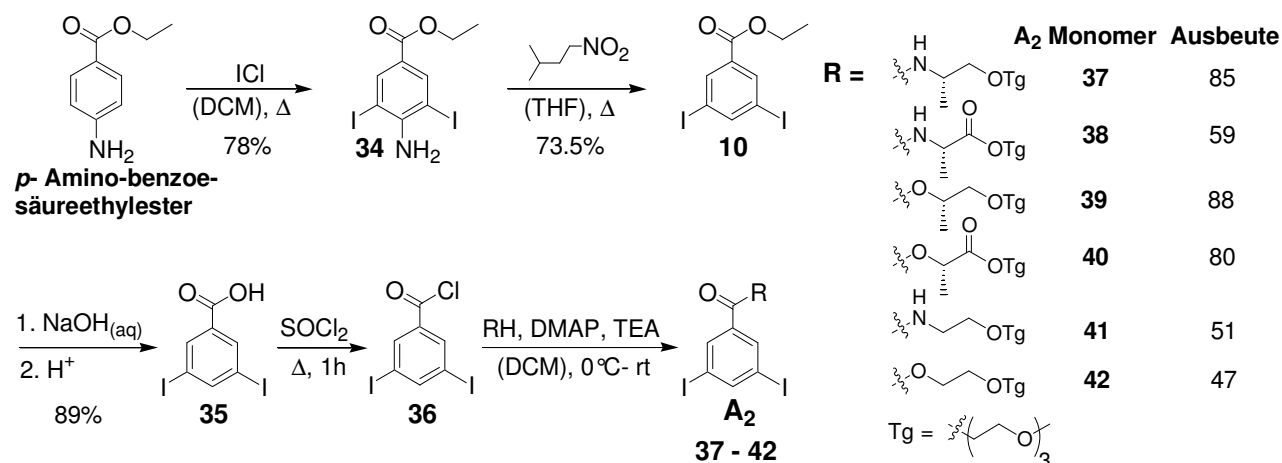


Abb. 1 Reaktionsschema zum Aufbau der Monomere **37-42** mit A_2 -Substitutionsmuster (Das A steht für die Halogensubstitution und das B für die Acetyleneinheit. Im Falle der TMS-geschützten Acetyleneinheit verwendet man ein B' als Symbol.)

Aufgrund des *ortho*-dirigierenden Effektes der Aminogruppe ist durch Umsetzung mit Iodchlorid die Diiodverbindung **34** zugänglich. Nach Deaminierung mit Isoamylnitrit bildet sich Verbindung **10**, aus der durch Verseifung die Diiodbenzoesäure **35** entsteht. Nach Aktivierung zum Säurechlorid **36** und anschließender Umsetzung mit den Alkoholen **5'**, **8'** und den Aminen **22**, **26**, **28** sind die A_2 -Monomere **37-42** erhältlich. Die mäßigen Ausbeuten für die Monomere **38**, **41** und **42** könnten auf unzureichende Aktivierung von **35** - durch Reaktion mit Thionylchlorid bildet sich zunächst das Säureanhydrid, das in einer Veresterung maximal 50% Ausbeute ergeben kann- und auch auf Feuchtigkeitsspuren in den hygroskopischen Alkoholen/Aminen zurückzuführen sein. Die Verbindungen **10**, **34** und **35** können leicht durch Umkristallisation gereinigt werden. Von den Monomeren **37** und **38** konnten, durch Kristallisation aus Diethylether, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse isoliert werden (Abb. 2).

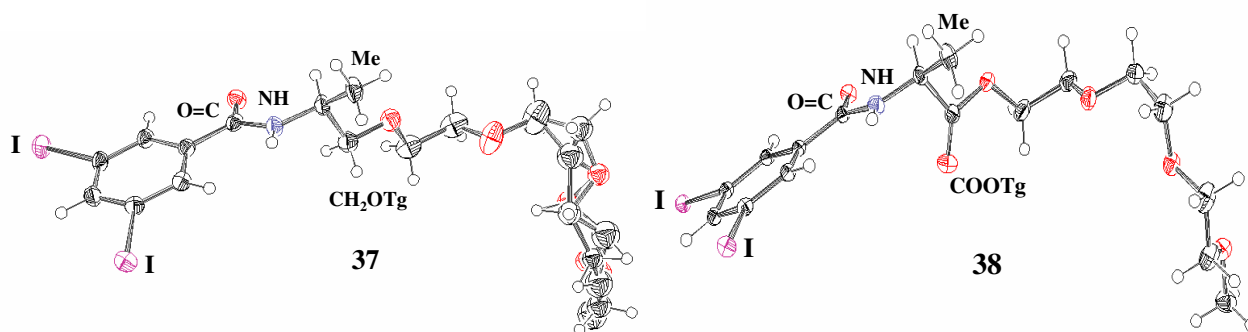


Abb. 2 Röntgenkristallstrukturen der A_2 -Monomere **37** (Tg-Ether) und **38** (Tg-Ester), (Datenübersicht siehe Anhang).

Die Kristallstruktur von Monomer **37** weist Strukturdefekte in der Seitenkette auf, dennoch konnte für **37** und **38** die *S*-Konfiguration des asymmetrischen Zentrums eindeutig belegt werden. Der Phenylring und die Amidbindung liegen jeweils in einer Ebene. Die Carbonylgruppe der Esterfunktion in **38** hat eine andere Orientierung als der Carbonylsauerstoff der Amidbindung.

Die A₂ Monomere **37-41** können in einer Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt werden. Dabei entstehen in guter Ausbeute die B₂'-Monomere **43-47** (Abb. 3).

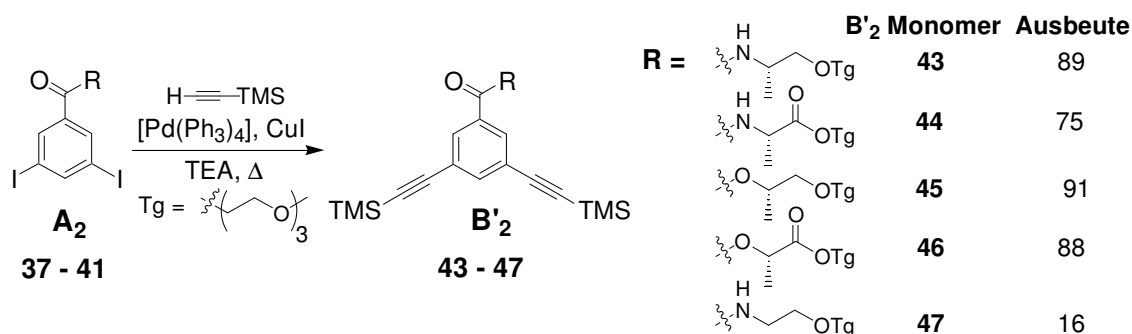


Abb. 3 Reaktionsschema zum Aufbau der Monomere **43-47** mit B₂'-Substitutionsmuster.

In der Synthese von Monomer **47** entstand als Hauptprodukt die monosubstituierte Verbindung, daraus ergibt sich die geringe Ausbeute. Für Polykondensationsexperimente wurden nur **39** und **43** eingesetzt. Die anderen dargestellten A₂ und B₂'-Monomere wurden aus Zeitgründen nicht für Polykondensationsreaktionen verwendet, sie könnten jedoch als Grundlage zukünftiger Studien dienen.

4.2. Polymersynthese

Zum Aufbau statistischer Copolymere eignen sich AB' Monomere mit verschiedenen Substitutionsmuster besonders gut. Estermonomer **17** und Amidmonomer **29** können in jedem beliebigen Verhältnis polymerisiert werden, dabei ist die für hohe Molekulargewichte notwendige, perfekte stöchiometrische Balance, dank festgelegter Monomerarchitektur gewährleistet. Ester- und Amidmonomere wurden in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen in der Mikrowelle polykondensiert (Abb.4).

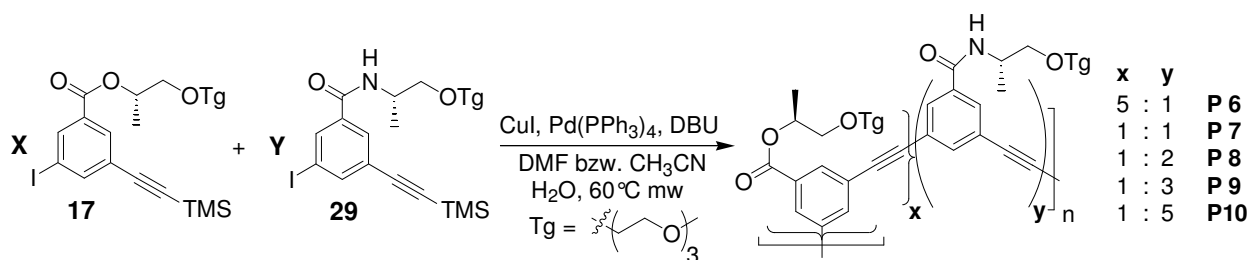


Abb. 4 Sonogashira-Polykondensation polarer AB'-Ester- **17** und Amidmonomere **29** in unterschiedlichen Verhältnissen, unter Verwendung des „in situ Aktivierungsprotokolls“^[1] und Mikrowelleneinstrahlung.^[2]

Für die Polykondensation wurden Sonogashira-Reaktionsbedingungen^[2] gewählt, durch die eine Strukturdefektbildung vermieden werden kann.^[1] Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zum Aufbau alternierender Amid-/Esterpolymere können die Monomere **39** und **43** in einer Sonogashira-Polykondensation miteinander umgesetzt werden (Abb. 5).

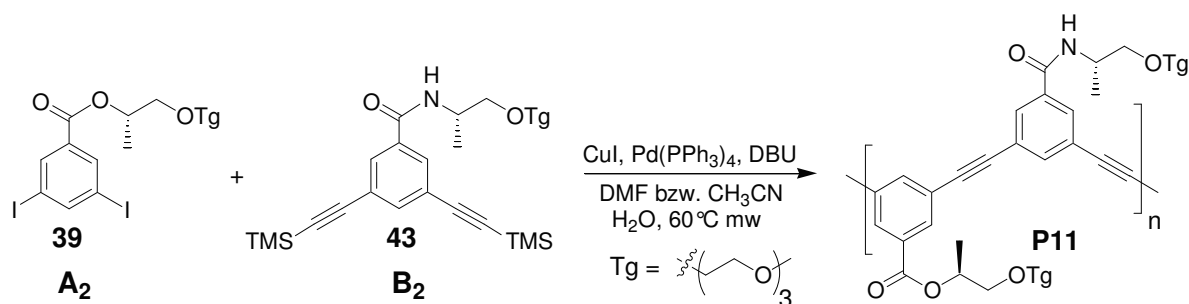


Abb. 5 Sonogashira-Polykondensation, von polaren A₂ und B₂'-Monomere **39** und **43** unter Verwendung des „in situ Aktivierungsprotokolls“^[1] und Mikrowelleneinstrahlung.^[2]

Das Stoffmengenverhältnis der Ausgangsverbindungen muss genau eingehalten werden, sonst ist die Bildung langer Polymere unwahrscheinlich, es entstehen nur Oligomere. Die Reinigung der Polymere erfolgte in einer Standardprozedur durch Etherfällung und Filtration über eine kurze Dichlormethan-Säule. Die frisch gefällten Polymere sind orange bis orangebraun gefärbt, dunkeln jedoch bei Luftkontakt leicht nach, wobei die Ansätze in DMF intensiver gefärbte Endprodukte ergeben.

Tabelle 1 Ausgewählte Polykondensationsexperimente¹⁾ mit AB'-/ A₂B₂'-Monomeren gemäß Abb. 4/5.

Nr.	Monomer 17 : 29	Lösungs- mittel	Konzentra- tion mol/l	H ₂ O eq	Reaktions- zeit / min	M _w g/mol	M _n g/mol	PDI ²⁾	P _n ³⁾	Aus- beute ⁴⁾
1	5 : 1	DMF	0.29	3	12	34250	4200	8.1	14	30
2	5 : 1	CH ₃ CN	0.05	10	25	48850	21800	2.2	63	13
3	2 : 1	DMF	0.25	3	12	43920	5650	7.8	16	65
4	1 : 1	DMF	0.29	3	12	52550	18000	2.9	52	66
5 ⁵⁾	1 : 1	DMF	0.22	3	23	79850	27000	3.0	78	49
6 ⁵⁾	1 : 1	CH ₃ CN	0.04	10	30	41250	14100	2.9	41	14
7	1 : 2	CH ₃ CN	0.05	10	25	27300	14250	1.9	41	40
8	1 : 2	DMF	0.29	2.5	20	29200	4250	6.9	12	30
9	1 : 3	CH ₃ CN	0.05	10	25	28550	14300 ⁶⁾	2.0	41	14
10	1 : 3	DMF	0.29	2.5	12	12300	3840 ⁶⁾	3.2	11	42
11	1 : 5	CH ₃ CN	0.05	10	25	19100	10300 ⁶⁾	1.85	30	39
12	1 : 5	DMF	0.29	2.5	18	11500	4250 ⁶⁾	2.7	12	46

¹⁾ Reaktionsbedingungen: 1eq AB'-Monomer, 6 mol% CuI, 6 mol% Pd(PPh₃)₄, 6 eq DBU, 60 °C, 600 W Mikrowelle^[2]; ²⁾ PDI = M_w/M_n; ³⁾ gemäß M_n, GPC-Messungen in THF bei 40 °C; ⁴⁾ isolierte Ausbeute nach Filtrieren über eine kurze Silicagel-Säule in CH₂Cl₂ und 2. Fällung in Et₂O; ⁵⁾ A₂B₂'-Polymerisation (Abb. 4) der Monomere **39**, **43**; ⁶⁾ Das tatsächliche Molekulargewicht ist größer als die GPC-Messungen vermuten lassen, da die helikale Konformation in THF ein kleineres hydrodynamisches Volumen hat, als der verwendete Polystyrolstandard.

Für die Synthese statistischer Copolymere ergaben die Polykondensationen in Acetonitril die besten Resultate (Nr. 2, 7, 9, 11). Die Ausbeuten sind aufgrund der kurzen Reaktionszeiten und Reinigungsoperationen nur mäßig. Die Polymere sind jedoch aufgrund ihrer monomodalen Verteilung gut für spektroskopische Untersuchungen geeignet und können aufgrund ähnlicher Polydispersitäten und Kettenlängen auch gut miteinander verglichen werden. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass Polymer **P6** (Nr.2) über ein größeres Molekulargewicht verfügt und **P9**, **P10** wahrscheinlich länger sind, als die GPC-Messungen vermuten lassen, da sie in THF, zumindest teilweise, in helikaler Konformation vorliegen, wie spektroskopische Messungen nahe legen. Helikale Konformation nehmen ein kleineres hydrodynamisches Volumen ein, als der verwendete Polystyrolstandard, dadurch ist das gemessene Molekulargewicht unterbestimmt. Für die Synthese der 1:1 Heteropolymere ergab die Polykondensation in DMF günstige Resultate. Das statistische Polymer **P7** (Nr.4) und alternierendes Polymer **P11** (Nr.5) verfügen fast über die gleiche Polydispersität, **P11** ist jedoch deutlich länger. Beide Polymere zeigen eine für optische Messungen günstige monomodale Verteilung.

4.3. Polymercharakterisierung

4.3.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Im Protonenspektrum lassen sich die aromatischen Signale der Ester- und Amideinheiten leicht unterscheiden, da sie unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Dadurch kann das genaue Verhältnis der Amid- und Estereinheiten abgeschätzt werden. Obwohl der Einbau von Amidmonomeren in das wachsende Polymergerüst, während der Polykondensation, aus elektronische Gründen weniger günstig ist, als die Kupplung der elektronenärmeren Estermonomere, konnte doch keine wesentliche Abweichung zwischen geplanter Polymerarchitektur und gemessenem Monomerenverhältnis beobachtet werden. Mit zunehmenden prozentuaalem Amidanteil verbreitern sich die Signale und für die Polymere **P8- P10** kommt es zur Überlagerung im Aromatenbereich (Abb. 7).

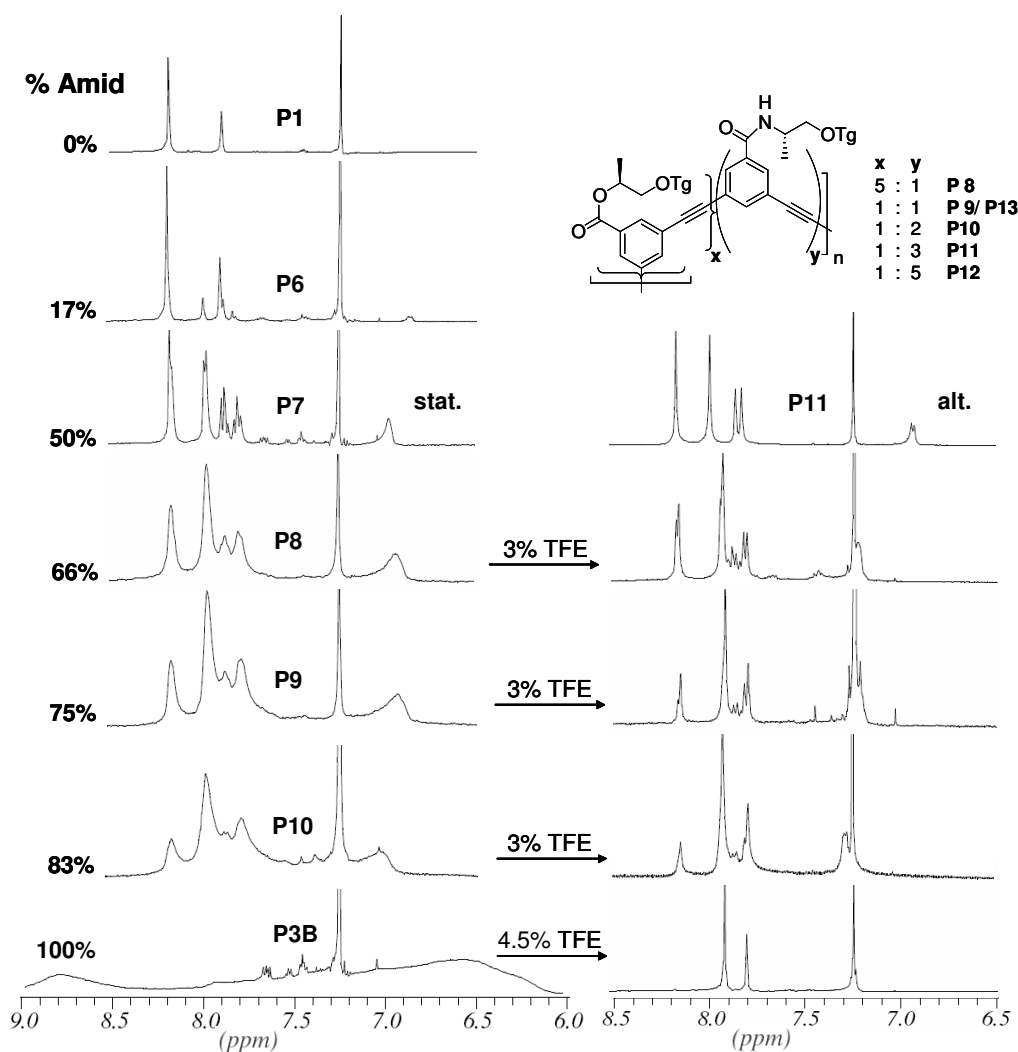


Abb. 7 Protonenspektren statistischer Copolymer **P6-P10** von alternierenden Copolymer **P11** sowie Ester- **P1** und Amidpolymer **P3B** in CDCl_3 , 500 MHz, 298 K; rechts NMR-Spektren nach Denaturierung mit Trifluorethanol (TFE).

Der Effekt resultiert aus der Abschirmung übereinander liegender Einheiten. Ein Anzeichen dafür, dass sich das Faltungsgleichgewicht von der geknäuelter Konformation mit zunehmendem Amidanteil in Richtung helikaler Struktur verschiebt. Im Amidpolymer **P3B** sind die Aromatensignale in der helikalen Konformation nicht mehr aufgelöst. Durch Zugabe von Trifluor-ethanol zu den (teil)gefalteten Polymeren kann Denaturierung beobachtet werden. Die Signale werden schärfer und es resultiert eine bessere Auflösung. Im Vergleich von **P11** und **P7** fällt auf, dass die Signale im alternierenden Copolymer schärfer und besser aufgelöst sind, als im statistischen Copolymer. Diese Beobachtung könnte mit einer zufälligen Häufung von Amid-einheiten im *PmPE*-Rückgrat und einer daraus resultierenden lokalen Faltung in Zusammenhang stehen.

4.3.2 Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Konformation

In den folgenden Kapiteln soll untersucht werden, welchen Einfluss ein zunehmender Amidanteil im Polymer auf dessen optoelektronischen Eigenschaften und Stabilität der helikalen Konformation hat. Die statistischen Copolymer **P6-P10** und das alternierende Copolymer **P11** wurden mit spektroskopischen Methoden untersucht (Abb. 8,9).

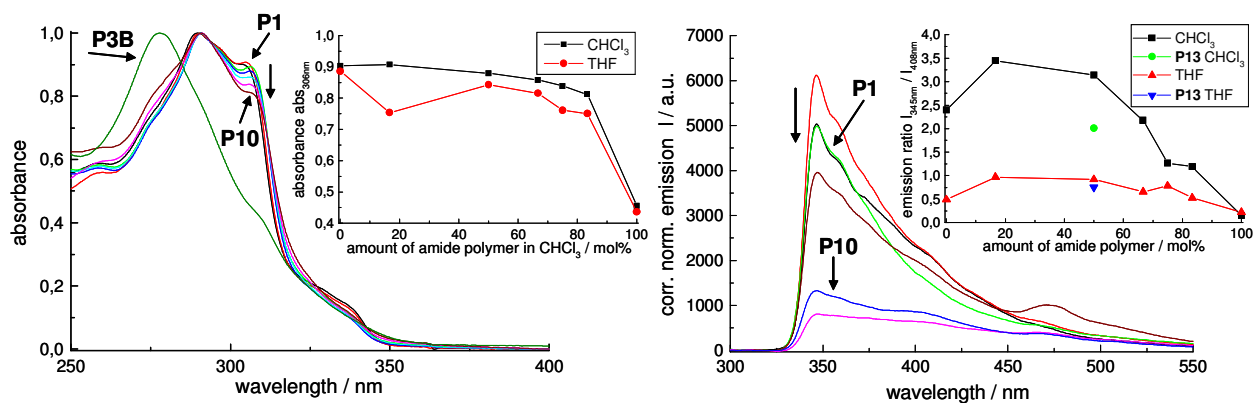


Abb. 8 links Absorptionsspektren der Copolymere **P6- P10** sowie Ester- **P1** und Amidpolymer **P3B** in CHCl₃ (Der Kurvenverlauf in THF ist sehr ähnlich), **kleines Fenster** Absorption (abs_{306 nm}) als Funktion des prozentualen Amidanteils in CHCl₃ (■) und THF (●); **rechts** Emissionsspektren der Copolymere **P6- P10** sowie Esterpolymer **P1** in CHCl₃, **kleines Fenster** Emissionsbandenverhältnis (I_{345 nm}/I_{408 nm}) als Funktion des prozentualen Amidanteils in CHCl₃ (■) und THF (▲) sowie für alternierendes 1:1 Copolymer **P11** in CHCl₃ (●) und THF (▼).

Die Absorptionsspektren in Chloroform und THF zeigen einen sehr ähnlichen Signalverlauf. Im Vergleich zur Absorptionskurve von Amidpolymer **P3B**, das den für eine helikale Konfor-

mation typischen Signalsverlauf zeigt, sind die Kurvenmaxima zu längeren Wellenlängen hin verschoben und die Absorptionsbande bei 306 nm ist stark ausgeprägt. Ein Anzeichen dafür, dass die Copolymere im Wesentlichen in einer entfalteten Konformation vorliegen. Für einen zunehmenden Amidanteil im Polymer nimmt die Bandenintensität bei 306 nm leicht ab. Der Anteil cisoid angeordneter Phenylenetinylen-Einheiten ist demnach erhöht, das Faltungsgleichgewicht verschiebt sich leicht in Richtung helikaler Struktur. Der beobachtete Stabilisierungseffekt ist nicht sehr groß. Der Einbau von durchschnittlich einer Amideinheit pro Windung in Polymer **P6** zeigt keinen Einfluss auf das Bandenverhältnis und selbst ein durchschnittlicher Amidanteil von 83%, im Fall von **P10**, zeigt nur einen moderaten Einfluss. Die geringe Abnahme der Bandenintensität, bei 306 nm, kann auch in THF beobachtet werden. Dabei bewirkt das polarere THF eine leichte Verschiebung des Faltungsgleichgewichtes in Richtung helikaler Konformation, aufgrund solvophober Effekte. Im Emissionsspektrum kann für Copolymere mit geringem Amidanteil eine intensive Bande bei 345 nm beobachtet werden, typisch für die direkte Emission entfalteter *PmPE*'s in Lösung. Für höhere prozentuale Amidanteile nimmt die Intensität bei 345 nm stark ab und die Signalintensität verringert sich deutlich (Abb. 8, rechts). Die Entwicklung spricht für das Auftreten von eximerenartiger-Emission durch die zunehmende Überlagerung der aromatischen Einheiten. Das Emissionsbandenverhältnis von Amidpolymer **P3B** unterscheidet sich dabei nur wenig von dem für Copolymere mit hohem Amidanteil (**P9**, **P10**). Dennoch ist der Anteil der helikalen Konformation im Gleichgewicht nicht hoch, wie Vergleichsmessungen der Absorptionsspektroskopie belegen. In THF kann nur ein geringerer Einfluss auf das Emissionsbandenverhältnis beobachtet werden. Die Werte sind kleiner, als in Chloroform, da dieses stärker denaturierend wirkt. Die Fluoreszenzspektroskopie ist als Indikator für die Lage des Helix-Knäuel-Gleichgewichtes in den Amid/Ester-Copolymeren nicht gut geeignet, im Gegensatz zur CD-Spektroskopie, die eine bessere Methode darstellt, da das Auftreten geordneter, helikaler Strukturen für chirale Moleküle, mit einem Cotton-Effekt in Verbindung steht. Die CD-Aktivität der Copolymere **P8- P11** wurde in Chloroform gemessen (Abb. 9).

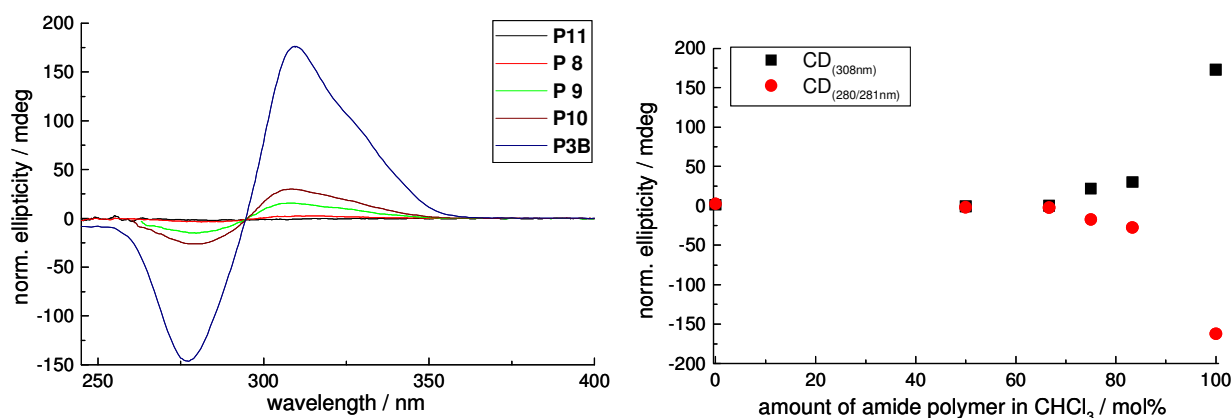


Abb. 9 links CD-Spektren der Copolymere **P8-P11** sowie Amidpolymer **P3B** in CHCl₃, rechts CD-Intensität als Funktion des prozentualen Amidanteils in CHCl₃ (■ CD_{308 nm}, ● CD_{280(281) nm}). Die Signalintensitäten wurden über die Absorption normiert.

Für statistische Copolymere mit einem Amidanteil unter 66% kann in Chloroform und THF (nicht gezeigt) kein CD-Signal gemessen werden. Eine Erhöhung des Amidanteils führt zu intensiveren CD-Signalen, deren Intensität, im Vergleich zur der im Amidpolymer **P3B** nur gering ausfällt. Alle CD-Graphen schneiden sich in einem gemeinsamen isodichroischen Punkt bei 294.5nm. Der Cotton-Effekt beruht daher nur auf der Ausbildung einer helikalen Konformation. Der Einbau einer einzigen Estereinheit pro Windung (**P10**) verursacht bereits eine dramatische Verringerung der Helixstabilität in stark denaturierenden Lösungsmitteln wie Chloroform. Im CD-Spektrum vermindert sich die Signalintensität ganz erheblich und das Absorptionsspektrum zeigt den Kurvenverlauf einer fast vollständig denaturierten, helikalen Konformation. Die außergewöhnliche Stabilität der helikalen Konformation in Amidpolymeren ist nur gewährleistet, wenn alle intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können.

4.3.3 Titrationsvergleich

Es konnte bereits gezeigt werden, dass schon ein geringer Esteranteil in statistischen Amid/Ester-Copolymeren die Stabilität der helikalen Konformation stark vermindert. In diesem Kapitel soll nun diskutiert werden, welchen Einfluss die Amidsubstitution auf die Lage des Helix-Knäuel-Übergangs hat. Dafür wurden verschiedene Amid/ Ester-Copolymere in Titrationsexperimenten untersucht und mit den Resultaten vom Esterpolymer **P1** verglichen (Abb. 10).

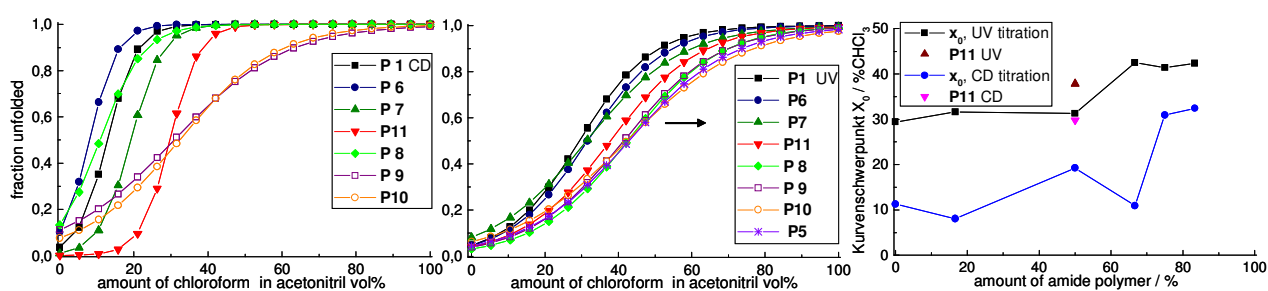


Abb. 10 links sigmoidal regressierte CD-Titrationskurven der Copolymere **P6-P11** sowie von Esterpolymer **P1** in CHCl_3 ; **Mitte** sigmoidal regressierte Absorptions-Titrationskurven der Copolymere **P6-P11** sowie von Esterpolymer **P1** und verzweigtem Amidpolymer **P5** in CHCl_3 ; **rechts** Schwerpunkt der Titrationskurven (X_0) der CD- (●) und UV-Messungen (■) als Funktion des prozentualen Amidanteils in CHCl_3 .

Die regressierten sigmoidalen Titrationskurven (Abb. 10, Mitte) zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Mit zunehmendem Amidanteil verlagert sich der Schwerpunkt der Titrationskurven zu höheren Chloroformkonzentrationen, von 29% für **P1**, nach 42% im Falle von **P10**. Die Entwicklung spricht für eine wachsende Stabilität der helikalen Konformation, der Effekt ist jedoch nicht sehr stark ausgeprägt. Der Titrationsübergang verläuft für die Copolymere nicht steiler, als für **P1**. Die Amidsubstitution hat demnach keinen signifikanten Einfluss auf die Übergangsgeschwindigkeit. Auffällig ist auch, dass von **P8** nach **P10** keine weitere Verlagerung der Titrationskurven beobachtet werden kann, obwohl der prozentuale Amidanteil von ~ 67% auf ~ 83% ansteigt. Das liegt daran, dass die sigmoidalen Kurven dem Verhalten dieser Polymere nur ungenügend Rechnung tragen. So zeigt sich in **P9** ein linearer Zusammenhang zwischen Bandenintensität und Chloroformkonzentrationen für < 80% CHCl_3 und der sigmoidale fit über die gesamte Kurve stellt nur eine sehr grobe Näherung dar. Auf die Signalentwicklung von **P9** soll im Kapitel 4.5 noch näher eingegangen werden.

Für **P9** und **P10** erfolgt auch kein vollständiger Titrationsübergang, da in Chloroform keine hundertprozentige Entfaltung beobachtet werden kann. Die in Abbildung 10 dargestellten Titrationskurven beschreiben das Verhalten der Systeme daher nur sehr ungenau. Aus der gemessenen Bandenabsorption bei 306 nm, kann durch Vergleich mit den Intensitäten in Acetonitril und Chloroform/ Trifluorethanol die jeweilige Lage des Titrationsgleichgewichtes abgeschätzt werden. Demnach erfolgt in **P9** zu etwa 85% und für **P10** nur ~ 75% Entfaltung in Chloroform. Das Gleichgewicht von Polymer **P10** ist also, im Widerspruch zu Abbildung 10, durchaus weiter in Richtung der helikale Konformation verschoben. Interessanterweise zeigt das Amidpolymer **P5** mit verzweigter Seitenkette (Kapitel 2) einen im Vergleich zu **P9** und **P10** fast identischen Signalverlauf. Möglicherweise haben sterisch anspruchsvolle Amidseitengruppen einen ähnlich destabilisierenden Einfluss auf die helikale Konformation in Chloro-

form, wie eine Verringerung des prozentualen Amidanteils im statistischen Copolymer. Das alternierende 1:1 Copolymer **P11** zeigt einen späteren Titrationsübergang als das statistische **P7**, was wahrscheinlich mit dem höheren Molekulargewicht in Zusammenhang steht.

Die Titrationsübergänge erfolgen ausgehend von den CD-Titrationsdaten bei deutlich geringeren Chloroformkonzentrationen in Acetonitril. Die steilen Übergänge von **P6** und **P7** ähneln stark dem Verlauf vom Esterpolymer **P1**. Polymer **P8** verhält sich gegen den Trend, der Übergang erfolgt bei vergleichsweise geringen Chloroformkonzentrationen. Die Copolymere mit hohem Amidanteil **P9** und **P10** zeigen einen stark veränderten Verlauf der Titrationskurven bei gleichzeitiger Verschiebung des Titrationskurvenmittelpunkts. Die in Abbildung 10 dargestellten Titrationskurven beschreiben daher das Verhalten der Systeme nur sehr ungenau, da die Denaturierung in Chloroform nicht vollständig abläuft und noch ein schwaches CD-Signal gemessen werden kann. Tendenziell zeigt sich, wie auch im Fall der Absorptionmessungen, jedoch ein Trend zur höheren Stabilität der helikalen Konformation gegenüber denaturierenden Lösungsmiteleinflüssen (Abb. 10, rechts).

4.4 Statistische und alternierende 1:1 Amid/Ester-Copolymere

In alternierenden Ester-Amid-Copolymeren liegen aufgrund der geradzahligigen Symmetrie immer gleichartig substituierte Einheiten übereinander (Abb. 11, links).

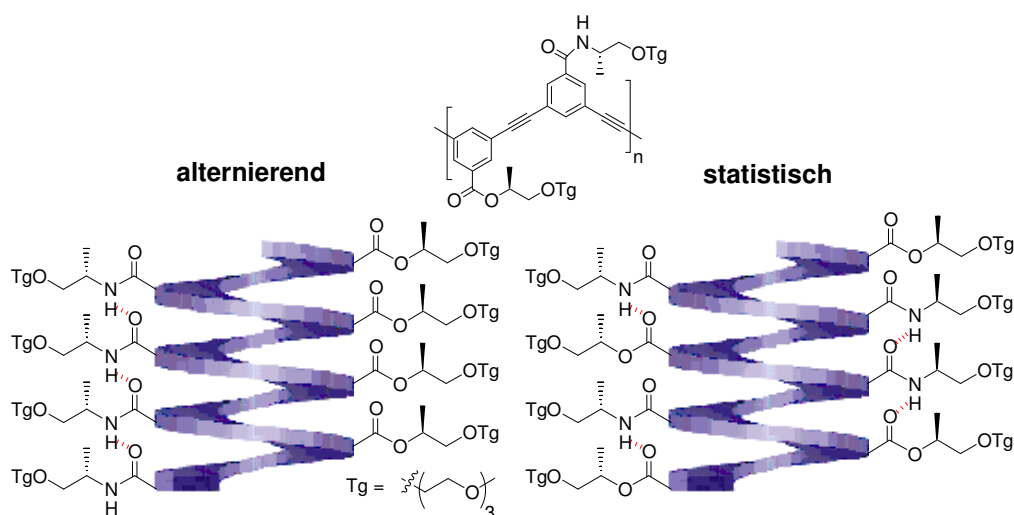


Abb.11 Schematisch 1:1 Amid/ Ester-Copolymere: alternierend (links), statistisch (rechts).

Die Synthese von Copolymeren, in denen sich abwechselnd Amid und Estereinheiten überlagern ist auf dem eingesetzten Syntheseweg nicht möglich. Da die Elektronendichte in amidsubstituierten Aromaten höher ist als im Fall der Estersubstitution würde, durch die spezielle Stapelung, eine stärkere Stabilisierung durch aromatische π,π -Wechselwirkung resultieren. In

Polymer **P11** sind genau drei Wasserstoffbrücken zwischen den überlagernden Windungen möglich, die eine helikale Konformation stabilisieren können. Im statistischen 1:1 Polymer **P7** kann der Anteil an Amideinheiten dagegen zufälligen Schwankungen unterworfen sein und durchaus größer, aber auch kleiner als drei sein. Daraus resultieren Bereiche, in denen die helikale Konformation lokal stärker stabilisiert werden kann und Andere, in denen die Stabilisierung weniger ausgeprägt ist. Die für π,π -Wechselwirkungen besonders günstige Überlagerung von Ester- und Amideinheiten ist nur in **P7** möglich. Im folgenden Kapitel soll untersucht werden, ob sich alternierende und statistische 1:1 Heteropolymere spektroskopisch voneinander unterscheiden. Beide Polymere haben ähnlich breite Molekulargewichtsverteilungen aber **P11** verfügt über einen deutlich größeren Wert für M_n , dieser Umstand muss bei Vergleichen der Helixstabilität berücksichtigt werden (Abb. 12).

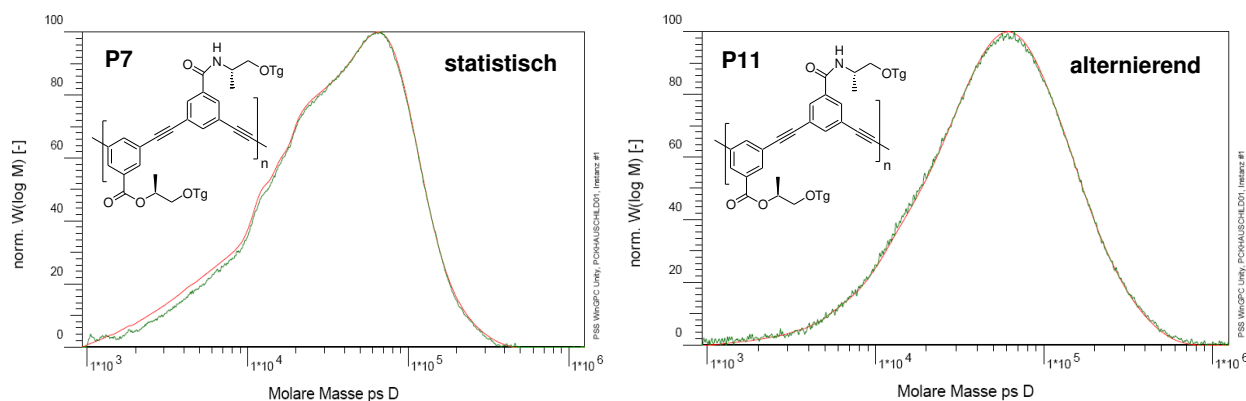


Abb. 12 Monomodale Molekulargewichtsverteilungen der für optische Messungen ausgewählten Polymere **P7** (Nr.4, Tabelle 1) und **P11** (Nr.5) (GPC, THF, 40°C, UV_{230nm/280nm}).

4.4.1 Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Helixstabilität

Im folgenden Kapitel soll untersucht werden, welche Lösungsmittel die helikale Konformation stabilisieren können und welche als Denaturant wirken. Die Esterpolymere **P7** und **P11** wurden unter Verwendung von UV- und CD- Spektroskopie näher charakterisiert (Abb. 16).

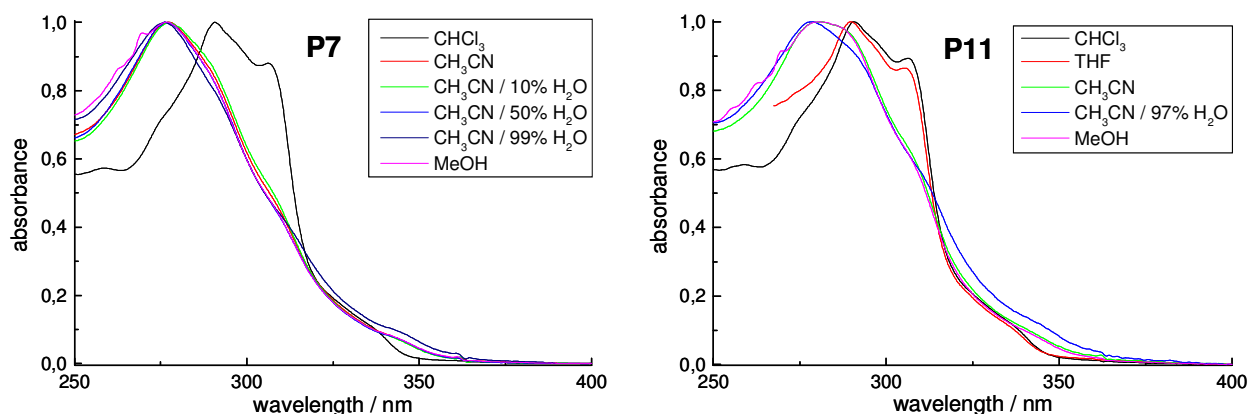


Abb. 16 Absorptionsspektren der Polymere **P7** und **P11** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Beide Polymere zeigen in polaren Lösungsmitteln einen für gefaltete Konformation typischen Signalverlauf. Es zeigen sich keine charakteristischen Unterschiede zwischen **P7** und **P11**. Die Position der Absorptionsmaxima in Acetonitril unterscheidet sich leicht, sie liegt für **P7** bei 277 nm dagegen bei 280 nm im Fall von **P11**. In weniger polaren Lösungsmitteln wie THF und Chloroform liegen beide Polymere in entfalteter Konformation vor und es kann kein Cotton-Effekt gemessen werden (Abb. 17).

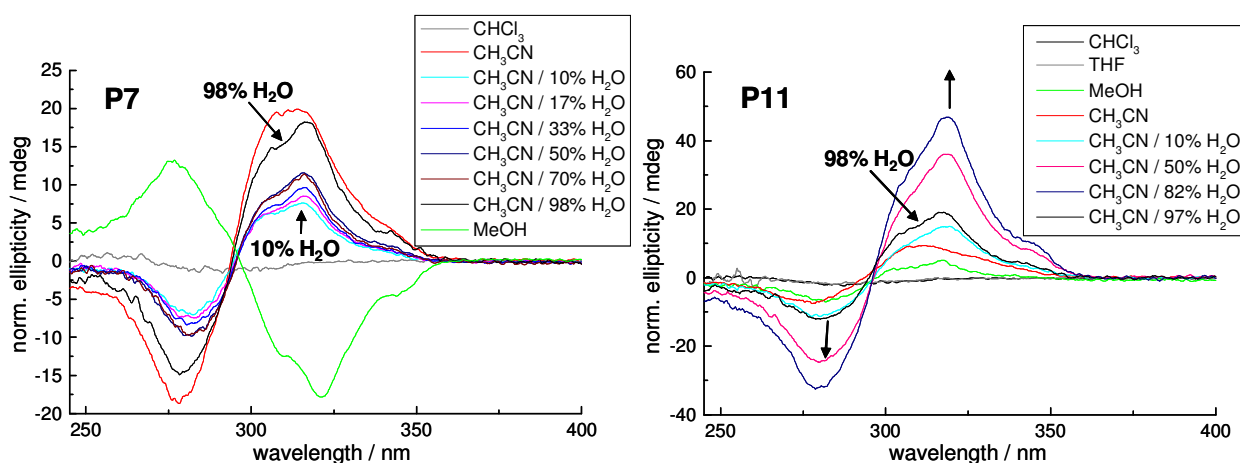


Abb. 17 Ausgewählte CD-Spektren der Polymere **P7** (links) und **P11** (rechts) in verschiedenen Lösungsmitteln.

In polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril zeigt sich dagegen ein schwaches CD-Signal, das sich durch Zugabe von wenig Wasser im Fall von **P7** nicht intensiviert, sondern zu geringeren Signalintensitäten führt. Für das alternierende Copolymer **P11** zeigt sich dagegen eine Zunahme der CD-Intensität mit wachsender Lösungsmittelpolarität, mit Ausnahme sehr hoher Wasserkonzentrationen, die Intensität vermindert sich. Am Auffälligsten ist das unterschied-

liche Verhalten in Methanol. In **P7** ergibt sich ein inverser CD-Verlauf, der für **P11** nicht beobachtet wird. Die Intensität ist jedoch im Vergleich zu der in Acetonitril nur sehr gering. Statistisches und alternierendes 1:1 Amid/Ester-Copolymer zeigen in ihrem spektroskopischen Verhalten keine signifikanten Unterschiede. Die aus den Titrationsexperimenten für **P11** abgeleitete größere Stabilität der helikalen Konformation kann auf die unterschiedliche Kettenlängen zurückgeführt werden. Geringe Unterschiede konnten im Protonenspektrum beobachtet werden, **P7** zeigt eine stärkere Signalverbreiterung als **P11**. Die größten Unterschiede zeigen sich im CD-Spektrum. **P11** zeigt eine geringere Signalintensität in Acetonitril und bei Wasserzugabe einen Intensitätsanstieg. In **P7** kann nach Wasserzugabe zu Acetonitril dagegen zunächst eine Signalverminderung beobachtet werden. Interessant ist der nur in **P7** beobachtete inverse Signalverlauf in Methanol.

4.4.2 Denaturierungsexperimente

Der Übergang zwischen zufälliger, geknäuelter und helikaler, geordneter Konformation in Lösung, konnte für die Polymeren **P7** und **P11** im CD- und Absorptionsspektrum verfolgt werden. Die Denaturierung von **P7** und **P11** kann durch eine zunehmende Chloroformkonzentration in Acetonitril bewirkt werden. Im Absorptionsspektrum zeigen die Polymere große Ähnlichkeiten in der Entwicklung des Kurvenverlaufs während der Titration, die Bande bei 307 nm (**P7**) bzw. 306 nm (**P11**) intensiviert sich und es tritt eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima von 277 nm (**P7**) bzw. 280 nm (**P11**) nach 291 nm auf (Abb. 13).

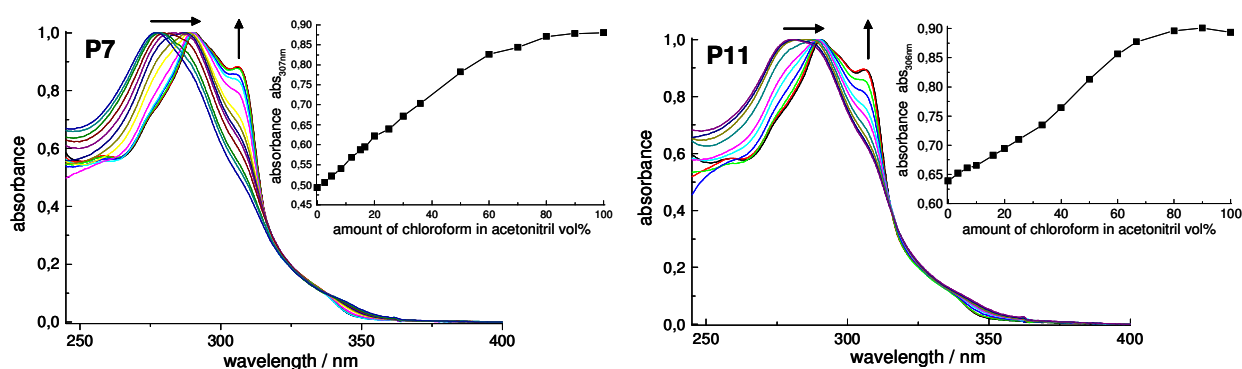


Abb. 13 links Absorptionsspektren von Polymer **P7** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration, **kleines Fenster:** Absorption ($\text{abs}_{307\text{ nm}}$) als Funktion der CHCl_3 -Konzentration in CH_3CN bei $25\text{ }^\circ\text{C}$; **rechts** Absorptionsspektren von Polymer **P11** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration, **kleines Fenster:** Absorption ($\text{abs}_{306\text{ nm}}$) als Funktion der CHCl_3 -Konzentration in CH_3CN bei $25\text{ }^\circ\text{C}$; Die Spektren wurden im ungefähr gleichen Konzentrationsbereich gemessen und über die maximale Absorption normiert.

Wird die Bandenintensität ($abs_{306(307) \text{ nm}}$) als Funktion der Chloroformkonzentration in Acetonitril aufgetragen, erhält man für **P11** eine sigmoidale Titrationskurve, die in **P7** nur angedeutet ist. Oberhalb einer Chloroformkonzentration von $\sim 80\%$ ändert sich der Signalverlauf kaum noch, beide Polymere liegen in einer ungefalteten Konformation vor.

Die Denaturierung von **P7** und **P11** konnte auch im CD-Spektrum verfolgt werden. **P7** und **P11** zeigen in ihrer gefalteten Konformation, in Acetonitril, CD-Signale relativ geringer Intensität, in einer für *Pm*PE-Helices charakteristischen Form (Abb. 14).

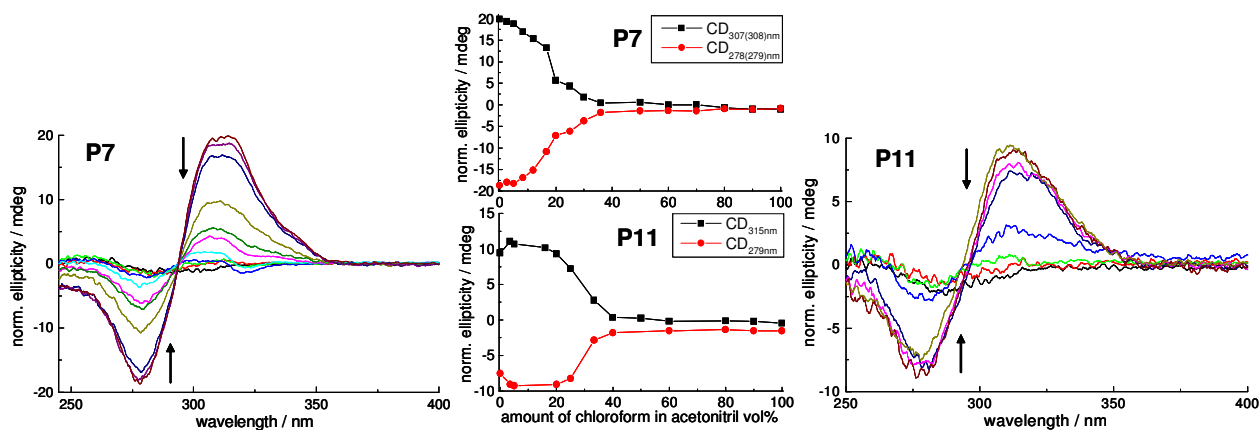


Abb. 14 links CD-Spektren von Polymer **P7** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration, **mittlere Fenster** CD-Intensität als Funktion der CHCl_3 -Konzentration bei 25°C (\bullet $\text{CD}_{279\text{nm}}$, \blacksquare $\text{CD}_{307(315)\text{nm}}$); **rechts** CD-Spektren von Polymer **P11** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration; Die Spektren wurden im ungefähr gleichen Konzentrationsbereich gemessen und über die maximale Absorption normiert.

In einem Denaturierungsexperiment, zeigen beide Polymersysteme eine sehr ähnliche Signalentwicklung mit zunehmender Chloroformkonzentration in Acetonitril kommt es zu einer Verringerung der CD-Intensitäten, die gegen die Lösungsmittelzusammensetzung aufgetragen werden können. Daraus ergeben sich sowohl bei Auftragung der positiven, als auch der negativen Intensitäten, sigmoidale Titrationskurven. Für einen Chloroformanteil $>50\%$ kann kein CD-Signal mehr gemessen werden, die Polymere liegen in entfalteter Konformation vor.

4.4.3 Titrationsvergleich der Polymere **P7** und **P11**

Der Titrationsverlauf der unterschiedlichen spektroskopischen Methoden kann gemäß dem „Zwei-Zustandsmodell“ dargestellt werden, das geeignet ist, den Übergang zwischen gefalteter, helikaler und ungefalteter Konformation auch quantitativ zu beschreiben.^[3, 4]

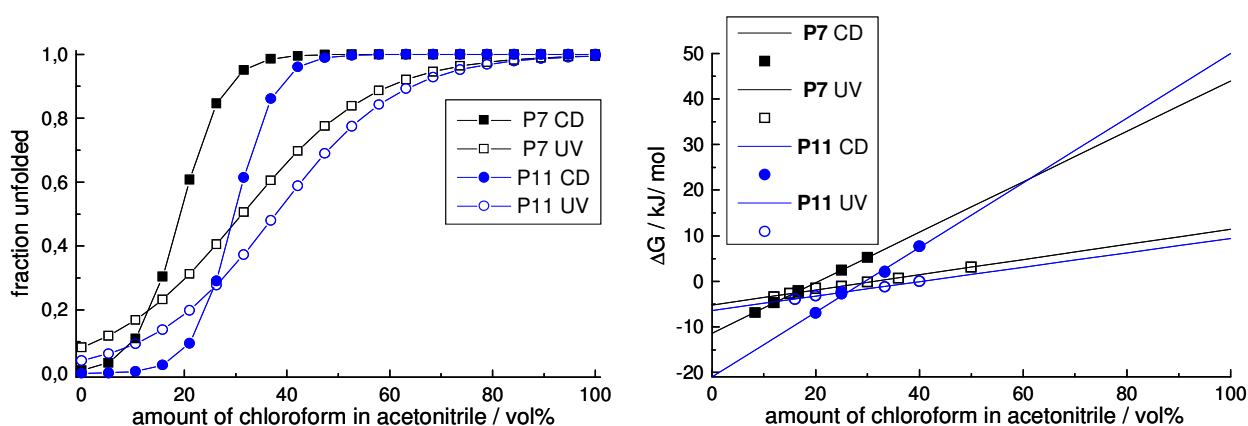


Abb. 15 links Gegenüberstellung sigmoidal regressierter Titrationskurven von **P1** (CD ■, UV ●, Fluoreszenz ▲); **rechts** Bestimmung der Helix-Stabilisierungsenergie $\Delta G(\text{CH}_3\text{CN})$ durch lineare Regression der Datenpunkte aus der Übergangsregion der Titrationskurven.

Im CD-Titrationsexperiment kann die Entfaltung beider Polymere bereits für geringere Chloroformkonzentrationen in Acetonitril beobachtet werden (Abb. 15, links), als im UV-Spektrum. Gleichzeitig ist der Titrationsübergang im CD-Spektrum steiler. Für **P11** sind die Titrationskurven zu höheren Chloroformkonzentrationen hin verschoben. Für Polymer **P11** ist eine größere Stabilität aufgrund des größeren Molekulargewichtes auch zu erwarten. Die Beobachtung muss daher nicht zwingend mit dem unterschiedlichen Substitutionsmuster beider Polymere in Zusammenhang stehen. Die aus den Absorptionsdaten ermittelten Helix-Stabilisierungsenergien von **P7** und **P11** unterscheiden sich kaum, die Auswertung der CD-Daten ergibt dagegen eine größere Stabilität für **P11**.

4.5 Eigenschaften von Copolymeren mit hohem Amidanteil

Das statistische Amid/Ester Copolymer **P9** zeigt in Acetonitril einen für helikale Konformationen typischen Signalverlauf. Die Zugabe von Chloroform bewirkt Denaturierung, die sich in der Intensitätszunahme der Bande bei 306 nm widerspiegelt (Abb. 18).

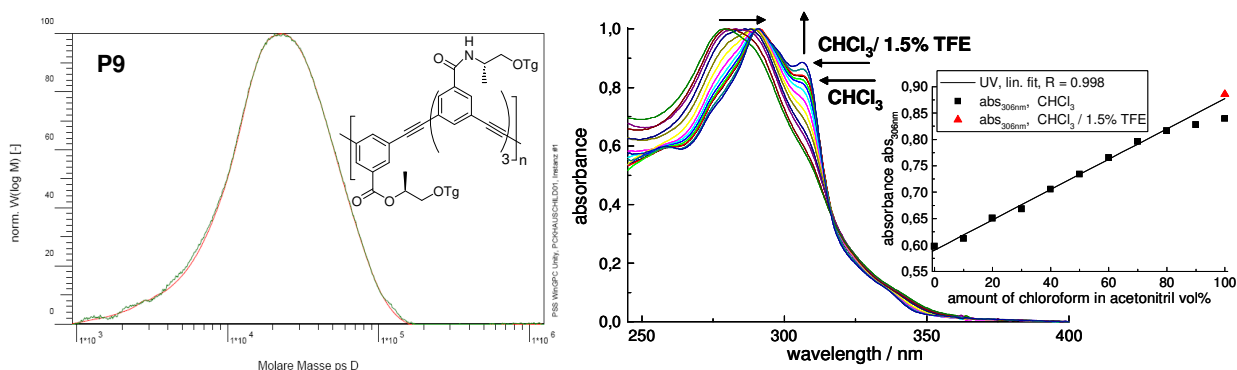


Abb. 18 links GPC-Spektrum von **P9**, THF, 40 °C; rechts Absorptionsspektren von Polymer **P9** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration und in $\text{CHCl}_3/1.5\%$ Trifluorethanol (TFE); kleines Fenster: Absorptionsspektren ($\text{abs}_{306\text{nm}}$) als Funktion der CHCl_3 -Konzentration in CH_3CN bei 25 °C; Die Spektren wurden im ungefähr gleichen Konzentrationsbereich gemessen und über die maximale Absorption normiert.

Aus der Auftragung der Bandenintensität als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung ergibt sich kein sigmoidaler Kurvenverlauf. Die Signalzunahme folgt bis zu einer Chloroformkonzentration von 80% einem linearen Zusammenhang. Für höhere Konzentrationen ändert sich die Bandenintensität kaum noch. Die Zugabe von 1.5% Trifluorethanol bewirkt eine weitere Zunahme der Bande bei 306nm um etwa 15%. Die Verlängerung der regressierten Titrationsgerade schneidet diesen Punkt. Oberhalb einer Konzentration von 1.5% TFE in Chloroform kann keine weitere Signalzunahme beobachtet werden, **P9** liegt vollständig denaturiert vor. Im CD-Spektrum kann für Polymer **P9** in Acetonitril ein intensives CD-Signal gemessen werden. Durch Zugabe von Chloroform kann die helikale Konformation schrittweise denaturiert werden, die Signalintensität verringert sich (Abb. 19).

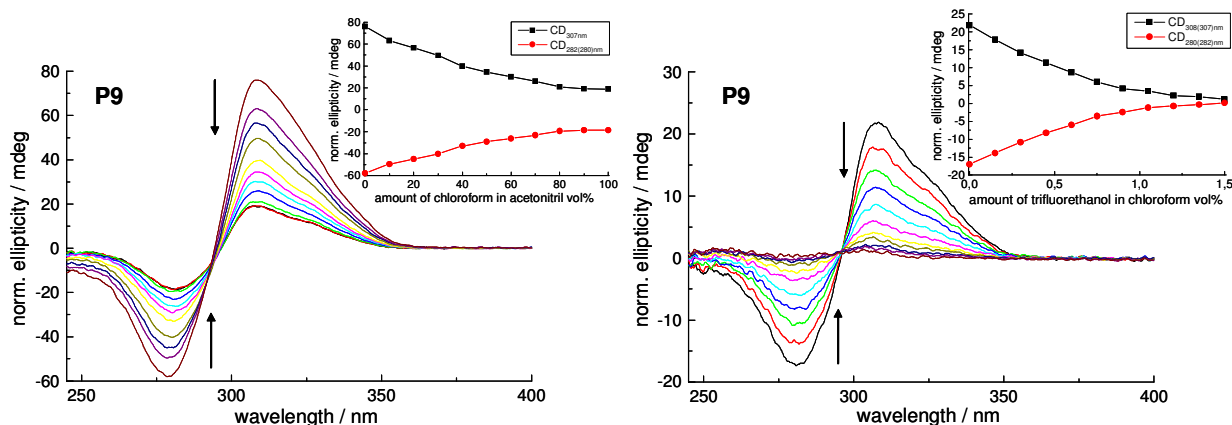


Abb. 19 links CD-Spektren von Polymer **P9** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration, kleines Fenster CD-Intensität als Funktion der CHCl_3 -Konzentration bei 25 °C (● $\text{CD}_{280(282)\text{nm}}$, ■ $\text{CD}_{307\text{nm}}$); rechts CD-Spektren von Polymer **P9** in CHCl_3 mit zunehmender TFE-Konzentration, kleines Fenster CD-Intensität als Funktion der TFE-Konzentration bei 25 °C (■ $\text{CD}_{307\text{nm}}$, $\text{CD}_{280(282)\text{nm}}$); Die Spektren wurden über die maximale Absorption normiert.

In reinem Chloroform tritt ein deutliches CD-Signal auf, die helikale Konformation ist nicht vollständig denaturiert. Aus der Auftragung der Signalintensitäten, als Funktion der Chloroformkonzentration in Acetonitril, resultiert ein Kurvenverlauf, der im Bereich >80% keine weitere Intensitätsverminderung zeigt. Die Signale schneiden sich in einem gemeinsamen isodichroischen Punkt bei 293 nm. Durch Zugabe von Trifluorethanol kann vollständig denaturiert werden. Die Intensität verringert sich und für 1.5% TFE kann kein CD-Signal mehr beobachtet werden. Die Graphen der TFE-Denaturierung schneiden sich ebenfalls in einem isodichroischen Punkt, der allerdings nach 296 nm verschoben ist. Die helikale Konformation wird demnach durch Trifluorethanol leicht verändert. Der hohe Anteil an Amideinheiten im Polymer führt zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken, die eine vollständige Entfaltung in Chloroform verhindern. Die Stabilisierung ist nur schwach, bereits sehr geringe TFE-Konzentrationen führen zur vollständigen Denaturierung. Die Veränderung der Intensität als Funktion der TFE-Konzentration zeigt für <0.6% TFE zunächst einen linearen Zusammenhang, später flacht die Kurve ab (Abb. 19 rechts).

4.5.1 Temperaturabhängigkeit des Cotton-Effektes

Die Amidpolymere zeigen im CD-Spektrum, aufgrund der sehr stabilen helikalen Konformation, keine Verringerung der Signalintensitäten durch Temperaturerhöhung in Chloroform. Für die statistischen Amid/Ester-Copolymere **P9** und **P10** wird in diesem Lösungsmittel einen weniger intensiver Cotton-Effekt beobachtet. Zur Untersuchung der Signalentwicklung mit der Temperatur wurden CD-Messungen für **P9** und **P10** von -10 °C bis 58 °C durchgeführt (Abb. 20).

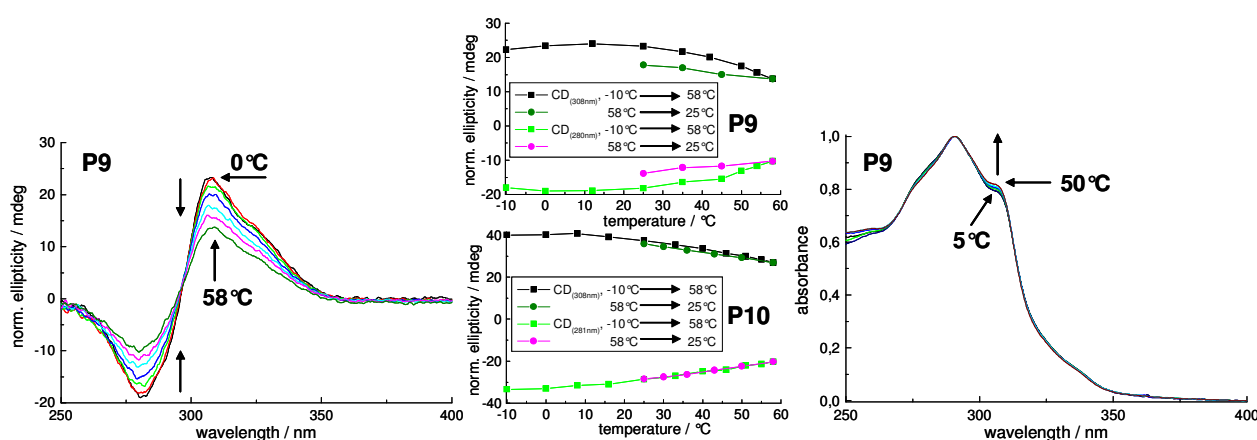


Abb. 20 links Entwicklung der CD-Signale im Temperaturbereich von 0 °C bis 58 °C in CHCl₃, rechts Entwicklung der Absorption im Temperaturbereich von 0 °C bis 50 °C in CHCl₃, Mitte CD-Intensität als Funktion der Temperatur für **P9** und **P10** in CHCl₃, ● CD_{280(281) nm}, ■ CD_{308 nm}.

Bei niedrigen Temperaturen zeigt sich keine Änderung in den Signalintensitäten beider Polymere. Für Temperaturen >20 °C kommt es zu einer leichten Signalverringerng, aber selbst bei 58 °C kann noch eine verhältnismäßig starke CD-Intensität gemessen werden. Die während der Abkühlung gemessenen Signalstärken zeigen für **P10** eine Umkehr der Signalentwicklung, überraschenderweise tritt nur im Fall von **P9** eine schwache Hysterese auf. Polymer **P10** verfügt über einen etwas höheren Amidanteil. Möglicherweise ist dadurch der kooperative Effekt der Seitengruppen stärker ausgeprägt und es tritt keine Verzögerung in der Signalzunahme während der Abkühlung auf. Im Absorptionsspektrum können keine signifikanten Veränderungen im Kurvenverlauf beobachtet werden. Die teilweise gefaltete Konformation ist temperaturstabil, die Bandenzunahme bei 306 nm vernachlässigbar klein.

In diesem Experiment konnten Ähnlichkeiten zum Temperaturverhalten der Amidpolymere beobachtet werden. Die Signalabnahme im CD-Spektrum erfolgt erst bei höheren Temperaturen, in relativ geringem Ausmaß. Die beobachtete Signalstabilität muss mit der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken in Zusammenhang stehen.

4.6 Experimenteller Teil

General methods

Diethylether and THF were refluxed with sodium and benzophenone under argon atmosphere. Toluene was refluxed with sodium and dichloromethan with calcium hydride under argon atmosphere and distilled. Triethylamin (TEA) was stored over NaOH pellets, acetonitrile over calcium hydride and both solvents were distilled prior to use under argon atmosphere. Column chromatography was carried out with silica gel 60 (0.04-0.063mm particle size), 230-400 mesh. ^1H NMR- and ^{13}C NMR-spectra were recorded on Bruker AC 250 (250.1 and 62.9 MHz for ^1H and ^{13}C , respectively) and AC 500 as well as Joel Eclipse 500 (500 and 126 MHz for ^1H and ^{13}C , respectively) spectrometers at 20 ± 5 °C using residual protonated solvent signal as internal standard (^1H : $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$ ppm, $\delta(\text{DMSO}) = 2.49$, $\delta(\text{CH}_3\text{CN}) = 1.94$ ppm and ^{13}C : $\delta(\text{CHCl}_3) = 77.0$ ppm, $\delta(\text{DMSO}) = 39.7$ ppm). ^{13}C NMR-spectra have been recorded with broadband ^1H -decoupling. Two dimensional correlation experiments that $^1\text{H}/^1\text{H}$ NMR-spectra (COSY) and $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR-spectra (HMBC, HMQC) have been made in order to determine exact structures. Mass-spectra (MS) were registered on *Perkin-Elmer Varian* Type: MAT 711 (EI, 80eV, 8kV) and CH5DF (FAB, 3kV). IR spectra were recorded as KBr pellets on Nicolet 5SXC FTIR-Interferometer equipped with DTGS-detector. Elemental analyses were performed

on a C, H, N, S-Elementaranalysator Vario EL III. SEC measurements were performed on an Agilent 1100 series HPLC system equipped with three 300 x 8 mm SDV columns (1,000,000 Å, 100,000 Å, 1000 Å) and one 50 x 8 mm SDV column (100 Å) using both RI and UV (230 nm and 280 nm) detection. The measurements were performed in THF at 30 °C using a flow rate of 1 mL/min. The columns were calibrated with several narrow polydispersity polystyrene samples. Chiral GC was performed on 525,6890N Agilent instrument equipped with 30 m BGB-176/BGB-15 columns using FID detection and employing 0.6 bar of H₂ as the carrier gas. Microwave-assisted polycondensations were performed in a multimode microwave reactor (typ: MTW-S) having a continuous microwave power delivery system from 0 to 800W. The reaction was carried out in 10mL sealed glass vials, the temperature controlled by an external IR sensor, that automatically adjust the microwave power to maintain the programmed temperature. All reactions were performed at 55°C-60°C (microwave power in a range of 0W - ~200W). UV/visible absorption spectra were recorded in various solvents of spectroscopic grade using silylated¹ quartz cuvettes of 1 cm path length on a Cary 50 Spectrophotometer and a Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. Unless stated otherwise, all experiments were carried out at 25 ± 0.5 °C. For titration experiments, stock solutions in CHCl₃ and CH₃CN with optical densities OD(λ_{\max}) ~ 0.8 - 1.0 were used to prepare samples with varying solvent composition. Circular dichroism spectra were recorded on a JASCO 700, equipped with Peltier thermostated cell holders ($\Delta T = \pm 0.05$ °C), using silylated¹ quartz cuvettes of 1 cm path length. Unless stated otherwise, all experiments were carried out at 25 ± 0.05 °C. The corrected CD spectra were normalized by the exact OD_{max} (range from ~275nm-292nm). For fluorescence measurements, the samples were not degassed because comparison of degassed and non-degassed solutions did not show measurable differences within the error of the experiment. The samples were excited at $\lambda_{\text{exc}} = 280\text{nm}$, slit widths were set, unless stated otherwise, to 3nm bandpass for excitation and 3nm bandpass for emission. Fluorescence spectra were corrected for variations in photomultiplier response over wavelength using correction curves generated on the instrument. CHCl₃ and CH₃CN stock solutions for fluorescence with optical densities measurements OD(λ_{\max}) ~ 0.05-0.1 were used to prepare samples with varying solvent composition. The corrected fluorescence spectra were normalized by the exact OD_{max} (range from

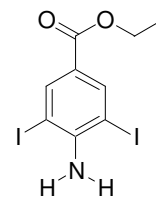
¹ Cuvettes were cleaned with a 1:1 mixture of conc. H₂SO₄ / 30% H₂O₂, washed with water and acetonitrile, and a 10vol% solution of silyl-501 (BSTFA: N, O-Bis(trimethylsilyl)acetamide, 1%TMS-Cl) in acetonitrile added, stirred for 10 min at rt and 20min at 50°C, washed twice with acetonitrile and chloroform.

~275nm-292nm). Optical rotation were registered on a *Perkin-Elmer* 241-Polarimeter at room temperatur. Specific optical rotation wer calculated from $[\alpha]_D^{23} = \alpha \cdot 100 / c \cdot d$; D = Na-D-line ($\lambda = 589.3$ nm), d = layer thickness (1dm), c = concentration in g/100 mL.

Synthesis of monomers with A₂ und B₂'-architecture and prekursor

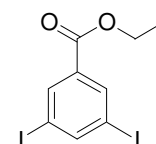
4-Amino-3,5-diiodo ethyl benzoat 34

To a solution of 36.77g (222.6mmol) *p*- ethyl amino benzoate in 125mL dry dichloromethane was added dropwise a solution of 25mL (2.2eq, 489.7mmol, 5M) ICl in 120mL dry dichloromethane at 40°C within one hour. The dark red mixture was warmed to reflux over night. At room temperature the crude product started to crystallizes. The crystals were separated by filtration, washed with cold hexan and dried at low pressure to afford a reddish solid. Recrystallization from ethanol and washing with cold hexane yielded 72.5g (78%) of nice white needles: m.p. 143.5-144.5°C. ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.27 (s, 2H, Ar-H), 5.03 (bs, 2H, NH₂), 4.29 (dd, J_{HH} = 14.2 Hz, 6.9 Hz, 2H, OCH₂), 1.34 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 163.76, 149.51, 140.87, 122.78, 79.39, 60.93, 14.33.



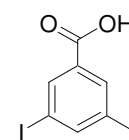
3,5-Diiodo ethyl benzoat 10

A solution of 61.71g (148mmol) 3,5-diiodo-4-amino-ethyl benzoat **34** in 250mL dry tetrahydrofurane was added to a solution of 157.6mL (8eq, 1.18mol) isopentyl nitrite in 200mL dry tetrahydrofurane within 2 hours. The mixture was heated to reflux over night, concentrated to about 200mL, washed twice with 100mL 5% NaHCO₃ and twice with 100mL brine, dried over MgSO₄ and the solvent evaporated at reduced pressure. The obtained brown crystals were twice recrystallized from hexane to yield 43.7g (73.5%) of a white-brown solid: m. p. 79-81°C. ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.25 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.15 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.33 (dd, J_{HH} = 14.3 Hz, 7 Hz, 2H, OCH₂), 1.35 (t, ³J_{HH} = 7Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 163.46, 148.95, 137.57, 133.58, 94.31, 61.65, 14.21.



3,5-Diiodo benzoic acid 35

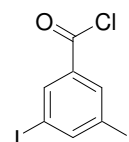
20.28g (50.45mmol) 3,5-Diiodobenzoic ethyl ester **10** were suspended in a mixture of 10mL ethanol and 164mL 2N aqueous NaOH (6.5eq, 328mmol), heated to reflux for 2 hours, at room temperatur acidified with 31.5mL conc. HCl (37%), filtrated,



dried at low pressure and recrystallized twice from ethanol to yield 16.8g (89%) of a white solid: m.p. 236-237°C. ^1H NMR (250.13 MHz, DMSO- d_6 , 296±2K): δ 13.48 (bs, 1H, COOH), 8.30 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H), 8.16 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 296±2K): δ 164.73, 148.31, 137.31, 134.39, 96.20.

3,5-Diiodo benzoic acid chloride **36**

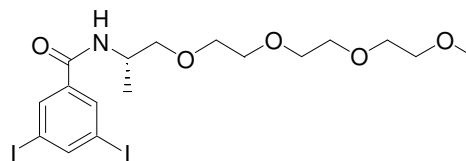
3.80g (10.1mmol) 3,5- Diiodobenzoic acid **35** were suspended in 20mL SOCl_2 and refluxed for a hour. The excess of thionylchloride was evaporated under reduced pressure and the slightly yellow acid chlorid dried at the oil pump. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 296K): δ 8.33 (d, $^4J_{(\text{HH})} = 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.31 (t, $^4J_{(\text{HH})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 296K): δ 165.51, 151.35, 138.90, 135.88, 94.74.



*A*₂- monomers

3,5-Diiodo-*N*-[(1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl]benzamide **37**

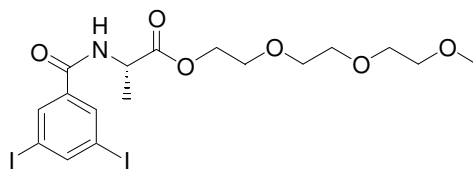
9.35g (25.0mmol) 3,5- Diiodobenzoic acid **35** were suspended in 20mL SOCl_2 and refluxed for a hour. The excess of thionylchloride was evaporated under reduced pressure and the slightly yellow acid chlorid dried at the oil pump. A solution of the 3,5-diiodobenzoic acid chlorid **36** in 50mL dry dichloromethane was dropped to a mixture of 5.53g (1eq, 25mmol) (1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-ylamine **26**, 8.8ml NEt_3 (2.5eq, 62.5mmol) and 0.92g (0.3eq, 7.5 mmol) DMAP at 0°C. The solution turned brown and a white solid precipitated. After stirring at room temperature over night, 25mL of a satt. NH_4Cl solution were added, the aqueous phase 3 times extracted with 50mL dichloromethane, the combined organic layers washed twice with satt. NH_4Cl , satt. NaHCO_3 and brine, dried over MgSO_4 and the solvent evaporated at reduced pressure. The pale yellow crude product was purified by column chromatography (dichloromethane/ 3% MeOH R_f : 0.38) to provide 12.3g (85%) of a white solid: m.p. 59-60°C. $[\alpha]_D^{23} = -10.4^\circ$ ($c = 1.57$, CHCl_3); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 296±2K): δ 8.11 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.06 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.79 (bs, 1H, NH), 4.31-4.24 (m, 1H, CH), 3.66-3.52 (m, 12H, OCH_2), 3.48-3.43 (m, 2H, OCH_2), 3.29 (s, 3H, OCH_3), 1.24 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 296±2K): δ 163.89, 147.51, 138.28, 135.44, 94.59, 73.81, 71.85, 70.69, 70.62, 70.60, 70.49, 70.44, 58.89, 46.09, 17.41; MS (EI, 80eV, 110°C): m/z (%) = 357 (100) $[\text{C}_7\text{H}_3\text{OI}_2]^+$, 577 (1)



$[M]^+$, 532 (2) $[M-C_2H_5O]^+$, 59 (18) $[C_3H_7O]^+$, 75 (18) $[C_3H_7O_2]^+$, 413 (38) $[C_{10}H_9NOI_2]^+$, 400 (31) $[C_9H_8NOI_2]^+$, 103 (18) $[C_5H_{11}O_2]^+$; HRMS (EI, 80eV, 110°C): m/z = 576.9836 (calcd. 576.9822 for $[C_{17}H_{25}O_5NI_2]^+$); Anal. C: 35.26 H: 4.21 N: 2.38 (calcd. C: 35.37 H: 4.37 N: 2.43); HPLC (85% MeOH/ 15% H₂O, 1ml/ min): 100% in the peak area; IR (KBr) 3333, 3261, 3176, 3123, 3074, 3061, 3046, 2982, 2971, 2956, 2936, 2894, 2869, 2829, 2811, 1714, 1643, 1600, 1579, 1542, 1476, 1469, 1451, 1419, 1406, 1382, 1377, 1368, 1357, 1342, 1323, 1301, 1274, 1250, 1197, 1131, 1108, 1097, 1067, 1047, 1027, 994, 962, 950, 926, 898, 883, 853, 842, 797, 760, 712, 707, 672, 623, 597, 573, 557, 547, 486, 470 cm^{-1} .

2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethyl N-(3,5-diiodobenzoyl)-L-alaninate **38**

2.99g (8mmol) 3,5- Diiodobenzoic acid **35** were suspended in 10mL SOCl₂ and refluxed for a hour. The excess of thionylchloride was evaporated under reduced pressure and the slightly yellow acid chlorid dried at the

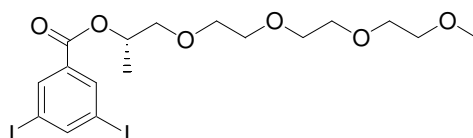


oil pump. A solution of the 3,5- diiodobenzoic acid chlorid **36** in 10mL dry dichloromethane was added to a mixture of 3.3ml NEt₃ (3.2eq, 25.55mmol) and 1.00g (1.03eq, 8.2mmol) DMAP immediately followed by addition of a solution of 2.45g (0.88eq, 7.0mmol) 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl L-alaninate (trifluor acetat) **28** in 3mL dry dichloromethane at -15°C, precipitation of a white solid. After stirring at room temperature over night 20mL satt. NH₄Cl solution were added, the aqueous phase three times extracted with 20mL dichloromethane, the combined organic layers washed twice with satt. NH₄Cl, satt. NaHCO₃ and brine, dried over MgSO₄ and the solvent evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (hexane / ethyl acetate 1:1 R_f: 0.22) to provide 2.46g (59%) of a white solid, m.p.: 52.5-53.5°C. $[\alpha]_D^{23}$ = +11.2° (c = 1.59, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.14 (t, ⁴J_(H,H) = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, ⁴J_(H,H) = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.86 (bd, ³J_(H,H) = 7.3 Hz, 1H, NH), 4.76 (q, ³J_(H,H) = 7.3 Hz, 1H, CH), 4.36-4.27 (m, 2H, CO₂CH₂), 3.71-3.67 (m, 2H, OCH₂), 3.64-3.60 (m, 6H, OCH₂), 3.53-3.51 (m, 2H, OCH₂), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 1.49 (d, ³J_(H,H) = 7.1 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 172.76, 163.77, 147.98, 137.29, 135.41, 94.69, 71.91, 70.63, 70.61, 70.49, 68.76, 64.63, 58.92, 48.68, 18.26; MS (EI, 80eV, 130°C): m/z (%) = 357 (100) $[C_7H_3OI_2]^+$, 591 (1) $[M]^+$, 546 (4) $[M-C_2H_5O]^+$, 559 (2) $[C_{16}H_{20}NO_5I_2]^+$, 532 (3) $[M-C_3H_7O]^+$, 59 (24) $[C_3H_7O]^+$, 75 (22) $[C_3H_7O_2]^+$, 428 (10) $[C_{10}H_8NO_2I_2]^+$, 400 (47) $[C_9H_8NOI_2]^+$; HRMS (EI, 80eV, 130°C): m/z = 590.96333 (calcd. 590.96149 for $[M = C_{17}H_{23}O_6NI_2]^+$), 559.94275 (calcd. 559.94312 for $[M - CH_3O =$

$C_{16}H_{20}O_5NI_2]^+$), 545.92633 (calcd. 545.92743 for $[M - C_2H_5O = C_{15}H_{18}O_5NI_2]^+$), 531.91251 (calcd. 531.91180 for $[M - C_3H_7O = C_{14}H_{16}O_5NI_2]^+$); Anal. C: 34.93 H: 3.77 N: 2.25 (calcd C: 34.54 H: 3.92 N: 2.37); HPLC (85% MeOH/ 15% H₂O, 1ml/min): 100% in the peak area; IR (KBr) 3482, 3317, 3121, 3064, 2982, 2936, 2879, 2826, 2733, 1743, 1649, 1579, 1541, 1454, 1403, 1383, 1348, 1310, 1272, 1252, 1204, 1171, 1129, 1110, 1056, 1028, 994, 942, 866, 765, 731, 706, 668, 574cm⁻¹.

(1S)-1-Methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3,5-diiodobenzoate 39

3.80g (10.1mmol) 3,5- Diiodobenzoic acid **35** were suspended in 20mL SOCl₂ and refluxed for a hour. The excess of thionylchloride was evaporated under reduced

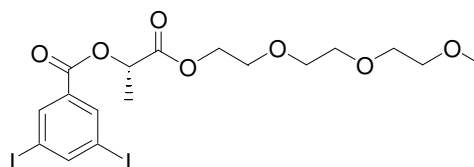


pressure and the slightly yellow acid chlorid dried at the oil pump. A solution of the 3,5-diiodobenzoic acid chlorid **36** in 10mL dry dichloromethane was dropped to a mixture of 2g (0.9eq, 5.98mmol) (13S)-2,5,8,11-tetraoxatetradecan-13-ol **5'**, 2.5ml NEt₃ (2.5eq, 25mmol) and 0.36g (0.3eq, 3 mmol) DMAP within 10min at 0°C. The solution turned brown and a white solid precipitated. After stirring at room temperature over night 25mL of a satt. NH₄Cl solution were added, the solution diluted with 30mL dichloromethane, the aqueous phase three times extracted with 20mL dichloromthane, the combined organic layers washed twice with satt. NH₄Cl, satt. NaHCO₃ and brine, dried over MgSO₄ and the solvent evaporated at low pressure. The brown orange crude product was purified by column chromatography (ethyl acetate/ hexane 1:1 R_f: 0.25) to provide 5.13g (88%) of a white solid. $[\alpha]_D^{23} = +15.6^\circ$ (c = 1.6, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K): δ 8.26 (d, ⁴J_{(H,H)} = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (t, ⁴J_{(H,H)} = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 5.30-5.24 (m, 1H, CH), 3.68-3.55 (m, 12H, OCH₂), 3.51-3.49 (m, 2H, OCH₂), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 1.31 (d, ³J_{(HH)} = 6.5 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K): δ 163.10, 149.03, 137.66, 133.73, 94.27, 73.48, 71.87, 70.97, 70.74, 70.59, 70.57, 70.55, 70.46, 58.97, 16.61; MS (EI, 80eV, 120°C): m/z (%) = 357 (100) [C₇H₃OI₂]⁺, 230 (12) [C₇H₃OI]⁺, 578 (0.3) [M]⁺, 533 (1) [M-C₂H₅O]⁺, 59 (17) [C₃H₇O]⁺, 75 (13) [C₃H₇O₂]⁺, 103 (29) [C₅H₁₁O₂]⁺, 519 (1) [M-C₃H₇O]⁺, 415 (72) [C₁₀H₉O₂I₂]⁺, 401 (14) [C₉H₇O₂I₂]⁺, 329 (26) [C₆H₃I₂]⁺, 202 (18) [C₆H₃I]⁺; *pos*FAB-MS (matrix: MNBA/ CH₂Cl₂): m/z (%) = 59 (100) [C₃H₇O]⁺, 357 (35) [C₇H₃I₂O]⁺, 415 (15) [C₁₀H₉I₂O₂]⁺, 579 (7) [M+H]⁺, 601 (19) [M+Na]⁺; HRMS (EI, 80eV, 120°C): m/z = 577.96833 (calcd. 577.96625 for [M = C₁₇H₂₄O₆I₂]⁺); HPLC (90% MeOH/ 10% H₂O, 1ml/ min): 99.5% in the peak area; Anal. C: 35.65 H: 4.27 (calcd. C: 35.31 H: 4.18); IR (KBr) 3482, 3435, 3122, 3067, 2978, 2927, 2873, 2817, 2720, 1813, 1721,}}}

1679, 1635, 1574, 1545, 1452, 1415, 1378, 1351, 1322, 1263, 1199, 1125, 1106, 1043, 996, 928, 872, 850, 763, 716, 706, 663 cm^{-1} .

(1S)-1-Methyl-2-oxo-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3,5-diiodobenzoate 40

3.74g (10mmol) 3,5- Diiodobenzoic acid **35** were suspended in 15mL SOCl_2 and refluxed for a hour. The excess of thionylchloride was evaporated under reduced pressure and the pale yellow acid chlorid dried at the oil

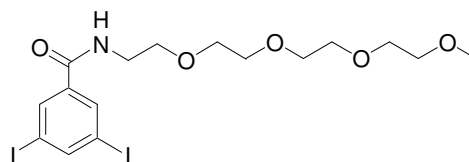


pump. A solution of the 3,5- diiodobenzoic acid chlorid **36** in 10mL dry dichloromethane was dropped to a mixture of 2.10g (0.9eq, 9mmol) 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl (2S)-2-hydroxypropanoate **8'**, 2.5ml NEt_3 (2.5eq, 25mmol) and 0.36g (0.3eq, 3mmol) DMAP within 15min at 0°C . The solution turned brown and a white solid precipitated. After stirring at room temperature over night 25mL of a satt. NH_4Cl solution were added, the solution diluted with 30mL dichloromethane, the aqueous phase three times extracted with 20mL dichloromethane, the combined organic layers washed twice with satt. NH_4Cl , satt. NaHCO_3 and brine, dried over MgSO_4 and the solvent evaporated at low pressure. The yellow crude product was purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f : 0.54) to provide 4.76g (80%) of a white solid, melting area: $25\text{-}28^\circ\text{C}$. $[\alpha]_D^{23} = +10.6^\circ$ ($c = 1.5$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 8.31 (d, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.22 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-H), 5.29 (q, $^3J_{(\text{HH})} = 7$ Hz, 1H, CH), 4.35-4.26 (m, 2H, OCH_2), 3.72-3.65 (m, 2H, OCH_2), 3.63-3.58 (m, 6H, OCH_2), 3.53-3.51 (m, 2H, OCH_2), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 1.62 (d, $^3J_{(\text{HH})} = 7$ Hz, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 170.19, 163.02, 149.56, 137.87, 132.63, 94.35, 71.91, 70.61, 70.60, 70.56, 69.73, 68.83, 64.53, 59.02, 16.95; MS (EI, 80eV, $150\text{-}180^\circ\text{C}$): m/z (%) = 357 (97) $[\text{C}_7\text{H}_3\text{OI}_2]^+$, 230 (8) $[\text{C}_7\text{H}_3\text{OI}]^+$, 592 (0.2) $[\text{M}]^+$, 560 (0.5) $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, 533 (1) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$, 59 (100) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$, 75 (43) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 103 (13) $[\text{C}_3\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$, 45 (30) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$, 89 (29) $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]^+$, 329 (21) $[\text{C}_6\text{H}_3\text{I}_2]^+$, 202 (14) $[\text{C}_6\text{H}_3\text{I}]^+$, 473 (84) $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{I}_2]^+$, 429 (12) $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{I}_2]^+$, 401 (4.5) $[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{I}_2]^+$; HRMS (EI, 80eV, 160°C): $m/z = 591.94622$ (calcd. 591.94550 for $[\text{M} = \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{I}_2]^+$); *pos*FAB-MS (matrix: MNBA/ CH_2Cl_2): m/z (%) = 59 (62) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$, 357 (44) $[\text{C}_7\text{H}_3\text{I}_2\text{O}]^+$, 429 (14) $[\text{C}_9\text{H}_7\text{I}_2\text{O}_2]^+$, 473 (23) $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{I}_2\text{O}_4]^+$, 592 (13) $[\text{M}]^+$, 615 (41) $[\text{M}+\text{Na}]^+$; HPLC (90% MeOH/ 10% H_2O , 1ml/ min): 99.1% in the peak area; Anal. C: 35.23 H: 3.72 (calcd. C: 34.48 H: 3.74); IR (KBr) 3628, 3457, 3122, 3077, 3068, 3050, 2972, 2956, 2921, 2870, 2815, 2741, 2593, 2569, 2498, 2389, 2124, 2086, 1991, 1957, 1807, 1724, 1626, 1571,

1546, 1472, 1456, 1416, 1389, 1345, 1316, 1261, 1200, 1120, 1047, 995, 953, 928, 913, 874, 824, 805, 766, 751, 719, 709, 662, 553, 542, 514, 468 cm^{-1} .

3,5-Diiodo-*N*-(3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl)benzamide **41**

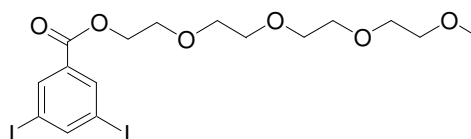
2.99g (8.0mmol) 3,5- Diiodobenzoic acid **35** were suspended in 10mL SOCl_2 and refluxed for a hour. The excess of thionylchloride was evaporated at low



pressure and the slightly yellow acid chlorid dried at the oil pump. A solution of the 3,5-diiodobenzoic acid chlorid **36** in 5mL dry dichloromethane was dropped to a mixture of 1.58g (0.95eq, 7.6mmol) 3,6,9,12-tetraoxatridec-1-ylamine **22**, 2.8ml NEt_3 (2.5eq, 20.0mmol) and 0.29g (0.3eq, 2.40mmol) DMAP at 0°C . The solution turned brown and a white solid precipitated. After stirring at room temperature over night 25mL of a satt. NH_4Cl solution were added, the aqueous phase 3 times extracted with 20mL dichloromethane, the combined organic layers washed twice with satt. NH_4Cl , satt. NaHCO_3 and brine, dried over MgSO_4 and the solvent evaporated under reduced pressure. The red brown crude product was purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f : 0.22) to yield 2.20g (51%) of a colourless liquid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 8.08 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.09 (bs, 1H, NH), 3.62-3.53 (m, 14H, OCH_2), 3.44-3.43 (m, 2H, OCH_2), 3.26 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 164.38, 147.42, 137.90, 135.41, 94.55, 71.75, 70.49, 70.45, 70.39, 70.33, 70.15, 69.38, 58.81, 40.04; MS (EI, 80eV, 100°C): $m/z = 45$ (35) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$, 59 (100) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$, 75 (41) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 89 (24) $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]^+$, 103 (37) $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$, 165 (28) $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4]^+$, 329 (9) $[\text{C}_6\text{H}_3\text{I}_2]^+$, 357 (46) $[\text{C}_7\text{H}_3\text{OI}_2]^+$, 400 (39) $[\text{C}_9\text{H}_8\text{ONI}_2]^+$, 416 (6) $[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{NI}_2]^+$, 487 (3) $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NI}_2]^+$; *pos*FAB-MS (matrix: MNBA/ CH_2Cl_2) $m/z = 564$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 586 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; HRMS (EI, 80eV, 80°C): $m/z = 531.94889$ (calcd. 531.94818 for $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^+ = [\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NI}_2]^+$), 517.93178 (calcd. 517.93256 for $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+ = [\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NI}_2]^+$); Anal. C: 34.20 H: 4.13 N: 2.53 (calcd. C: 34.12 H: 4.12 N: 2.49); HPLC (Varian Microsorb- μ 100-5 C18, 90% MeOH/ H_2O , 1ml/ min, 105bar): 100% in the peak area; IR (KBr) 3487, 3332, 3121, 3064, 2979, 2933, 2874, 2819, 2737, 1958, 1649, 1579, 1541, 1469, 1453, 1415, 1403, 1349, 1306, 1281, 1250, 1199, 1134, 1108, 1028, 993, 946, 912, 866, 851, 761, 705, 671, 570 cm^{-1} .

3,6,9,12-Tetraoxatridec-1-yl 3,5-diiodobenzoate 42

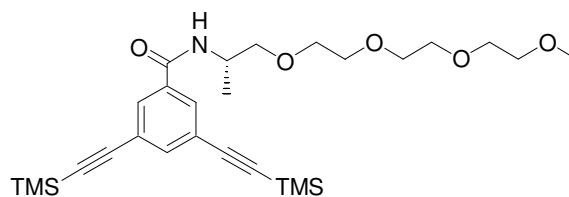
4.70g (12.5mmol) 3,5-Diiodobenzoic acid **35** were suspended in 20mL SOCl₂ and refluxed for a hour. The excess of thionylchloride was evaporated under reduced



pressure and the slightly yellow acid chlorid dried at the oil pump. A solution of 3,5-diiodobenzoic acid chlorid in 10mL dry dichloromethane was dropped to a mixture of 2.47g (0.95eq, 11.9mmol, 98%) 2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethanol (tetraglyme), 3.2ml NEt₃ and 0.3g (0.2eq, 2.5 mmol) DMAP. The solution turned brown and a white solid precipitated. After stirring at room temperature over night 25mL satt. NH₄Cl were added, the aqueous phase 3 times extracted with 20mL dichloromethane, the combined organic layers washed twice with satt. NH₄Cl, satt. NaHCO₃ and brine, dried over MgSO₄ and the solvent evaporated under reduced pressure. The yellow crude product was purified by column chromatography (dichloromethane/ 3% MeOH R_f: 0.4) to provide 3.17g (47%) of a white solid, m.p. 40-41°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.27 (d, ⁴J_{(H,H)} = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.17 (m, 1H, Ar-H), 4.43-4.41 (m, 2H, OCH₂), 3.78-3.76 (m, 2H, OCH₂), 3.65-3.57 (m, 10H, OCH₂), 3.49-3.47 (m, 2H, OCH₂), 3.32 (s, 3H, OCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 163.52, 149.12, 137.66, 133.20, 94.25, 71.83, 70.54, 70.52, 70.51, 70.41, 68.88, 64.66, 58.90; MS (EI, 80eV, 110°C): *m/z* (%) = 357 (63) [C₇H₃OI₂]⁺, 564 (0.3) [M]⁺, 519 (1) [M-C₂H₅O]⁺, 59 (77) [C₃H₇O]⁺, 75 (31) [C₃H₇O₂]⁺, 103 (21) [C₅H₁₁O₂]⁺, 401 (100) [C₉H₇O₂I₂]⁺, 489 (1) [M-C₃H₇O]⁺, 445 (1.5) [M-C₅H₁₁O₃]⁺, 45 (22) [C₂H₅O]⁺; HRMS (EI, 80eV, 110°C): *m/z* = 518.91844 (calcd. 518.91656 for [C₁₄H₁₇O₅I₂]⁺), 488.90833 (calcd. 488.90598 for [C₁₃H₁₅O₄I₂]⁺), 400.85522 (calcd. 400.85355 for [C₉H₇O₂I₂]⁺), 356.82635 (calcd. 356.82733 for [C₇H₃OI₂]⁺); Anal. C: 33.91 H: 3.78 (calcd. C: 34.06 H: 3.93); HPLC (85% MeOH/ 15% H₂O, 1ml/ min): 99.5% in the peak area; IR (KBr) 3481, 3067, 2874, 2822, 2730, 1723, 1546, 1452, 1416, 1351, 1262, 1199, 1116, 1106, 1029, 995, 944, 871, 854, 762, 707, 663, 550cm⁻¹.}

*B*₂'-monomers***N*-[(1*S*)-1-Methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl]-3,5-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]benzamide 43**

7.50g (13mmol) 3,5-diiodo-*N*-[(1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl]benzamide **37**, were solved in 70mL degased NEt₃, 0.05g (0.02eq, 0.26mmol) CuI, 0.67g (0.04eq, 0.52mmol)

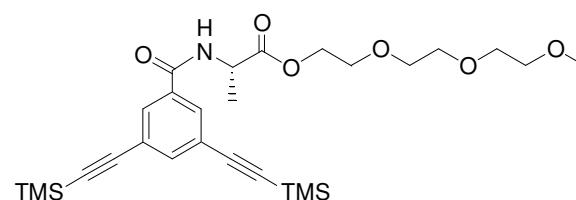


Pd(PPh₃)₄ and 4.8mL trimethylsilylacetylene (2.60eq, 33.90mmol) were added under a nitrogen atmosphere. The mixture was stirred half an hour at room temperature (white precipitate), at

50°C over night and at 65°C for additional 3h. The solvent was evaporated under reduced pressure and 30mL toluene were added. The insoluble part was removed by filtration, the solvent evaporated and the orange-brown crude product purified by column chromatography (ethyl acetate/ hexane 1:1, R_f : 0.33) to yield 6g (89%) of a pale yellow liquid. $[\alpha]_D^{23} = -4.5^\circ$ ($c = 1.54$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 299K): δ 7.77 (d, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.67 (bd, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.8$ Hz, 1H, NH), 4.33-4.26 (m, 1H, CH), 3.65-3.51 (m, 12H, OCH_2), 3.46-3.44 (m, 2H, OCH_2), 3.29 (s, 3H, OCH_3), 1.24 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3), 0.20 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 299K): δ 165.33, 137.42, 135.24, 130.26, 123.73, 103.22, 95.93, 73.87, 71.82, 70.69, 70.58, 70.54, 70.48, 70.41, 58.87, 45.82, 17.48, -0.23; MS (EI, 80eV, 70°C): m/z (%) = 517 (4) $[\text{M}]^+$, 73 (11) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, 297 (100) $[\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{OSi}_2]^+$, 59 (13) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$, 103 (11) $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$, 340 (25) $[\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{NOSi}_2]^+$, 370 (8) $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{Si}_2]^+$, 147 (5) $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3]^+$, 354 (43) $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NOSi}_2]^+$; HRMS (EI, 80eV, 70°C): $m/z = 517.26733$ (calcd. 517.26801 for $[\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{O}_5\text{NSi}_2]^+$); Anal. C: 62.16 H: 8.45 N: 2.58 (calcd. C: 62.63 H: 8.37 N: 2.71); HPLC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/ 3\%$ MeOH, 1ml/ min): 99.7% in the peak area; IR (KBr) 3321, 3066, 2958, 2897, 2876, 2158, 1664, 1642, 1586, 1538, 1454, 1426, 1413, 1350, 1328, 1299, 1250, 1200, 1162, 1140, 1111, 1043, 1030, 982, 928, 893, 846, 761, 700, 685, 653, 540cm^{-1} .

2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethyl *N*-{3,5-bis(trimethylsilyl)ethynyl}benzoyl}-L-alaninate **44**

2.00g (3.40mmol) 2-[2-(2-Methoxyethoxy)-ethoxy]ethyl *N*-(3,5-diiodobenzoyl)-L-alaninate **38** were solved in 3mL degassed toluene and



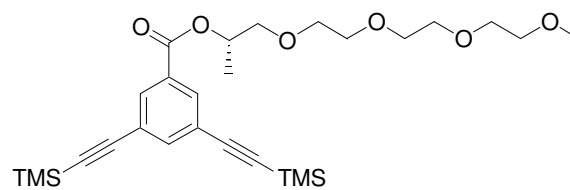
25mL NEt_3 , 13mg (0.02eq, 0.068mmol) CuI ,

15mg (0.04eq, 0.13mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ and 2.4mL trimethylsilylacetylene (5eq, 17mmol) were added under nitrogen atmosphere. The mixture was stirred at room temperature over night, white precipitate. The solvent was evaporated under reduced pressure and 30mL toluene were added. The insoluble part was removed by filtration, the solvent evaporated and the crude product purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f : 0.53) to yield 1.35g (75%) of a yellow liquid. $[\alpha]_D^{23} = 22.7^\circ$ ($c = 2.05$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 7.78 (d, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.63 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.83 (bd, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.4$ Hz, 1H, NH), 4.80-4.74 (m, 1H, CH), 4.34-4.26 (m, 2H, OCH_2), 3.69-3.67 (m, 2H, OCH_2), 3.63-3.58 (m, 6H, OCH_2), 3.51-3.49 (m, 2H, OCH_2), 3.32 (s, 3H, OCH_3), 1.22 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 0.20 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 298K): δ 172.87, 165.18, 137.75,

134.32, 130.20, 123.93, 102.97, 96.21, 71.87, 70.60, 70.56, 70.46, 68.75, 64.55, 58.89, 48.56, 18.38, -0.25; MS (EI, 80eV, 100°C): m/z (%) = 531 (7) $[C_{27}H_{41}NO_6Si_2]^+$, 73 (52) $[C_3H_9Si]^+$, 59 (51) $[C_3H_7O]^+$, 89 (28) $[C_4H_9O_2]^+$, 45 (36) $[C_2H_5O]^+$, 486 (34) $[M-C_2H_5O]^+$, 297 (100) $[C_{17}H_{21}OSi_2]^+$, 499 (28) $[C_{26}H_{37}NO_5Si_2]^+$; HRMS (EI, 80eV, 100°C): m/z = 531.24680 (calcd. 531.24724 for $[M]^+ = [C_{27}H_{41}O_6NSi_2]^+$), 499.22055 (calcd. 499.22103 for $[M-CH_3OH]^+ = [C_{26}H_{37}O_5NSi_2]^+$); HPLC (Varian Microsorb- μ 100-5 C18, 90% MeOH/ H₂O, 1ml/ min, 105bar): 97.8% in the peak area; Anal. C: 60.85 H: 7.83 N: 2.61 (calcd. C: 60.98 H: 7.77 N: 2.63); IR (KBr) 3656, 3329, 3067, 2958, 2897, 2877, 2828, 2717, 2158, 1746, 1668, 1650, 1587, 1535, 1454, 1427, 1412, 1382, 1349, 1302, 1284, 1251, 1201, 1166, 1114, 1058, 1029, 981, 944, 922, 893, 860, 844, 838, 788, 761, 700, 684, 653, 617, 611, 587, 542, 522, 496, 441 cm^{-1} .

(1S)-1-Methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3,5-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate 45

3.40g (5.88mmol) (1S)-1-Methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3,5-diiodobenzoate **39** were solved in 20mL degassed NEt₃, 0.022g (0.02eq, 0.12mmol) CuI, 0.2g (0.03eq, 0.17mmol)



Pd(PPh₃)₄ and 2.4mL trimethylsilylacetylene (6eq, 35.40mmol) were added under a nitrogen atmosphere, exothermic reaction, precipitation of a white solid. The mixture was stirred half an hour at room temperature, the solvent evaporated at low pressure and 30mL toluene were added. The insoluble part was removed by filtration, the solvent evaporated and the brown crude product purified by column chromatography (ethyl acetate/ hexane 1:1, R_f: 0.45; ethyl acetate R_f: 0.57) to yield 2.80g (91%) of a pale yellow liquid. $[\alpha]_D^{23} = +19.2^\circ$ (c = 1.39, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 295K): δ 7.99 (d, ⁴J_{(H,H)} = 1.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.68 (t, ⁴J_{(H,H)} = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 5.32-5.26 (m, 1H, CH), 3.67-3.55 (m, 12H, OCH₂), 3.49-3.48 (m, 2H, OCH₂), 3.32 (s, 3H, OCH₃), 1.31 (d, ³J_{(H,H)} = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.21 (s, 18H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 295K): δ 164.55, 138.98, 132.56, 130.92, 123.73, 102.93, 96.02, 73.55, 71.85, 70.72, 70.58, 70.54, 70.43, 58.93, 16.67, -0.25; MS (EI, 80eV, 120°C): m/z (%) = 297 (100) $[C_{17}H_{21}OSi_2]^+$, 45 (9) $[C_2H_5O]^+$, 103 (14) $[C_5H_{11}O_2]^+$, 73 (23) $[C_3H_9Si]^+$, 59 (34) $[C_3H_7O]^+$, 518 (8) $[M]^+$, 473 (17) $[M-C_2H_5O]^+$, 89 (8) $[C_4H_9O_2]^+$, 269 (7) $[C_{16}H_{21}Si_2]^+$, 313 (16) $[C_{17}H_{21}O_2Si_2]^+$, 355 (26) $[C_{20}H_{27}O_2Si_2]^+$, 385 (16) $[C_{21}H_{29}O_3Si_2]^+$; HRMS (EI, 80eV, 40°C): m/z = 518.25241 (calcd. 518.25200 for $[C_{27}H_{42}O_6Si_2]^+$); HPLC (Varian Microsorb- μ 100-5 C18, 90% MeOH/ H₂O, 1ml/ min, 105bar): 98.5% in the peak area; Anal. C: 62.70 H: 8.32}}}

(calcd. C: 62.51 H: 8.16); IR (KBr) 3657, 3430, 3070, 2958, 2897, 2875, 2817, 2720, 2158, 1950, 1815, 1724, 1681, 1590, 1452, 1435, 1410, 1377, 1358, 1309, 1251, 1228, 1201, 1163, 1143, 1115, 1043, 981, 961, 898, 845, 762, 701, 681, 653, 610, 585, 535, 496, 408 cm^{-1} .

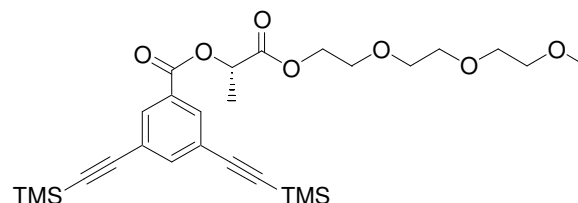
(1S)-1-Methyl-2-oxo-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3,5-diiodobenzoate 46

2.68g (4.53mmol) (1S)-1-Methyl-2-oxo-

3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3,5-diiodobenzoate

40 were solved in 20mL degassed NEt_3 , 0.017g

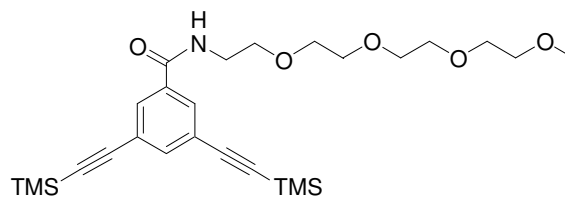
(0.02eq, 0.09mmol) CuI , 0.17g (0.03eq,



0.15mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ and 2mL trimethylsilylacetylene (6.5eq, 29.50mmol) were added under a nitrogen atmosphere, exothermic reaction, white precipitate. The mixture was stirred one hour at room temperature, the solvent evaporated under reduced pressure and 30mL toluene were added. The insoluble part was removed by filtration, the solvent evaporated and the brown crude product purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f : 0.65) to yield 2.13g (88%) of a pale yellow liquid. $[\alpha]_D^{23} = 14.6^\circ$ ($c = 1.47$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 296 \pm 2K): δ 8.03 (d, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.71 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-H), 5.33-5.29 (m, 1H, CH), 4.33-4.25 (m, 2H, OCH_2), 3.68-3.66 (m, 2H, OCH_2), 3.61-3.56 (m, 6H, OCH_2), 3.51-3.49 (m, 2H, OCH_2), 3.34 (s, 3H, OCH_3), 1.61 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7$ Hz, 3H, CH_3), 0.21 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ 170.38, 164.45, 139.38, 132.74, 129.90, 123.94, 102.79, 96.28, 71.88, 70.59, 70.55, 70.52, 69.42, 68.82, 64.44, 58.97, 16.98, -0.24; MS (EI, 80eV, 140 $^\circ\text{C}$): m/z (%) = 297 (100) $[\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{OSi}_2]^+$, 45 (50) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$, 103 (10) $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$, 73 (74) $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 59 (15) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$, 532 (23) $[\text{M}]^+$, 487 (34) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$, 89 (33) $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2]^+$, 443 (22) $[\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{Si}_2]^+$; HRMS (EI, 80eV, 40 $^\circ\text{C}$): $m/z = 532.23266$ (calcd. 532.23126 for $[\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{Si}_2]^+$); HPLC (Varian Microsorb- μ 100-5 C18, 90% MeOH/ H_2O , 1ml/ min, 105bar): 99.3% in the peak area; Anal. C: 60.44 H: 7.42 (calcd. C: 60.87 H: 7.57); IR (KBr) 3440, 3072, 2959, 2898, 2877, 2828, 2723, 2158, 1758, 1732, 1691, 1590, 1454, 1436, 1410, 1383, 1350, 1321, 1299, 1251, 1225, 1201, 1163, 1116, 1096, 1046, 1025, 981, 961, 898, 846, 789, 768, 762, 701, 680, 653, 527, 412 cm^{-1} .

***N*-(3,6,9,12-Tetraoxatridec-1-yl)-3,5-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]benzamide 47**

3.66g (6.49mmol) 3,5-diiodo-*N*-(3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl)benzamide **41** were solved in 25mL NEt₃, 25mg (0.02eq, 0.13mmol) CuI, 225mg (0.03eq, 0.195mmol) Pd(PPh₃)₄ and



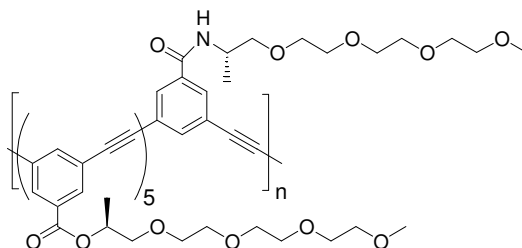
2.3mL trimethylsilylacetylene (2.5eq, 16.2mmol), added under a nitrogen atmosphere, white precipitate. The mixture was stirred at room temperature over night. The solvent was evaporated at low pressure and 30mL toluene were added. The insoluble part was removed by filtration, the solvent evaporated and the crude product purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f: 0.36; byproduct R_f: 0.28) to yield 0.52g (16%) of a yellow liquid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.79 (d, ⁴J_{(H,H)}} = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (t, ⁴J_{(H,H)}} = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 6.91 (bs, 1H, NH), 3.64-3.58 (m, 12H, OCH₂), 3.56-3.55 (m, 2H, OCH₂), 3.46-3.44 (m, 2H, OCH₂), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 0.20 (s, 18H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 165.90, 137.46, 135.02, 130.30, 123.79, 103.18, 95.98, 71.83, 70.57, 70.50, 70.41, 70.24, 69.60, 58.87, 39.94, -0.23; MS (EI, 80eV, 160°C): *m/z* (%) = 340 (50) [C₁₉H₂₆ONSi₂]⁺, 297 (100) [C₁₇H₂₁OSi₂]⁺, 356 (37) [C₁₉H₂₆O₂NSi₂]⁺, 45 (12) [C₂H₅O]⁺, 103 (8) [C₅H₁₁O₂]⁺, 73 (23) [C₃H₉Si]⁺, 59 (30) [C₃H₇O]⁺, 503 (18) [M]⁺; HRMS (EI, 80eV, 60°C): *m/z* = 503.25366 (calcd. 503.25232 for [C₂₆H₄₁O₅NSi₂]⁺); HPLC (Varian Microsorb-μ 100-5 C18, 90% MeOH/H₂O, 1ml/ min, 105bar): 98.7% in the peak area; Anal. C: 61.68 H: 8.18 N: 2.81 (calcd. C: 61.99 H: 8.2 N: 2.78); IR (KBr) 3571, 3485, 3338, 3067, 2958, 2896, 2876, 2816, 2721, 2157, 1725, 1665, 1648, 1586, 1540, 1473, 1455, 1427, 1413, 1349, 1323, 1250, 1200, 1165, 1143, 1110, 1029, 981, 948, 926, 893, 846, 761, 700, 685, 672, 653, 613, 586, 542, 496, 454cm⁻¹.

byproduct

mono substitution, 1.96g 3-Iodo-*N*-(3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl)-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzamide **31**, pale yellow liquid; ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.08 (s, 1H, Ar-H), 7.89 (t, ⁴J_{(H,H)}} = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.80 (t, ⁴J_{(H,H)}} = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (bs, 1H, NH), 3.63-3.55 (m, 14H, OCH₂), 3.49-3.45 (m, 2H, OCH₂), 3.29 (s, 3H, OCH₃), 0.21 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

*Polymer synthesis***Poly(*m*-aryleneethynylene) P6**

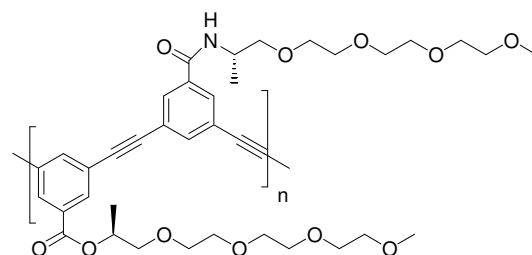
9.2mg (0.167eq, 0.0167mmol) 3-Iodo-*N*-[(1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl]-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-benzamide **29**, 45.7mg (0.83eq, 0.083 mmol) (1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetra-



oxatridec-1-yl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **17** and 2mg CuI (0.1eq, 0.01mmol) were loaded under argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed acetonitrile (2mL) was submitted to the tube via syringe, 7mg Pd(PPh₃)₄ (0.06eq, 0.006mmol) and 90μL 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene (6eq, 0.06mmol) were added immediately followed by addition of 18μL (10eq, 1.0mmol) distilled water. The sealed tube was heated in the microwave for 25 minutes at 60°C. The obtained clear orange solution was dropped in 50mL ice cold diethylether, the precipitated, pale yellow polymer redissolved in dichloromethane and passed through a short column of silica gel. A second precipitation in 10mL cold diethylether yielded 4.5mg (13%) of a pale brown solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 299K): δ 8.17 (s, 2H, ArH), 7.98 (s, 2H, ArH), 7.89 (s, 1H, ArH), 7.82 (s, 2H, ArH), 6.86 (bs, 1H, NH), 5.40-5.30 (m, 1H, CH), 4.35 (bs, 1H, CH), 3.74-3.55 (m, 24H, OCH₂), 3.50-3.40 (m, 4H, OCH₂), 3.32 (s, 3H, OCH₃), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 1.38 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 1.31 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₃), (integration ratio CH₃ ester : CH₃ amide = 5.25 : 1); IR (KBr) 3073, 2979, 2919, 2864, 2810, 1717, 1661, 1597, 1530, 1450, 1377, 1351, 1324, 1289, 1239, 1199, 1090, 1042, 1027, 1008, 977, 937, 886, 844, 762, 738, 721, 704, 689, 674, 616cm⁻¹; SEC (THF, 30°C): M_w = 48850 g/mol, M_n = 21820 g/mol, PDI (M_w/M_n) = 2.24; UV/ vis (CHCl₃, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 290.5nm, 305nm shoulder (0.87/ 20.4 ± 1.2mg/L), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit ε_{ru} ~ 237 ± 13M⁻¹cm⁻¹; UV/ vis (CH₃CN, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 277nm (0.68/ 20.4 ± 1.2mg/L), ε_{ru} ~ 185 ± 10M⁻¹cm⁻¹; UV/ vis (1% CH₃CN, 99% H₂O, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 275nm (0.30/ 17 ± 1.5mg/L), ε_{ru} ~ 98 ± 10 M⁻¹cm⁻¹.

Poly(*m*-aryleneethynylene) P7 (statistical copolymer)

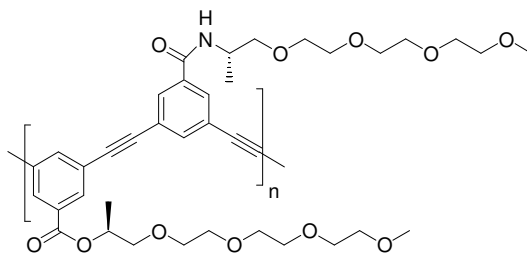
54mg (0.5eq, 0.1mmol) 3-Iodo-*N*-[(1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl]-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzamide **17**, 54mg (0.5eq, 0.1mmol) (1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **29** and 4mg CuI



(0.2eq, 0.02mmol) were loaded under argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed dimethylformamide (0.5mL) was submitted to the tube via syringe, 14mg Pd(PPh₃)₄ (0.12eq, 0.012mmol) and 181μL 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene (12eq, 1.2mmol) were added immediately followed by addition of 11μL distilled water (6eq, 0.6mmol). The sealed tube was heated in the microwave for 12 minutes at 60°C. The obtained clear orange solution was dropped in 50mL ice cold diethylether, the precipitated, slightly yellow polymer redissolved in dichloromethane and passed through a short column of silica gel. A second precipitation in 10mL cold diethylether yielded 46mg (66%) of an orange solid. ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.16 (s, 2H, ArH), 7.96 (s, 2H, ArH), 7.86 (s, 1H, ArH), 7.79 (s, 2H, ArH), 6.94 (bs, 1H, NH), 5.36-5.32 (m, 1H, CH), 4.36 (bs, 1H, CH), 3.65-3.46 (m, 28H, OCH₂), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.27 (s, 3H, OCH₃), 1.37 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3H, CH₃), 1.29 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3H, CH₃), (integration ratio OCH₃ ester : OCH₃ amide = 1 : 1.04); Anal. C: 65.05 H: 7.23 N: 2.20 (calcd. for (C₁₁₄H₁₄₈N₃O₃₃)_n C: 65.56 H: 7.14 N: 2.01); IR (KBr) 3328, 3067, 2974, 2924, 2869, 2820, 1719, 1644, 1594, 1531, 1449, 1351, 1325, 1292, 1240, 1198, 1091, 1027, 938, 886, 845, 763, 743, 676, 599, 574cm⁻¹; SEC (THF, 30°C): M_w = 52540 g/mol, M_n = 17970 g/mol, PDI (M_w/M_n) = 2.92; UV/ vis (CHCl₃, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 291nm, 306nm shoulder (1.24/ 12.8 ± 1.6mg/L), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit ε_{ru} ~ 653 ± 72M⁻¹cm⁻¹, UV/ vis (CH₃CN, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 277.5nm (0.93/ 12.8 ± 1.6mg/L), ε_{ru} ~ 490 ± 54M⁻¹cm⁻¹, UV/ vis (1% CH₃CN, 99% H₂O, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 276nm (0.52/ 10.7 ± 1.5mg/L), ε_{ru} ~ 330 ± 40M⁻¹cm⁻¹.

Poly(*m*-aryleneethynylene) P11 (alternating copolymer)

81mg (0.5eq, 0.14mmol) (1*S*)-1-Methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3,5-diiodobenzoate **39**, 72.5mg (0.5eq, 0.14mmol) *N*-[(1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl]-3,5-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]benzamide **43** and 4mg CuI (0.2eq, 0.07mmol)

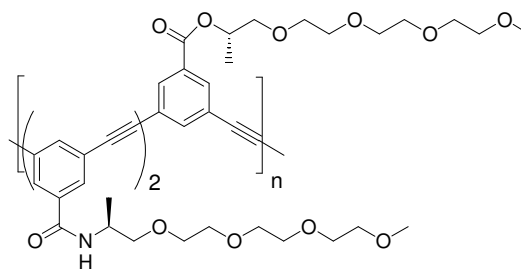


were loaded under argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed dimethylformamide (1mL) was submitted to the tube via syringe, 20mg Pd(PPh₃)₄ (0.06eq, 0.017mmol) and 253μL 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene (6eq, 1.65mmol) were added immediately followed by addition of 15μL distilled water (3eq, 0.83mmol). The sealed tube was heated in the microwave for 23 minutes at 60°C. The obtained clear orange solution was dropped in 90mL ice cold diethylether, the precipitated, orange-brown polymer redissolved in dichloromethane and

passed through a short column of silica gel. A second precipitation in 10mL cold diethylether yielded 48mg (49%) of an orange solid. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , $296\pm 2\text{K}$): δ 8.15 (s, 2H, ArH), 7.98 (s, 2H, ArH), 7.85 (s, 1H, ArH), 7.81 (s, 2H, ArH), 6.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$, 1H, NH), 5.37-5.34 (m, 1H, CH), 4.38-4.35 (m, 1H, CH), 3.73-3.44 (m, 28H, OCH_2), 3.32 (s, 3H, OCH_3), 3.28 (s, 3H, OCH_3), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{Hz}$, 3H, CH_3), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{Hz}$, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 165.22, 164.45, 138.01, 136.64, 135.81, 132.75, 131.52, 130.58, 123.62, 123.46, 89.29, 88.91, 73.91, 73.60, 71.87, 71.83, 70.79, 70.70, 70.58, 70.47, 70.42, 58.96, 58.87, 45.94, 17.53, 16.78; Anal. C 62.81, H 6.76, N 2.13 (calcd. for $(\text{C}_{114}\text{H}_{148}\text{N}_3\text{O}_{33})_n$ C: 65.56 H: 7.14 N: 2.01); IR (KBr) 3484, 3313, 3066, 2981, 2925, 2874, 2817, 2735, 2217, 1720, 1653, 1596, 1534, 1449, 1351, 1327, 1243, 1199, 1109, 1040, 1027, 997, 889, 851, 766, 733, 699, 678, 540, 408cm^{-1} ; SEC (THF, 30°C): $M_w = 79840\text{ g/mol}$, $M_n = 27040\text{ g/mol}$, PDI (M_w/M_n) = 2.95; UV/ vis (CHCl_3 , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 290.5nm, 306.5nm shoulder (0.80/ $37.3 \pm 2.3\text{mg/L}$), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit $\epsilon_{\text{ru}} \sim 96 \pm 8\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, UV/ vis (CH_3CN , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 281.5nm (0.62/ $29.6 \pm 1.9\text{mg/L}$), $\epsilon_{\text{ru}} \sim 94 \pm 6\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, UV/ vis (3% CH_3CN , 97% H_2O , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 278.5nm (0.31/ $31.1 \pm 1.9\text{mg/L}$), $\epsilon_{\text{ru}} \sim 44 \pm 2\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Poly(*m*-aryleneethynylene) P8

36.5mg (0.667eq, 0.067mmol) 3-Iodo-*N*-[(1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl]-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-benzamide **29**, 18.5mg (0.333eq, 0.033mmol) (1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **17**

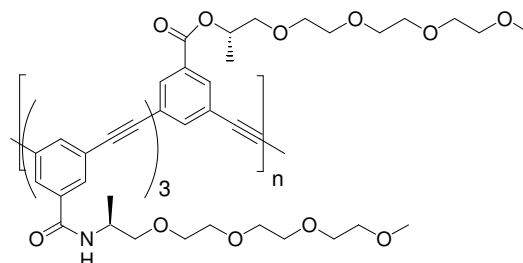


and 4mg CuI (0.2eq, 0.02mmol) were loaded under argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed acetonitrile (2mL) was submitted to the tube via syringe, 7mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.06eq, 0.006mmol) and 90 μL 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene (6eq, 0.60mmol) were added immediately followed by addition of 18 μL distilled water (10eq, 1.0mmol). The sealed tube was heated in the microwave for 25 minutes at 60°C . The obtained clear orange solution was dropped in 100mL ice cold diethylether, the precipitated, yellow polymer redissolved in dichloromethane and passed through a short column of silica gel. A second precipitation in 10mL cold diethylether yielded 14mg (40%) of an orange solid. ^1H NMR (250.13 MHz, CDCl_3 , $296\pm 2\text{K}$): δ 8.15 (s, 2H, ArH), 7.96 (s, 2H, ArH), 7.86 (s, 1H, ArH), 7.79 (s, 2H, ArH), 6.91 (bs, 1H, NH), 5.35 (bs, 1H, CH), 4.36 (bs, 1H, CH), 3.66-3.45 (m, 28H, OCH_2), 3.32 (s,

3H, OCH₃), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 1.37 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3H, CH₃), 1.30 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ containing 3% trifluoroethanol, 298K): δ 8.15/ 8.16 (broad, 2H, ArH), 7.93/ 7.92 (broad, 2H, ArH), 7.87/ 7.85 (broad, 1H, ArH), 7.81/ 7.79 (broad, 1H, ArH), 7.22 (bs, 1H, NH), 5.35 (bs, 1H, CH), 4.31 (bs, 1H, CH), 3.69-3.52 (m, 24H, OCH₂), 3.50-3.43 (m, 4H, OCH₂), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.26 (s, 3H, OCH₃), 1.36 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 3H, CH₃), 1.28 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, CH₃), (integration ratio Ar-H *ester*: Ar-H *amide* = 1 : 1.94); Anal. C: 63.61 H: 7.29 N: 2.61 (calcd. for (C₁₁₄H₁₄₉N₄O₃₂)_n C: 65.59 H: 7.19 N: 2.68); IR (KBr) 3306, 2969, 2929, 2870, 2815, 1719, 1655, 1640, 1593, 1532, 1449, 1351, 1325, 1284, 1241, 1199, 1092, 1027, 996, 937, 886, 846, 764, 743, 678, 597cm⁻¹; SEC (THF, 30°C): M_w = 27310 g/mol, M_n = 14275 g/mol, PDI (M_w/M_n) = 1.91; UV/ vis (CHCl₃, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 291nm, 306nm shoulder (1.03/ 16.3 ± 1.6mg/L), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit ε_{ru} ~ 536 ± 48M⁻¹cm⁻¹; UV/ vis (CH₃CN, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 284nm (1.00/ 17 ± 1.7mg/L), ε_{ru} ~ 499 ± 45M⁻¹cm⁻¹; UV/ vis (1% CH₃CN, 99% H₂O, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 277.5nm (0.52/ 16.3 ± 1.6mg/L), ε_{ru} ~ 268 ± 24M⁻¹cm⁻¹.

Poly(*m*-aryleneethynylene) P9

41.0mg (0.75eq, 0.075mmol) 3-Iodo-*N*-[(1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl]-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-benzamide **29**, 13.7mg (0.25eq, 0.025mmol) (1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl-3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **17**

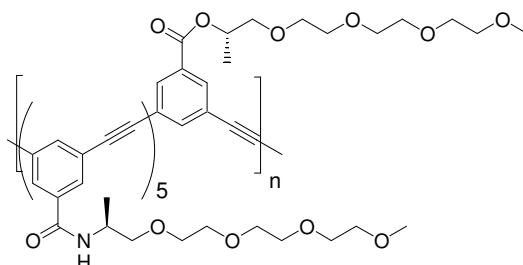


and 4mg CuI (0.2eq, 0.02mmol) were loaded under argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed acetonitrile (2mL) was submitted to the tube via syringe, 7mg Pd(PPh₃)₄ (0.06eq, 0.006mmol) and 90μL 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene (6eq, 0.60mmol) were added immediately followed by addition of 18μL distilled water (10eq, 1.0mmol). The sealed tube was heated in the microwave for 25 minutes at 60°C. The obtained clear orange solution was dropped in 100mL ice cold diethylether, the precipitated, yellow polymer redissolved in dichloromethane and passed through a short column of silica gel. A second precipitation in 10mL cold diethylether yielded 5mg (14%) of an orange solid. ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.15 (s, 2H, ArH), 7.96 (s, 2H, ArH), 7.86 (s, 1H, ArH), 7.79 (s, 2H, ArH), 6.90 (bs, 1H, NH), 5.35 (bs, 1H, CH), 4.37 (bs, 1H, CH), 3.66-3.47 (m, 28H, OCH₂), 3.32 (s, 3H, OCH₃), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 1.37 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3H, CH₃), 1.31 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, CH₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ containing 3% trifluoroethanol, 299K): δ 8.15/ 8.16 (broad, 2H,

ArH), 7.93/ 7.91 (broad, 2H, ArH), 7.81/ 7.79 (s, 2H, ArH), 4.31 (bs, 1H, CH), 3.66-3.43 (m, 28H, OCH₂), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.26 (s, 3H, OCH₃), 1.36 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 3H, CH₃), 1.28 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃), (integration ratio OCH₃ *ester* : OCH₃ *amide* = 1 : 3.9); IR (KBr) 3285, 3068, 2950, 2917, 2869, 2839, 1720, 1635, 1592, 1533, 1452, 1375, 1353, 1327, 1294, 1242, 1199, 1091, 1026, 998, 975, 939, 884, 842, 806, 763, 743, 721, 677, 640, 601, 563, 544cm⁻¹; SEC (THF, 30°C): M_w = 28550 g/mol, M_n = 14310 g/mol, PDI (M_w/M_n) = 2.00; UV-visible absorption spectra under identical conditions (THF, 30°C) indicate, that the polymer partially is adopting folded, helical conformations and therefore SEC presumably underestimates the molecular weight due to comparison of the samples` hydrodynamic volume with that of randomly coiled, extended polystyrene standards; UV/ vis (CHCl₃, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 291nm, 306nm shoulder (0.93/ 19.2 ± 0.8mg/L), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit ε_{ru} ~ 411 ± 16M⁻¹cm⁻¹; UV/ vis (CHCl₃, 1.5% TFE, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 291nm, 306nm shoulder (0.97/ 18.9 ± 0.8mg/L) ε_{ru} ~ 433 ± 18M⁻¹cm⁻¹; UV/ vis (CH₃CN, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 279.5nm (0.83/ 20 ± 0.9mg/L), ε_{ru} ~ 351 ± 15M⁻¹cm⁻¹; UV/ vis (1% CH₃CN, 99% H₂O, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 278nm (0.47/ 20.2 ± 0.9mg/L), ε_{ru} ~ 195 ± 8M⁻¹cm⁻¹.

Poly(*m*-aryleneethynylene) P10

45.6mg (0.0833mmol) 3-Iodo-*N*-[(1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl]-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-benzamide **29**, 9.2mg (0.0167mmol) (1*S*)-1-methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **17** and 2mg CuI



(0.2eq, 0.02mmol) were loaded under argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed acetonitrile (2mL) was submitted to the tube via syringe, 7mg (0.12eq, 0.012mmol) Pd(PPh₃)₄ and 90μL 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene (6eq, 0.6mmol) were added immediately followed by addition of 18μL distilled water (10eq, 1.0mmol). The sealed tube was heated in the microwave for 25 minutes at 60°C. The obtained clear orange solution was dropped in 50mL ice cold diethylether, the precipitated, pale yellow polymer redissolved in dichloromethane and passed through a short column of silica gel. A second precipitation in 10mL cold diethylether yielded 13.5mg (39%) of an orange-brown solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 297K): δ 8.15-7.77 (broad, ArH), 7.03 (broad, 1H, NH), 5.35 (bs, 1H, CH), 4.36 (bs, 1H, CH), 3.66-3.27 (broad, OCH₂/ OCH₃), 1.36-1.30 (broad, CH₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ containing 3%

trifluorethanol, 299K): δ 8.14 (broad, 2H, ArH), 7.92/ 7.85 (broad, 2H, ArH), 7.81/ 7.79 (s, 2H, ArH), 7.28 (bs, 1H, NH), 5.35 (bs, 1H, CH), 4.31 (bs, 1H, CH), 3.63-3.44 (m, 28H, OCH₂), 3.31 (s, 3H, OCH₃), 3.26 (s, 3H, OCH₃), 1.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 3H, CH₃), 1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 3H, CH₃), (integration ratio CH *ester* : CH *amide* = 1 : ~5.5); IR (KBr) 3288, 3066, 2974, 2918, 2868, 2810, 1720, 1635, 1591, 1534, 1449, 1351, 1327, 1244, 1199, 1092, 1027, 939, 884, 846, 765, 742, 679, 565cm⁻¹; SEC (THF, 30°C): M_w = 19080 g/mol, M_n = 10295 g/mol, PDI (M_w/M_n) = 1.85; UV-visible absorption spectra under identical conditions (THF, 30°C) indicate, that the polymer partially is adopting folded, helical conformations and therefore SEC presumably underestimates the molecular weight due to comparison of the samples` hydrodynamic volume with that of randomly coiled, extended polystyrene standards; UV/ vis (CHCl₃, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 291nm, 306nm shoulder (0.86/ 14.5 ± 0.5mg/L), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit $\epsilon_{\text{ru}} \sim 696 \pm 23\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, UV/ vis (CHCl₃, 2% trifluorethanol, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 291nm, 306.5nm shoulder (0.85/ 14.2 ± 0.5mg/L), $\epsilon_{\text{ru}} \sim 691 \pm 23\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; UV/ vis (CH₃CN, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 280.5nm (0.73/ 14.9 ± 0.6mg/L) $\epsilon_{\text{ru}} \sim 580 \pm 23\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; UV/ vis (1% CH₃CN, 99% H₂O, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 279.5nm (0.33/ 14.4 ± 0.5mg/L), $\epsilon_{\text{ru}} \sim 273 \pm 10\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4.7 Literatur

- [1] H. Haeger, W. Heitz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, 1821.
- [2] A. Khan, S. Hecht, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2004**, 300.
- [3] R. B. Prince, J. G. Saven, P. G. Wolynes, J. S. Moore, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 3114.
- [4] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, 277, 1793.