

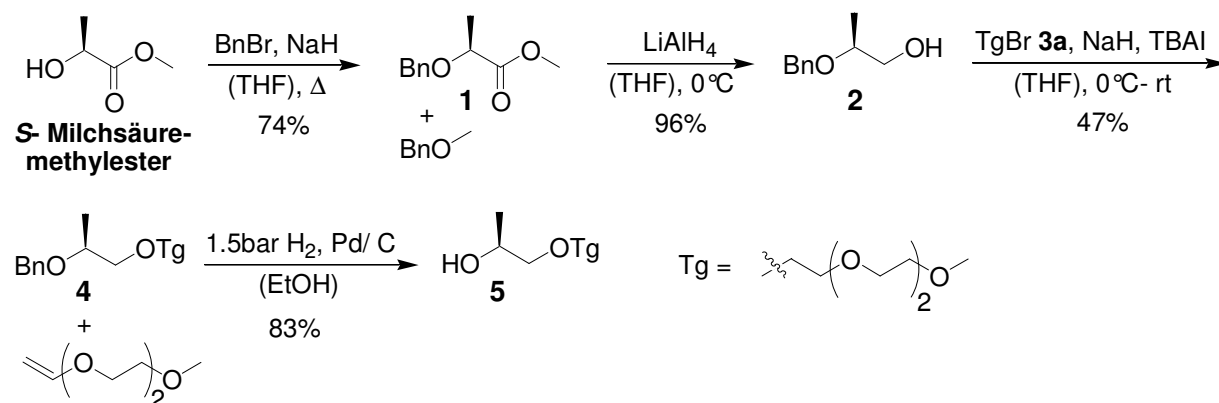
2 Solvophobe Effekte an chiralen *Poly(meta-Phenylenethinylen)*en (PmPE`s)

Eine Vielzahl OmPE`s sind in den vergangenen Jahren intensiv untersucht worden. Aber zu PmPE`s gibt es bisher nur wenige Veröffentlichungen. Von großem Interesse ist die Frage, inwieweit bekannte optische Eigenschaften von OmPE`s auch auf die Polymere übertragbar sind. Die OmPE`s wurden bereits im Eingangskapitel näher vorgestellt. Im folgenden Kapitel soll die Synthese und Charakterisierung defektfreier PmPE`s beschrieben werden. Von wesentlichem Interesse sind dabei Untersuchungen zu den Faltungseigenschaften und dem Chiralitätstransfer. Weiterhin soll der Einfluss kleiner Variationen der enantiomerenreinen Seitenkette, dem Einbau einer weiteren Carbonylfunktionalität, auf die Stabilität der helikalen Konformation und dem Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln ergründet werden.

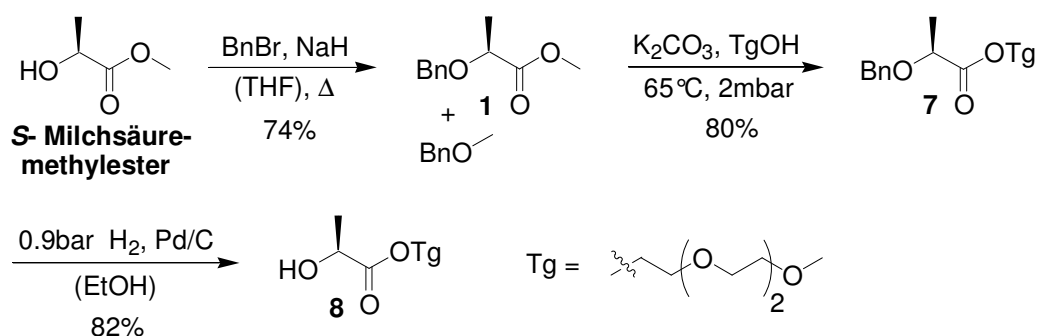
2.1 Monomer- und Polymersynthese

2.1.1 Synthese enantiomerenreiner Alkohole

Die Verwendung von enantiomerenreinen *S*-Milchsäureethylester als Ausgangsmaterial zum Aufbau polarer, chiraler Triethylenglykolmonomethylether-Seitenketten^[1] (Triglyme) bzw. Pentaethylenglykolmonomethylether-Seitenketten^[2] (Pentaglyme) mit stereogenem Zentrum in β -Position, ist in der Literatur beschrieben worden. Kürzlich wurde von der Gruppe von Meijer die Synthese einer Reihe homologer Pentaglymeketten, mit variabler Position der chiralen Methylgruppe berichtet.^[3] Für Untersuchungen zum so genannten Odd-Even-Effekt wurden α -verlinkte Quinque-, Sexti- und Septithiophene auf Grundlage verschiedener chiraler oligo-Ethylenoxide-Seitenketten, mit α -, β -, γ - bzw. δ -positionierter Methylgruppe, synthetisiert. Die Thiophensegmente bilden chirale Aggregate. Mit zunehmendem Abstand des chiralen Zentrums vom Oligomerrückgrat verringert sich die Intensität des CD-Signals, dessen Verlauf in Abhängigkeit der Methylposition alterniert.^[4] Die geschilderte Syntheseroute schließt die Reduktion der Esterfunktionalität mit Lithiumalanat ein. Wie eigene Ergebnisse belegen, können Nebenreaktionen zur Verringerung der stereochemischen Reinheit führen. Aufbauend auf dieser Erkenntnis wurde die zuerst verwendete Synthesesequenz modifiziert (vgl. Abb. 1/2, Route **A** vs. Abb. 3/4, Route **B**). Für die Darstellung, der in dieser Arbeit verwendeten Tetraglymeketten, mit α -chiralem Zentrum, wurde von kommerziellen, enantiomerenreinem *S*-Milchsäuremethylester ausgegangen. Der Alkohol **5**, ein Triglymethylether, kann daraus in vier Reaktionsschritten synthetisiert werden. (Abb. 1, Route **A**).

Syntheseroute A**Abb. 1** Schema zur Synthese der Tetraglyme-Seitenketten **5** mit Tg-Ether-Verknüpfung.

Das Ausgangsmaterial wird, unter Verwendung von Natriumhydrid als Base, mit Benzylbromid verethert, als Nebenprodukt bildet sich Benzylmethylether, der chromatographisch leicht abgetrennt werden kann. Der Methylester **1** kann anschließend mit Lithiumalanat reduziert, und der resultierende Alkohol **2** mit Triglymebromid, leicht zugänglich durch Umsetzung von Triethylglykolmonomethylether mit Phosphortribromid, verethert werden.^[5] Das Eliminierungsprodukt Triglymevinylmethylether, das sich zu einem Anteil von etwa 10% bildet, kann durch eine Destillation leicht abgetrennt werden. Die Hydrogenolyse des benzylgeschützten Triglymeethers **4** führt zum gewünschten Produkt **5**. Für die Synthese von Alkohol **8**, ein Triglymeester, kann der Methylester **1** in Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Triglymealkohol in einer Transveresterung umgesetzt werden (Abb. 2).

Syntheseroute A**Abb. 2** Schema zur Synthese der Tetraglyme-Seitenketten **8** mit Tg-Ester-Verknüpfung.

Die anschließende Reduktion mit Wasserstoff ergibt **8**. Die Verwendung von Wasserstoffdrücken ≥ 1 bar empfiehlt sich nicht, da aufgrund ablaufender Nebenreaktionen, vermutlich Transveresterung, kein Produkt isoliert werden konnte. Der Benzylether **7** ist jedoch sehr reaktiv, die Umsetzung läuft, selbst bei Drücken < 0.5 bar, innerhalb von 20 Minuten voll-

ständig ab. Das, durch die benachbarte Estergruppe acidifizierte Proton an C^α kann von starken Basen, wie Natriumhydrid oder Lithiumalanat, unter Racemisierung angegriffen werden. Der Einsatz milderer Reaktionsbedingungen ist daher existenziell für den Erhalt der stereochemischen Information. Die Alkohole **5'** und **8'** wurden unter modifizierten Reaktionsbedingungen dargestellt, Natriumhydrid (Route **A**) im ersten Reaktionsschritt durch Silberoxid als Base ersetzt (Abb. 3, Route **B**).

Syntheseroute B

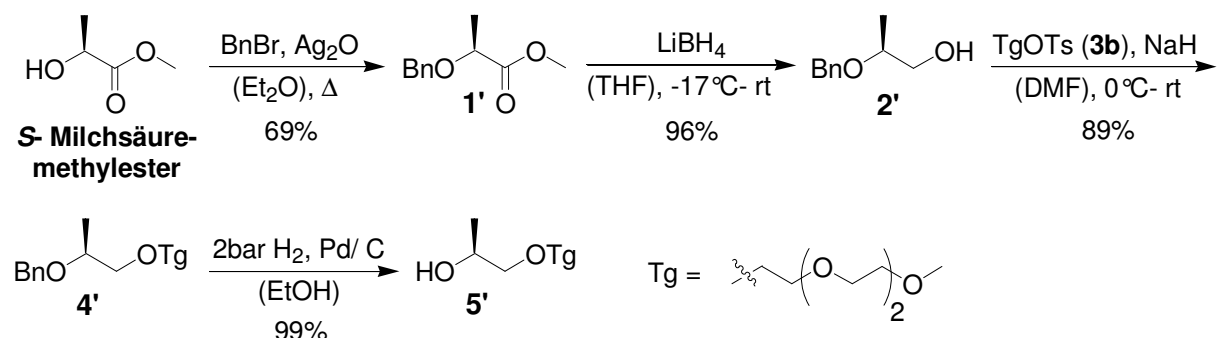


Abb. 3 Schema zur modifizierten Synthese enantiomerenreiner, Tetraglyme-Seitenketten **5'** mit Tg-Ether-Verknüpfung.

Der Reduktion von **1'** mit Lithiumborhydrid führt zum Alkohol **2'**, der mit Triglymetosylat **3b** umgesetzt werden kann. Die Verwendung von **3b**, anstelle von **3a**, in DMF, ergibt den Triglymeether **4'** in deutlich besserer Ausbeute. Die Hydrogenolyse führt schließlich zum enantiomerenreinen Alkohol **5'**. Der benzylgeschützte Milchsäuremethylester **1'** kann mit verdünnter Natronlauge verseift werden, die nach Ansäuern erhältliche chirale Karbonsäure **6'** kann unter DCC-Kupplungsbedingungen mit Triglymealkohol zu **7'** verestert und die Benzylschutzgruppe mit Wasserstoff, unter Bildung des chiralen Alkohol **8'**, abgespalten werden (Abb. 4, Route **B**).

Syntheseroute B

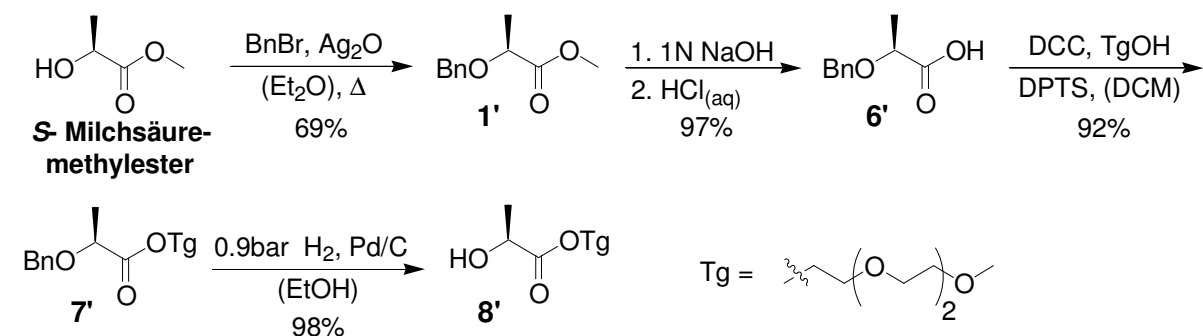


Abb. 4 Schema zur modifizierten Synthese der chiraler Tetraglyme-Seitenketten **8'** mit Triglyme-Ester-Verknüpfung.

Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (ee)

Die Umsetzung eines Alkohol- oder Amin-Enantiomergemisches mit einem homochiralen Säurechlorid, wie z.B., so genanntes Mosherchlorid, ergibt diastereomere Ester, die im NMR-Spektrum Signale verschiedener chemischer Verschiebung zeigen.^[6] Durch Integration kann auf den prozentualen Anteil der einzelnen Enantiomere geschlossen werden. Die Auswertung der ¹⁹F-NMR-Spektren eignet sich dabei besonders gut zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (ee), da die Fluorsignale für die Mosherverbindungen spezifisch sind, während die Abschätzung im Protonenspektrum, durch Signalüberlagerung mit Verunreinigungen, erschwert sein kann. Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurden die Alkohole **5**/**5'** und **8**/**8'** (jeweils aus Syntheseroute **A** und **B**) mit dem chiralen Säurechlorid, verestert (Abb. 5).

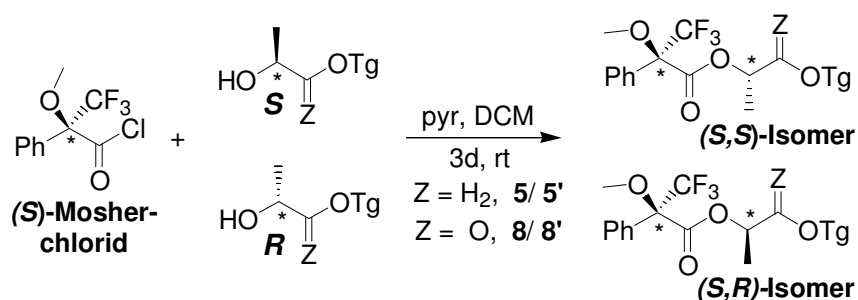


Abb. 5 Schema zur Synthese von Mosherestern,^[6] zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (ee).

Die Mosherester, der nach Methode **A** dargestellten Alkohole, zeigen sowohl im Fluor- (Abb. 6) als auch im Protonenspektrum (Abb. 7) einen doppelten Signalsatz. Die Integration der Fluorsignale ergab für Alkohol **5** nur einen Enantiomerenüberschuss von 9% und für Alkohol **8** 30% ee (vgl. Tabelle 1).

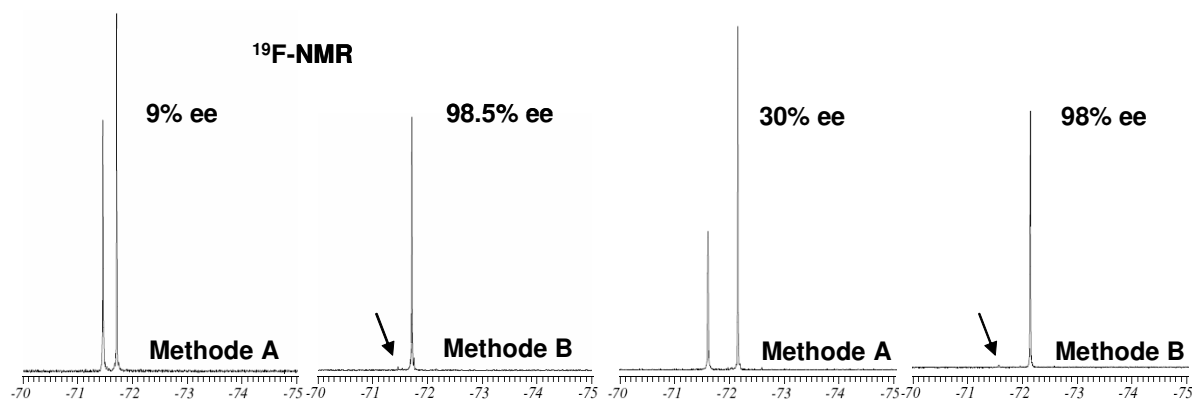


Abb. 6 ¹⁹F-NMR 298 K, CF₃-Signale der Mosherester von **5** vs. **5'** (links) und von **8** vs. **8'** (rechts); Bestimmung des Enantiomerenüberschusses ee, der nach den Methoden **A** und **B** synthetisierten Alkohole durch Integration der Signale.

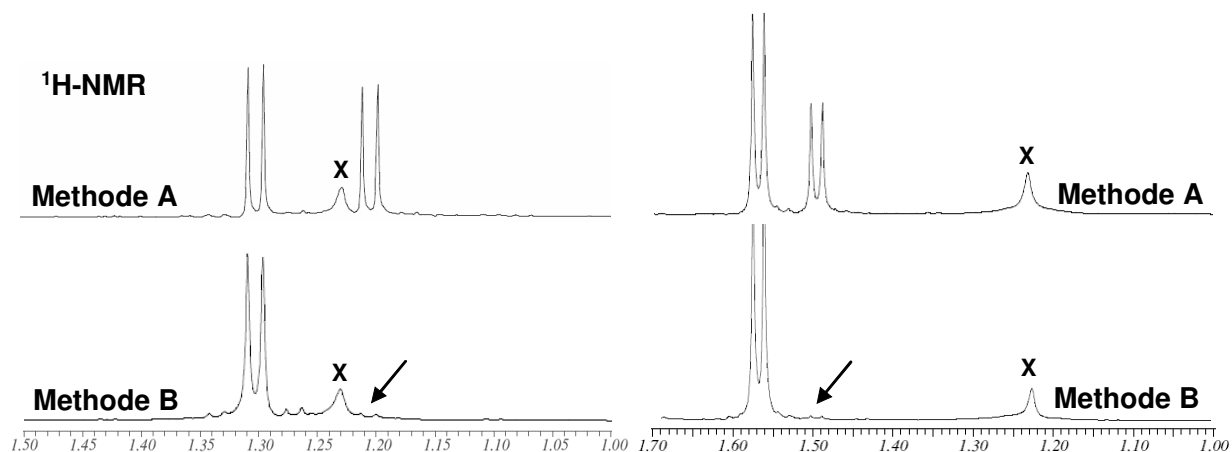


Abb. 7 $^1\text{H-NMR}$, 500 MHz, 298 K (Ausschnitt: CH_3 -Gruppe am chiralen Zentrum) der Mosherester von **5** vs. **5'** (links) und von **8** vs. **8'** (rechts); X- unbekannte Verunreinigung.

Die modifizierten Synthesewege (Methode **B**) führen sowohl im Falle des Alkohols **5'** als auch bei **8'** zu enantiomerenreinen Verbindungen, in besserer Ausbeute. Der Anteil an epimeren Alkoholen beträgt nur noch ungefähr 1-1.5% und liegt damit im Bereich der Nachweisgrenze. Die nach dieser Methode ermittelten ee-Werte wurden anhand chiraler GC-Messungen verifiziert und zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den NMR-Daten (Tabelle 1).

Tabelle 1 Messdaten zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses ee, NMR- und GC-Messungen.

| Nr. | Verbindung | Route | Ausbeute | Drehwert α | Enantiomerenexcess | |
|-----|------------|-------|----------|-------------------|---------------------|-----------|
| | | | | | $^{19}\text{F-NMR}$ | GC (% ee) |
| 1 | 5 | A | 28 | + 1.5 ° | 9 | 7 |
| 2 | 5' | B | 58 | +16.4 ° | ≥ 98.5 | >99 |
| 3 | 8 | A | 49 | - 1.9 ° | 30 | 29.2 |
| 4 | 8' | B | 60 | - 4.4 ° | ≥ 98 | 98.4 |

Aus den ermittelten ee-Werten für Syntheseroute **A** folgt, dass nicht nur die Alanatreduktion racemisierend wirkt, sondern auch Natriumhydrid während der Benzylierung (Abb. 1/2). Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass im Zuge der Transveresterungsreaktion, in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Verlust an stereochemischer Information möglich ist (Abb. 2). Durch die Verwendung milder Reaktionsbedingungen (Methode **B**) konnten enantiomerenreine Alkohole **5'** und **8'** in guter Ausbeute erhalten werden.

2.1.2 Synthese aromatischer Systeme mit AB'-Funktionalisierung

Für die Synthese von Polymeren mit hohem Molekulargewicht eignen sich Monomere mit AB-Architektur am besten. Die dafür notwendige 1:1 Stöchiometrie ist bereits durch die Monomerarchitektur gewährleistet. Zum Aufbau der 1,3,5-Substitution an Benzol und anschließend gezielter Funktionalisierung wurden unterschiedliche Synthesestrategien untersucht.

Iodierung von Aminobenzol

Die Umsetzung von Anilin mit Iodmonochlorid führte nicht zum gewünschten 1-Amino-2,4,6-triiodbenzol **9** (Abb. 8).

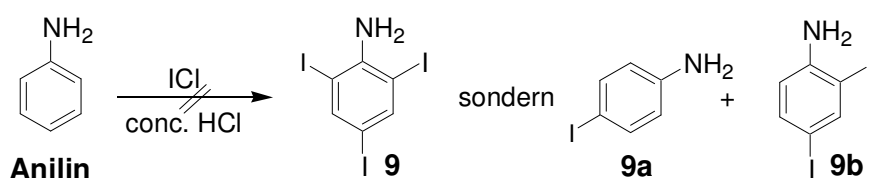


Abb. 8 Syntheschema zur Iodierung von Aminobenzol mit Iodchlorid.

Als Hauptprodukt konnte 2,4-Diiodanilin **9b**, neben wenig *para*-Iodanilin **9a** isoliert werden.

Funktionalisierung von 4-Amino-benzoesäureethylester

3,5-Diiodbenzoesäureethylester^[7] **10**, zugänglich aus 4-Amino-benzoesäureethylester (Kapitel 4), kann mit 2-Methylbut-3-in-2-ol in einer Sonogashira-Reaktion, zu **11** monofunktionalisiert werden (Abb. 9).^[8]

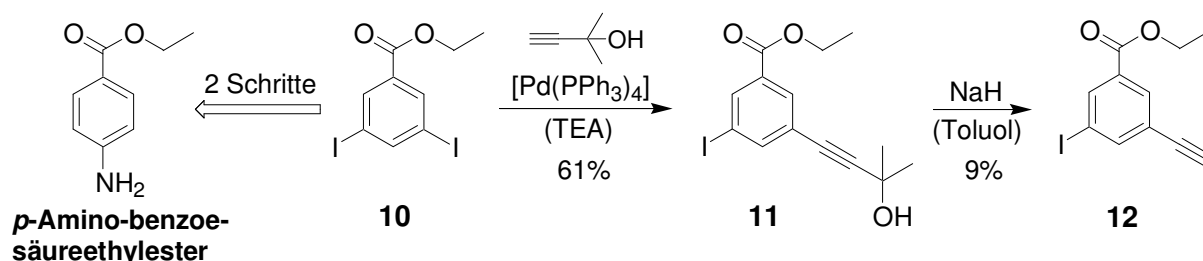


Abb. 9 Syntheschema zum Aufbau des AB'-Substitutionsmusters ausgehend von *p*-Amino-benzoesäureethylester.

Das in geringem Umfang ebenfalls gebildete bisgekuppelte Produkt kann chromatographisch leicht abgetrennt werden. Die Umsetzung von **11** mit einer katalytischen Mengen Natriumhydrid in refluxierenden Toluol ergibt, unter Abspaltung von Aceton, den 3-Ethynyl-5-iodbenzoesäureethylester **12** mit AB-Funktionalisierung.^[8] Die Ausbeute war aufgrund nicht

optimierter Reaktionsbedingungen schlecht, nicht umgesetztes Edukt **11** konnte jedoch reiso- liert werden. Die Reinigung von **12** erfolgte durch zeitaufwendiges Sublimieren am Ölpum- penvakuum. Ein weiterer Nachteil von Verbindung **12** ist das ungeschützte terminale Alkin. Für den Aufbau langkettiger, defektfreier *PmPE*'s muss diese Position mit TMS-Schutz- gruppen versehen werden. Zur Synthese von Monomeren mit definierter Seitenkette wären deshalb mindestens 6 Schritte notwendig, entsprechend ist dieses Verfahren zur Darstellung größerer Substanzmengen nicht geeignet und wurde durch eine günstigere Methode ersetzt.

Trichlorbenzol-Route

Kostengünstiges 1,3,5-Trichlorbenzen kann, nach Grignardaktivierung, mit TMSCl zum 1,3,5-Tris(trimethylsilyl)benzen **13** umgesetzt werden (Abb. 10).^[9] Leider erfolgt die Um- setzung nicht zu 100% und die vollständig Abtrennung von 1-Chlor-3,5-bis(trimethylsilyl)- benzen **13a** ist weder chromatographisch noch durch Destillation, aufgrund sehr ähnlicher Siedetemperaturen, möglich.

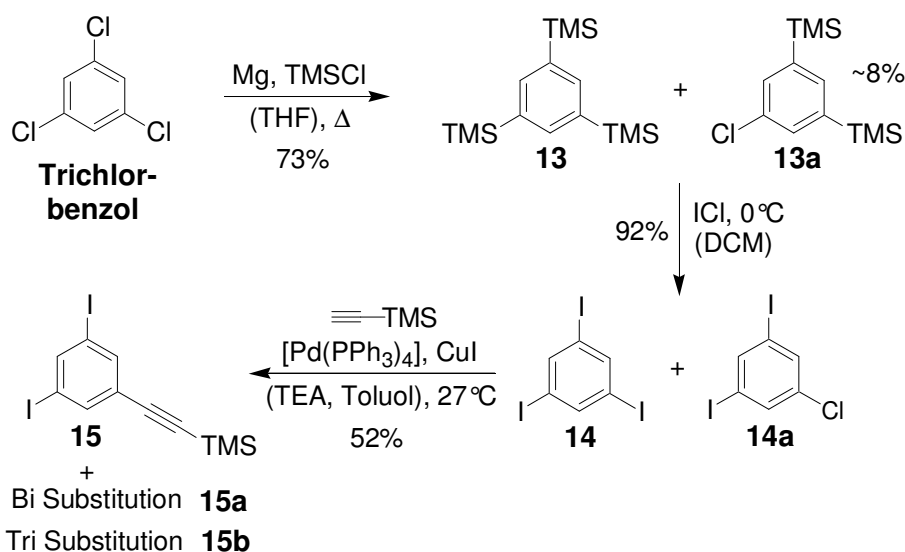


Abb. 10 Syntheschema zur Triiodierung und TMSA-Kupplung ausgehend von 1,3,5-Trichlorbenzol.

Das Substanzgemisch **13/ 13a** setzt sich mit Iodchlorid in 1,3,5-Triiodbenzol **14** und 1-Chlor-3,5-diiodbenzen **14a** um. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan kann die Verunreinigung vollständig entfernt werden. Das ist ein ganz entscheidender Schritt in der Synthese, da Chlorsubstituenten in Sonogashira Polykondensationsreaktionen nicht reagieren, wäre die Bildung langer Polymerketten sonst ausgeschlossen. Die Umsetzung von **14** mit TMS-Acetylen führt zum monogekuppelten Produkt **15** und höherer Substitution in **15a** und **15b**.^[10] Die Abtrennung der störenden Nebenprodukte gelingt durch chromatographische

Reinigung, ist aber sehr zeitintensiv. Die Einführung der Karbonsäurefunktionalität ist aufwendig und mit der Bildung zahlreicher Nebenprodukte verbunden (Abb. 11).

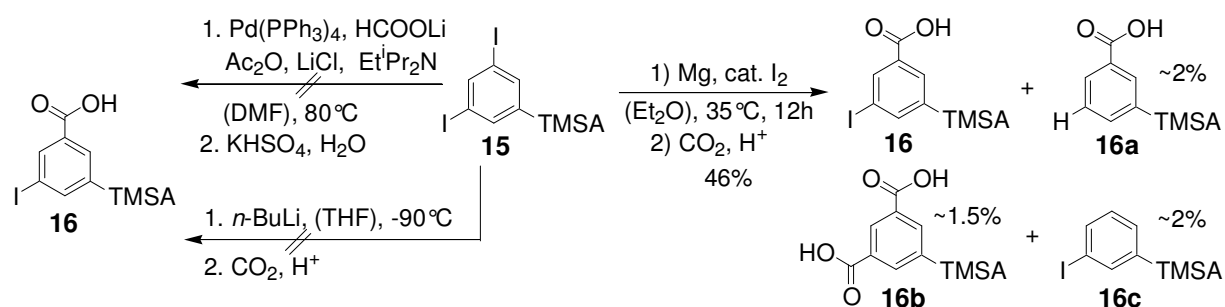


Abb. 11 Syntheseroute zum Aufbau der AB'-Carbonsäure **16**.

Die direkte Umsetzung von Iodaromat **15** mit Lithiumformiat in Gegenwart von Pd(PPh₃)₄, Lithiumchlorid und Essigsäureanhydrid zu **16** gelang nicht. Lithiierung^[11] mit *n*-BuLi und anschließender Reaktion mit trockenem Kohlendioxid ergab eine Produktmischung unbekannter Zusammensetzung, **16** konnte daraus nicht isoliert werden. Die Verbindung **15** kann mit aktiviertem Magnesium in die Grignardverbindung überführt werden. Die Umsetzung verläuft langsam und nur in konzentrierter Lösung, in Diethylether (1 g Edukt/ 1.5 ml). Die Grignardlösung wird dann mit trockenem, festem Kohlendioxid zur Karbonsäure **16** umgesetzt. Das Produktgemisch enthält neben ~8% Edukt **15** noch die dehalogenierten Verbindungen **16a** und **16c**, die durch Reaktion nicht umgesetzter Grignardspezies mit Wasser, während der Aufarbeitung, entstehen. Als weiteres Nebenprodukt bildet sich die Dikarbonsäure **16b**, die aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in Hexan leicht entfernt werden kann. **16c** und nicht umgesetztes **15** können chromatographisch und **16a**, das in der Polykondensation sehr stören würde, durch zweifaches Umkristallisieren aus Hexan vollständig abgetrennt werden. Die Karbonsäure **16** ist das Schlüssel-molekül zur Darstellung aller für die Sonogashira-Polykondensation eingesetzten AB'-Monomere, die aus **16** durch DCC-Kupplungen mit entsprechenden Alkoholen und Aminen, in guter Ausbeute synthetisiert werden können.

2.1.3 Synthese der Ester-Monomere und Polymerisation

Für den Aufbau von Monomeren, mit einem für die Sonogashira-Polykondensation günstigen AB'-Substitutionsmuster, können die enantiomerenreinen Alkohole **17** und **18** sowie der achirale Tetraethylglykolmonomethylether (Tetraglyme) unter DCC-Aktivierung an die Benzoesäure **16** gekuppelt werden (Abb. 12).^[12]

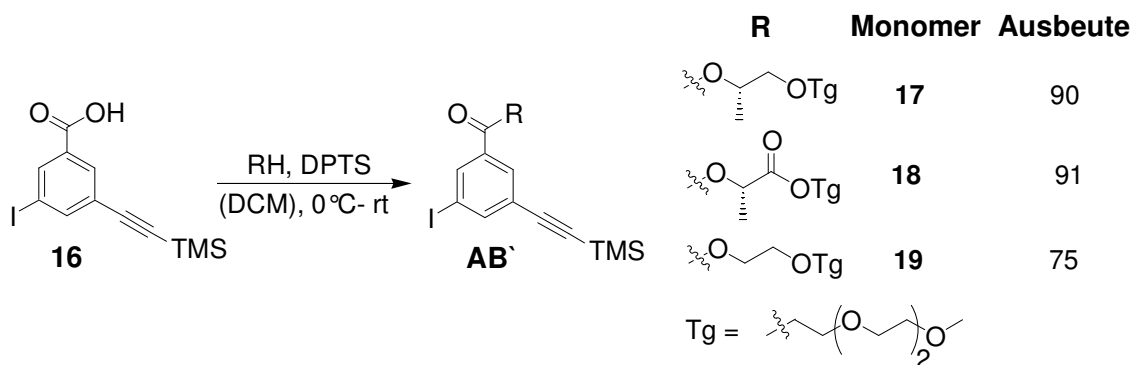


Abb. 12 Reaktionsschema zum Aufbau der Monomere **17**, **18** und **19** mit AB'-Substitutionsmuster (Das A im Kürzel AB' steht für die Halogensubstitution und das B für die Acetyleneinheit. Im Falle der TMS-geschützten Acetyleneinheit verwendet man ein B' als Symbol).

Für die Synthese von Polymeren mit hohem Molekulargewicht eignen sich Monomere mit einem AB'-Substitutionsmuster am Besten, da die dafür notwendige 1:1 Stöchiometrie bereits durch die Monomerarchitektur festgelegt ist. Die Verbindungen **17** und **18**, mit chiraler Esterseitenkette, wurden in der Mikrowelle polymerisiert (Abb. 13).

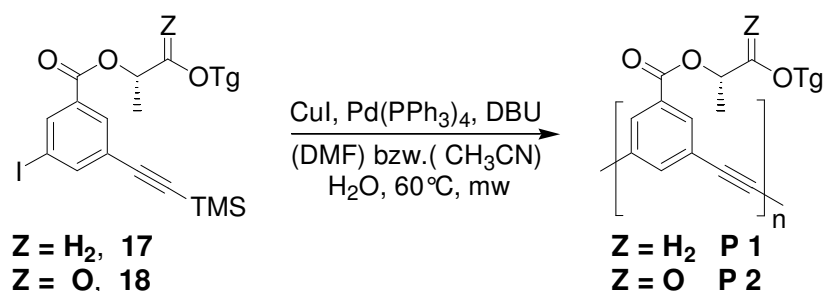


Abb. 13 Sonogashira-Polykondensation homochiraler, polarer AB'-Monomere **17** und **18** unter Verwendung des „in situ Aktivierungsprotokolls“^[13] und Mikrowelleneinstrahlung^[14].

Dafür wurden spezielle Sonogashira-Reaktionsbedingungen^[14] gewählt, durch die Strukturdefektbildung vermieden werden kann. Die Ethyleneneinheiten werden erst während der Polymerisation entschützt, dadurch ist die Konzentration an freien Acetylenen in der Reaktionslösung sehr gering, und die Diinbildung wirksam unterbunden.^[13] Einen Überblick zu ausgewählten Polykondensationsexperimenten gibt Tabelle 2. Von großem Vorteil ist in diesem Zusammenhang der Einsatz der Mikrowelle für die Polykondensation. Durch die kurzen Reaktionszeiten lassen sich, mit relativ wenig Aufwand, viele Parameter wie, z.B., Monomer- und Wasserkonzentration, Lösungsmittel und Reaktionsdauer variieren. Zur Optimierung der Polykondensation wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet. Dabei stand weniger

die Maximierung der Ausbeuten im Vordergrund, sondern eher die Synthese möglichst langer Polymere, mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung und geringem Polydispersitätsindex (PDI). Die Isolierung der Polymere erfolgt durch Fällung der Reaktionslösung in eis-kaltem Diethylether, Filtrieren des in Dichlormethan gelösten Polymerniederschlags über eine kurze Kieselgel-Säule und einer weiteren Fällung in kaltem Diethylether. Das Verfahren ermöglicht die Abtrennung von überschüssigen DBU, Katalysator, Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht und eventuell gebildeten oligomeren Makrocyclen. Die frisch gefällten Polymere sind schmutzig-weiß bis hellbraun gefärbt, dunkeln jedoch bei Luftkontakt schnell nach, wobei die Polymeransätze in DMF intensiver gefärbte, dunkelbraune Polymere ergeben.

Tabelle 2 Ausgewählte Polykondensationsexperimente¹⁾ mit AB'-Monomeren gemäß Abb. 13.

| Nr. | Monomer | 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 | 17 | CH ₃ CN | 0.29 | 10 | 30 | 136000 | 7400 | 18.4 | 21 | 60 |
| 2 | 17 | CH ₃ CN | 0.29 | 15 | 60 | 128500 | 6500 | 19.7 | 17 | 80 |
| 3 | 17 | DMF | 0.30 | 2 | 30 | 14900 | 2000 | 7.8 | 5 | 80 |
| 4 | 17 | DMF | 0.30 | 2 | 60 | 8300 | 4500 | 1.8 | 11 | 80 |
| 5 | 17 | DMF | 0.24 | 2 | 12 | 27700 | 12300 | 2.2 | 35 | 45 |
| 6 | 17 | DMF | 0.04 | 2 | 17 | 55400 | 32300 | 1.7 | 93 | 40 |
| 7 | 18 | DMF | 0.19 | 2 | 10 | 22000 | 10700 | 2.1 | 30 | 46 |
| 8 | 18 | DMF | 0.24 | 2 | 25 | 18900 | 5100 | 2.4 | 14 | 39 |
| 9 | 18 | DMF | 0.14 | 2 | 25 | 26000 | 13900 | 1.85 | 38 | 34 |
| 10 | 18 | CH ₃ CN | 0.66 | 15 | 90 | - | - | - | - | 20 ⁶⁾ |

¹⁾ Reaktionsbedingungen: 1 eq AB'-Monomer, 6 mol% CuI, 6 mol% Pd(PPh₃)₄, 6 eq DBU, 60 °C, 600 W Mikrowelle; 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; ⁶⁾ Das Polymer war nur unvollständig in CH₂Cl₂ löslich.

Monomer **17** wurde sowohl in Acetonitril als auch in Dimethylformamid polymerisiert. Aus Ansatz 1 und 2 folgt, dass sich eine Erhöhung der Wasserkonzentration in Acetonitril und eine Verdoppelung der Reaktionszeit, günstig auf die Ausbeute auswirken. Die ungewöhnlich hohen Werte für M_w und der große Polydispersitätsindex deuten auf Aggregationsphänomene auf der GPC-Säule hin. Die Molmassenbestimmung ist daher nicht sehr aussagekräftig. Für Polykondensationen in DMF wurden geringe Wasserkonzentrationen eingesetzt, was sich

nicht nachteilig auf die Ausbeuten auswirkt (Nr.3/4). Die Verdoppelung der Reaktionszeit brachte in diesen Beispielen zwar keine Verbesserung der Ausbeute, führte aber zu einem etwas höheren M_n -Wert. Diese Polymere besitzen polymodale Verteilungen und sind, auch aufgrund ihrer geringen Kettenlänge, für optische Messungen ungeeignet. Die Verringerung der Monomerenkonzentration in Ansatz 5 und 6 führte überraschend zu längeren Ketten, mit einem für Polykondensationen typischen Polydispersitätsindex. Die kurzen Reaktionszeiten haben jedoch eine geringere Ausbeute zu Folge. Das Polymer aus Ansatz Nr.6 verfügt über die größte Kettenlänge (M_n), bei verhältnismäßig geringem PDI-Wert, kann aber aufgrund seiner polymodalen Molmassenverteilung für spektroskopische Messungen nicht verwendet werden. Ansatz Nr.5 ergab das für optische Charakterisierungen geeignetes Polymer **P1**, mittlerer Länge. Die Polykondensationsansätze von Monomer **18** in Acetonitril führten zu Schwierigkeiten. Die in Diethylether gefällten Polymere lösen sich nicht oder nur zum Teil (Nr.10) in Dichlormethan. In einigen Fällen konnte die Löslichkeit durch Zugabe von Methanol erhöht werden, dadurch wird jedoch die Abtrennung von Katalysator und DBU auf der Kieselgel-Säule hinfällig. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF sind die GPC-Messungen nicht aussagekräftig. Die Umsetzungen in DMF dagegen ergeben gut lösliche Polymere. Ansatz 9 führte zu einem für optische Messungen geeignetem Polymer **P2**, mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung und niedrigem PDI. Die Polymere **P1** (Nr.5) und **P2** (Nr.9) verfügen über eine ähnliche Länge und eignen sich daher gut für Vergleichsmessungen (Abb. 14).

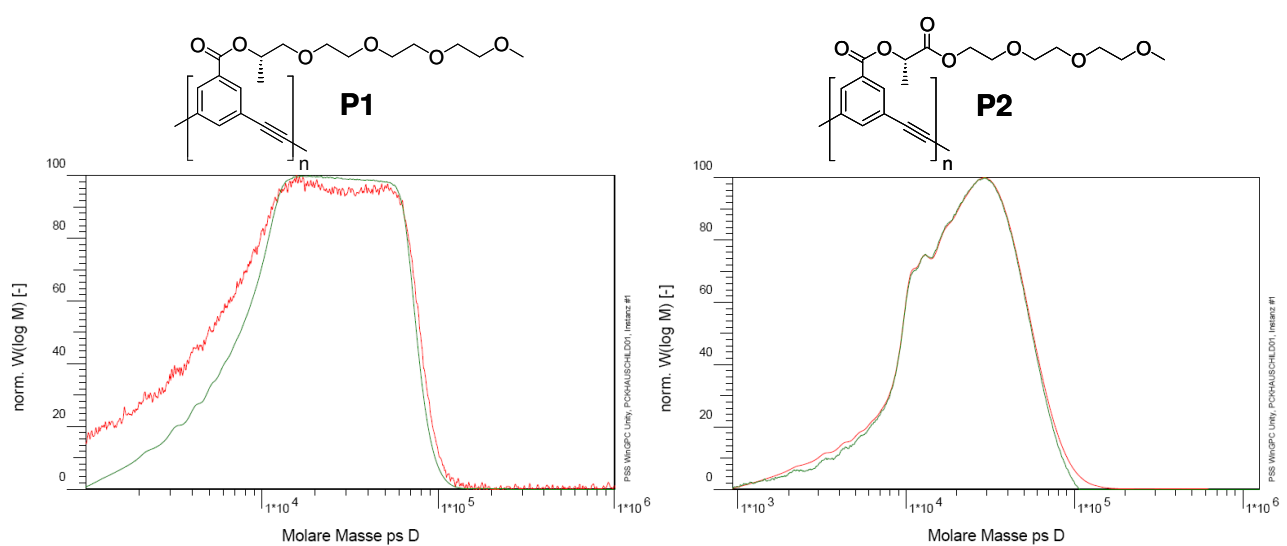


Abb. 14 Monomodale Molekulargewichtsverteilungen (Schulter in **P2**) der für optische Messungen ausgewählten Polymere **P1** (Nr.5) und **P2** (Nr.9) (GPC, THF, 40 °C, UV_{230 nm/280 nm}).

2.2 Polymercharakterisierung

2.2.1 Optische Charakterisierung

Im folgenden Kapitel soll untersucht werden, welche Lösungsmittel die helikale Konformation stabilisieren können und welche als Denaturant wirken. Die Esterpolymere **P1** und **P2** wurden unter Einsatz von UV-, CD- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert (Abb. 15).

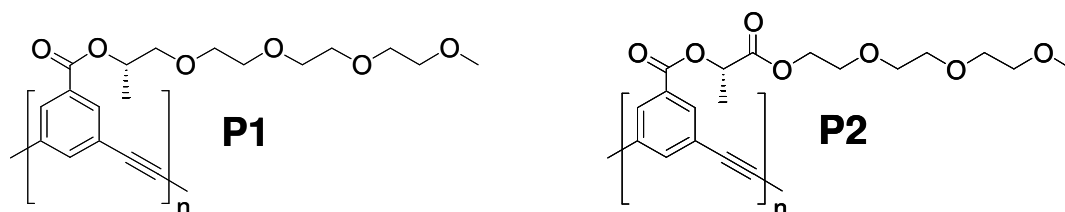


Abb. 15 Für eine optische Charakterisierung ausgewählte Polymere **P1** und **P2** mit polarer, chiraler Tetraglyme-Seitenkette.

2.2.1.1 Absorptionmessungen

Sowohl Polymer **P1** als auch **P2** zeigen in Chloroform und Tetrahydrofuran eine zweite intensive Bande bei 304 nm (**P1**) bzw. 306 nm (**P2**) und weisen den gleichen, typischen Signalverlauf einer ungefalteten Konformation auf (Abb. 16).

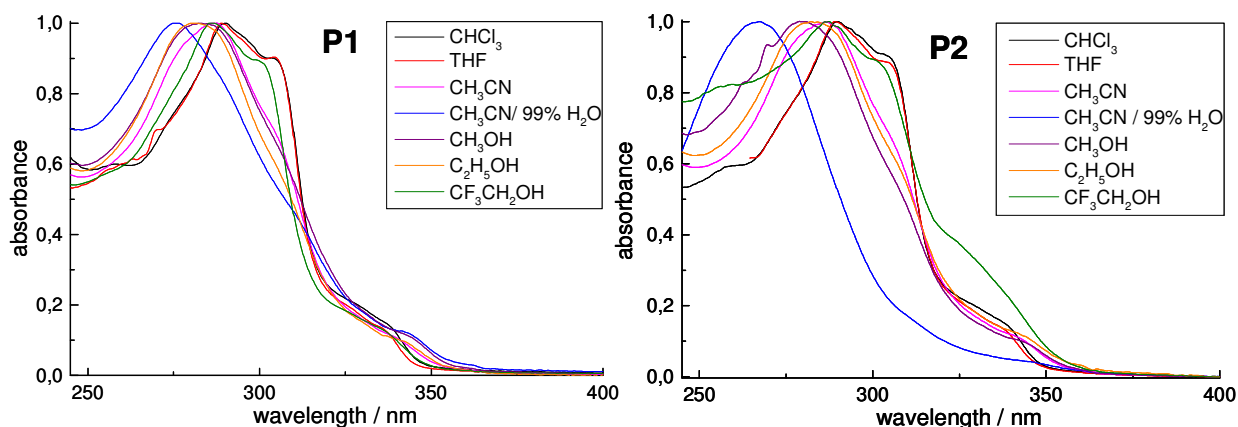


Abb. 16 Absorptionsspektren der Polymere **P1** und **P2** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Absorptionsbande bei 306(304) nm, resultiert aus der transoiden Anordnung der chromophoren Einheiten im aromatischen Rückgrat. In Trifluorethanol zeigt sich ein sehr ähnlicher, leicht verschobener Kurvenverlauf. In polareren Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol oder Acetonitril kann neben den leicht blauverschobenen Absorptionsmaxima keine weitere Bande beobachtet werden. Die Kurvenverläufe sind sich sehr ähnlichen, die Polymere liegen in heli-

kaler Konformation vor. Die Erhöhung der Wasserkonzentration in Acetonitrillösungen bewirkt eine deutliche Blauverschiebung der Absorptionsmaxima - in **P2** stärker ausgeprägt als in **P1** - dadurch verringert sich auch die Bandenintensität bei 306 nm (Abb. 17). Eine Zunahme des Wasseranteils in Acetonitril erhöht die Polarität des Lösungsmittelgemisches, dadurch verstärken sich die solvophoben Wechselwirkungen und es bildet sich eine kompaktere helikale Konformation aus. Die Polymere lösen sich nur sehr langsam in reinem Wasser. Daher wurde in wenig Acetonitril gelöst und dann Wasser zugegeben. In Tabelle 3 sind ausgewählte Ergebnisse der Absorptionsmessungen aufgelistet. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{ru} sind für **P1** in Chloroform etwas größer, in Acetonitril vergleichbar und in Wasser deutlich geringer im Vergleich zu **P2**. Für **P2** zeigt der Koeffizient in Wasser keine Abnahme, im Vergleich zu ϵ_{ru} in Acetonitril, sondern eine leichte Zunahme.

Tabelle 3 Extinktionskoeffizienten und Absorptionsmaxima der Polymere **P1** und **P2** in ausgewählten Lösungsmitteln.

| Polymer | CHCl ₃ | CH ₃ CN | H ₂ O ³⁾ |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | ϵ_{ru} ¹⁾ | ϵ_{ru} ¹⁾ | ϵ_{ru} ¹⁾ |
| | (λ_{max}) ²⁾ | (λ_{max}) ²⁾ | (λ_{max}) ²⁾ |
| P1 | ~ 676 ± 48 (290) | ~ 589 ± 38 (287.5) | ~ 382 ± 25 (275.5) |
| P2 | ~ 754 ± 70 (290) | ~ 577 ± 54 (286.5) | ~ 591 ± 40 (267.5) |

¹⁾ berechnet auf Grundlage der in GPC-Messungen bestimmten Werte für M_n , in [M⁻¹cm⁻¹]; ²⁾ Absorptionsmaximum [nm]; ³⁾ 1% CH₃CN

Die Kurvenverläufe von **P1** und **P2**, zeigen in den meisten Lösungsmitteln, große Ähnlichkeiten. Deutliche Unterschiede treten nur im Lösungsmittelgemisch Acetonitril/ Wasser auf (Abb. 17).

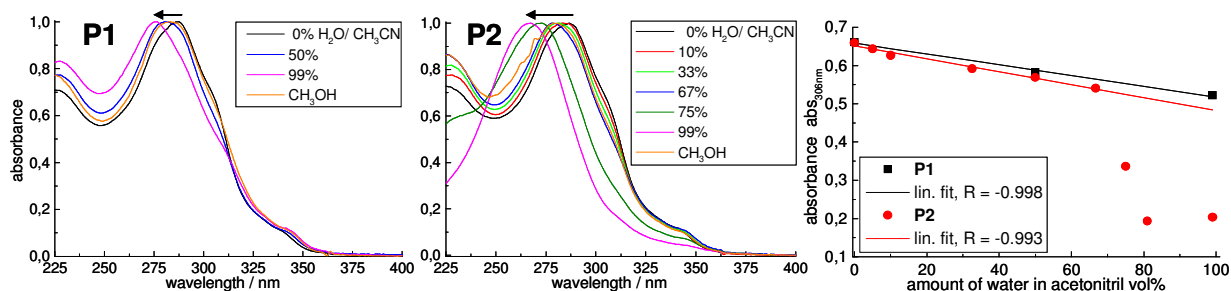


Abb. 17 Absorptionsspektren in Acetonitril/ Wasser und Methanol im Vergleich, **rechts** Absorption $abs_{306\text{ nm}}$ als Funktion der Wasserkonzentration in Acetonitril bei 25 °C.

In beiden Polymeren, konnte ein linearen Zusammenhang zwischen den Wasserkonzentrationen und der Bandenintensität bei 306 nm beobachtet werden, für **P2** allerdings nur für Wasserkonzentrationen <60%. Das Maximum der Absorptionskurve von **P1** verschiebt sich von 287.5 nm in Acetonitril nach 275.5 nm in 99% Wasser. Für **P2** zeigt sich im Fall hoher Wasserkonzentrationen eine Abweichung vom linearen Verhalten. Die Absorptionsmaxima zeigen eine sprunghafte Blauverschiebung auf 267.5 nm (Abb. 17). Die genaue Ursache für dieses Phänomen ist unbekannt. Insgesamt verlagert sich das Absorptionsmaximum um 19 nm, gegenüber Acetonitril und um 22.5 nm bezüglich Chloroform, in Richtung kürzerer Wellenlängen. Interessant ist auch das Auftreten einer neuen Bande bei ~225 nm in beiden Polymeren, die jedoch bei großen Wasserkonzentrationen in **P2** nicht beobachtet werden kann.

2.2.1.2 CD-spektroskopische Messungen

Die Polymer **P1** und **P2** zeigen in weniger polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform und Tetrahydrofuran, keinen Cotton-Effekt, da in diesen Lösungsmitteln keine helikale Struktur vorliegt (Abb. 18).

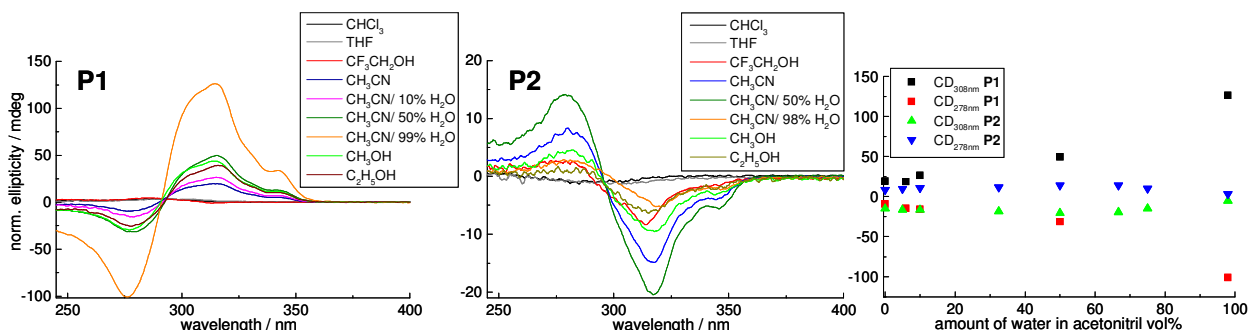


Abb. 18 Ausgewählte CD-Spektren der Polymere **P1** (*P*-Helix) und **P2** (*M*-Helix) in verschiedenen Lösungsmitteln; **rechts** CD-Intensität als Funktion der Wasserkonzentration in Acetonitril bei 25 °C.

In polaren Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol, Acetonitril und Acetonitril/ Wasser, bilden sich helikale Konformationen aus, in denen Chiralität kooperativ von den chiralen Seitenketten auf das achiralen *m*PE-Rückgrat übertragen werden kann. Das resultierende CD-Signal kann dabei in einem Bereich gemessen werden, in dem das aromatische Polymerrückgrat absorbiert (~250-350 nm). Überraschend tritt in **P2** ein zu **P1** inverser Signalverlauf auf (Abb. 18), obwohl die Seitenketten beider Polymere über die gleiche Stereochemie in α -Position verfügen. In der Literatur wird für *Om*PE`s mit chiraler Seitenkette und *S*-konfigurierten Stereozentrum in β -Position, ein Signalverlauf beschrieben, der auf eine *M*-Helix hinweist,^[1]

während in photoschaltbaren OmPE`s, mit α -chiraler Tetraglyme-Seitenkette gleicher Stereochemie, das Auftreten eines *P*-helikalen Signalverlaufs beschrieben wurde.^[15] Die Inversion des CD-Signals, in Abhängigkeit des Abstandes eines chiralen Zentrums vom Polymerückgrat, wurde am Beispiel, sich selbst organisierender, chiraler Oligothiophene näher untersucht.^[3] Mit zunehmender Distanz des chiralen Zentrums verringert sich die CD-Intensität, gleichzeitig tritt der so genannte „Odd-even“-Effekt auf. Die Verlagerung der Methylgruppe, Schritt für Schritt nach außen, äußert sich in alternierenden CD-Signalen. Die Umkehr des Helix-Drehsinns durch eine geringfügige Veränderung der Seitenkette stellt ein neues, bisher unbekanntes Phänomen dar. Die Signalintensitäten sind in den meisten polaren Lösungsmitteln relativ gering. Demnach ist der durch die chiralen Seitengruppen induzierte energetische Unterschied, der diastereomeren Helices, nicht sehr ausgeprägt. Die Zugabe von Wasser zu Acetonitril verstärkt die solvophoben Kräfte und führt zu intensiveren CD-Signalen.^[16] Für Polymer **P1** kann dabei eine intensive Signalzunahme, mit maximaler Intensität bei einer Wasserkonzentration von 99% beobachtet werden. Die CD-Graphen für Wasserkonzentrationen bis 50% schneiden sich in einem gemeinsamen Punkt, ein Zeichen dafür, dass sich die Konformation nicht ändert und die zunehmenden CD-Intensitäten nicht auf Aggregation beruhen. Das intensive Signal in 1% CH₃CN / 99% Wasser zeigt dagegen einen leicht verschobenen Kurvenverlauf und könnte auch auf einer verstärkten Tendenz zur Aggregation beruhen. In Polymer **P2** ist die Intensitätszunahme kaum ausgeprägt, das maximale Signal kann für eine 1:1 Wasser/ Acetonitrilmischung beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung der Wasserkonzentration verringert die Signalintensität wieder. Interessant ist auch das Auftreten eines CD-Signals in Trifluorethanol für **P2**, im Gegensatz zu **P1**, obwohl sich im Absorptionsspektrum kein Hinweis auf eine helikale Konformation zeigt (Abb. 18).

2.2.1.3 Fluoreszenz-spektroskopische Messungen

Beide Polymere zeigen in polaren Lösungsmitteln eine breite Emissionskurve mit einem Maximum bei ~420 nm. Das Emissionsbandenverhältnis ($I_{346\text{ nm}}/I_{420\text{ nm}}$) ist klein, typisch für eine gefaltete, helikale Konformation (Abb. 19). Die einander überlagernden, chromophoren aromatischen Einheiten zeigen eine excimeren-ähnliche Emission. In weniger polaren Lösungsmitteln kann dagegen direkte Emission beobachtet werden, die Bande bei 345 nm ist dadurch intensiver, entsprechend größer ist auch das Emissionsbandenverhältnis. Dieser Effekt ist in Chloroform für **P1** stärker ausgeprägt, als in **P2**.

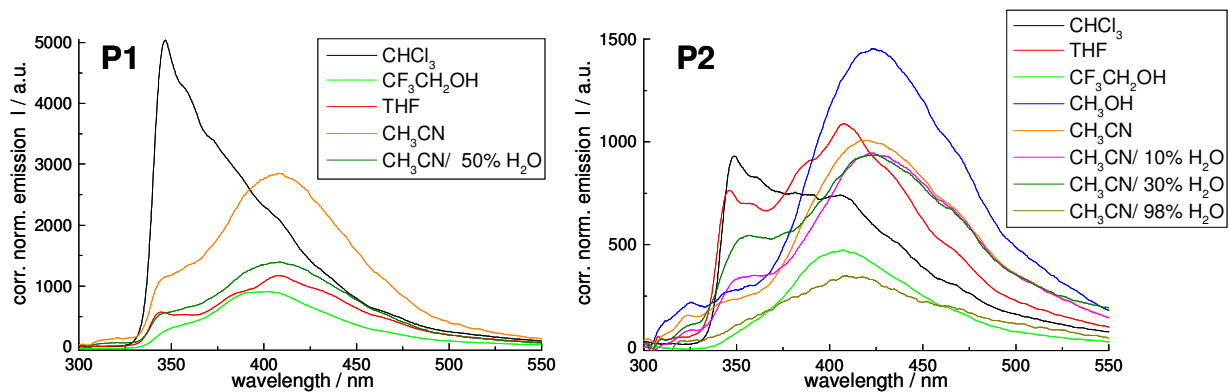


Abb. 19 Emissionsspektren der Polymere **P1** und **P2** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Eine zunehmende Wasserkonzentration in Acetonitril führt in beiden Polymeren zur Abnahme der Fluoreszenzintensitäten. Der Kurvenverlauf in Trifluorethanol zeigt große Ähnlichkeit mit denen in anderen polaren Lösungsmitteln, das spricht zwar für eine helikale Konformation, konnte aber durch UV-Messungen nicht bestätigt werden. Polymer **P2** weist in allen gemessenen Lösungsmitteln geringere Intensitäten auf als **P1**.

2.2.2 Spektroskopische Untersuchungen zum Helix-Knäuel-Übergang

Der Übergang zwischen zufälliger, geknäuelter und helikaler, geordneter Konformation in Lösung kann mit verschiedenen spektroskopischen Techniken verfolgt werden. Der Helix-Knäuel-Übergang wurde an den Polymeren **P1** und **P2** unter Verwendung der Kernresonanz-, Absorptions-, CD- und Fluoreszenzspektroskopie näher untersucht. Durch den Einsatz von Titrationsexperimenten konnten auch Informationen über den energetischen Hintergrund des Faltungereignisses in Erfahrung gebracht werden.

2.2.2.1 Denaturierungsexperimente im Protonenspektrum

Der Übergang zwischen der kompakten, helikalen Struktur zur ausgedehnten geknäuelten Konformation kann gut im Protonenspektrum verfolgt werden. In einer helikalen Konformation sind die Wasserstoffatome stark abgeschirmt, daher kommt es zur Signalverbreiterung und zur Abnahme der Signalintensität. Im gefalteten Zustand, in reinem CD_3CN , sind nur noch sehr breite Signale, verminderter Intensität, sowohl im Aromaten-, als auch im aliphatischen Bereich, beider Polymere auszumachen (Abb. 20).

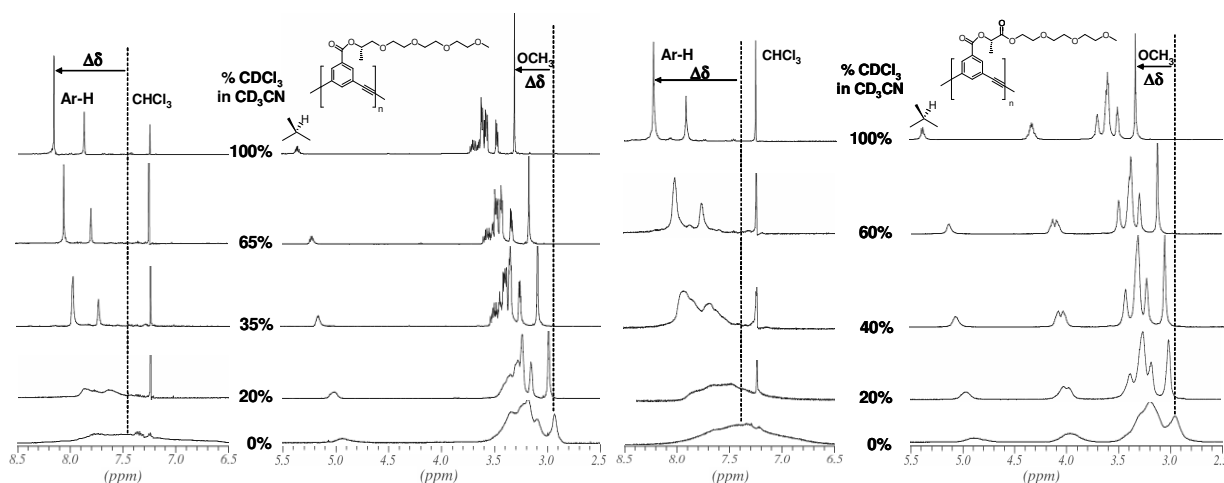


Abb. 20 Denaturierungsexperiment mit CDCl_3 in CD_3CN , ^1H NMR bei 298 K, **links P1** Aromaten- und Glyme-region von Polymer **P1**, **rechts** Aromaten- und Glyme-region von Polymer **P2**.

Eine ansteigende Chloroformkonzentration verursacht schmalere NMR-Signale wachsender Intensität, die Polymere entfalten sich. Im Fall von **P1** können schon bei einem geringen Chloroformanteil von ~35% scharfe Signale gemessen werden, für **P2** erst ab etwa 60%. Demnach ist die helikale Konformation von **P2** stabiler als die von **P1**. Die von Moore für *OmPE`s* beschriebene Hochfeldverschiebung der NMR-Signale, bei einsetzender Faltung in eine helikale Konformation^[17], die aus der Stapelung der aromatischen Einheiten resultiert, kann für beide Polymere beobachtet werden und beträgt im Aromatenbereich ~0.5 ppm für **P1** und ~0.8 ppm für **P2**.

2.2.2.2 Denaturierungsexperimente im Absorptionsspektrum

Der Übergang von einer geordneten, helikalen Konformation zu einer zufälligen, ausgedehnten, kann sehr gut im Absorptionsspektrum verfolgt werden. Im entfalteten Zustand treten im UV/vis-Spektrum zwei Maxima auf, da die isolierten Einheiten des Phenylenethinyl-Chromophors, in der bevorzugt transoiden Anordnung, ein anderes Absorptionsverhalten zeigen, als im Falle der helikalen Konformation, die sich aus cisoid angeordneten Einheiten zusammensetzt. Die zweite Bande ist nur noch schwach ausgeprägt, die Absorptionskurve leicht verbreitert und häufig kann eine Blauverschiebung des Maximums beobachtet werden. In einem Titrationsexperiment, der schrittweisen Denaturierung der helikalen Konformation, bildet sich allmählich die zweite Bande aus, dabei kann das Absorptionsbandenverhältnis als Maß für die Entfaltung angesehen werden. Die Denaturierung von **P1** und **P2** kann durch eine zunehmende Chloroformkonzentration in Acetonitril bewirkt werden (Abb. 21).

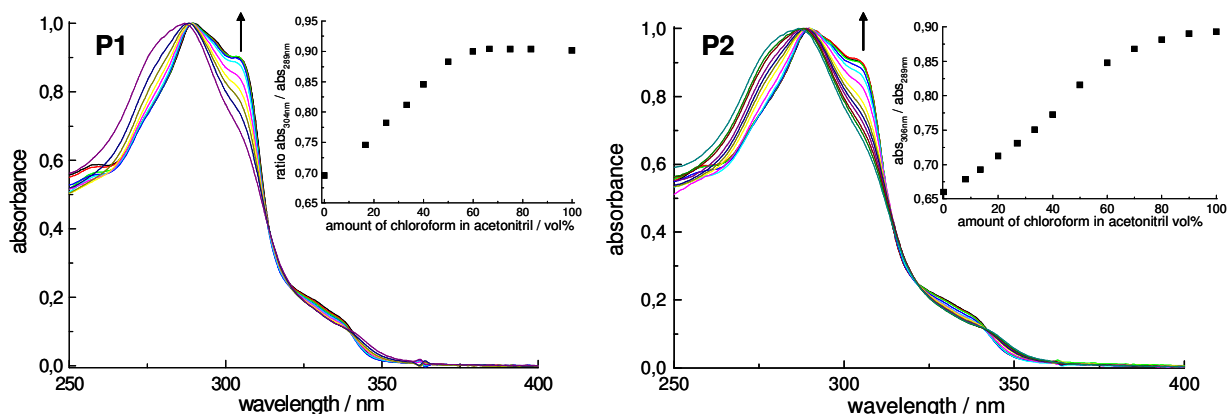


Abb. 21 links Absorptionsspektren von Polymer **P1** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration, **kleines Fenster** Absorptionsbandenverhältnis ($\text{abs}_{304 \text{ nm}}/\text{abs}_{287 \text{ nm}}$) als Funktion der CHCl_3 -Konzentration in CH_3CN bei 25°C ; **rechts** Absorptionsspektren von Polymer **P2** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration, **kleines Fenster** Absorptionsbandenverhältnis ($\text{abs}_{306 \text{ nm}}/\text{abs}_{287 \text{ nm}}$) 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.

In beiden Fällen intensiviert sich die Bande bei 304 nm (**P1**) bzw. 306 nm (**P2**) und es tritt eine leichte Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von $\sim 287 \text{ nm}$ nach 290 nm auf. Wird das Bandenverhältnis ($\text{abs}_{304(306) \text{ nm}}/\text{abs}_{287 \text{ nm}}$) als Funktion der Chloroformkonzentration in Acetonitril aufgetragen, erhält man sowohl für **P1** als auch **P2** eine sigmoidale Titrationskurve (Abb. 21, kleines Fenster). Der sigmoidale Charakter der Titrationskurven, mit scharfem Übergang, spricht dabei für einen kooperativen Faltungsprozess. Der linke, untere Teil der Kurve, der Bereich geringer Absorptionsverhältnisse, repräsentiert den pre-Übergangsbereich, die Mehrzahl der Moleküle liegt noch in helikaler Konformation vor. Im rechten Teil der Kurve setzt sich das Lösungsmittelgemisch im Wesentlichen aus denaturierenden Lösungsmittel, aus Chloroform, zusammen, daher liegen die meisten Polymere in einer zufälligen, geknäuelten Konformation vor, die sich durch einen hohen Wert des Bandenverhältnisses auszeichnet. Die Polymere zeigen große Ähnlichkeiten in der Entwicklung des Kurvenverlaufs während der Titration. Der entfaltete Zustand wird für **P1** bei einer Chloroformkonzentration von $\sim 60\%$, für **P2** bei etwa 80% in Acetonitril erreicht. Demnach ist die helikale Konformation von **P2** stabiler.

2.2.2.3 Denaturierungsexperimente im CD-Spektrum

Die Denaturierung einer helikalen Konformation kann im CD-Spektrum nur indirekt verfolgt werden, im Falle chiraler Systeme. Die beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden M

und *P* Helices stellen dann Diastereomere unterschiedlicher Energie dar, von denen die energieärmere Helix im Gleichgewicht eine größere Gewichtung hat. Je deutlicher die energetische Diskriminierung zwischen beiden Zuständen ausgeprägt ist, desto intensiver ist das CD-Signal. Der Cotton-Effekt kann nur dann auftreten, wenn die chiralen Seitenketten kooperativ Wechselwirken können, bzw. Chiralitätstransfer möglich ist. Die Grundlage dafür ist eine klar definierte Sekundärstruktur. Während der Entfaltung führt der Verlust an struktureller Ordnung zur Intensitätsabnahme des CD-Signals. **P1** und **P2** zeigen in der gefalteten Konformation, in Acetonitril, CD-Signale relativ geringer Intensität, in einer für PmPE-Helices charakteristischen Form, jedoch entgegengesetzter Händigkeit (Abb. 22) wie auch in Messungen mit anderen Lösungsmitteln beobachtet werden konnte (Abb. 18).

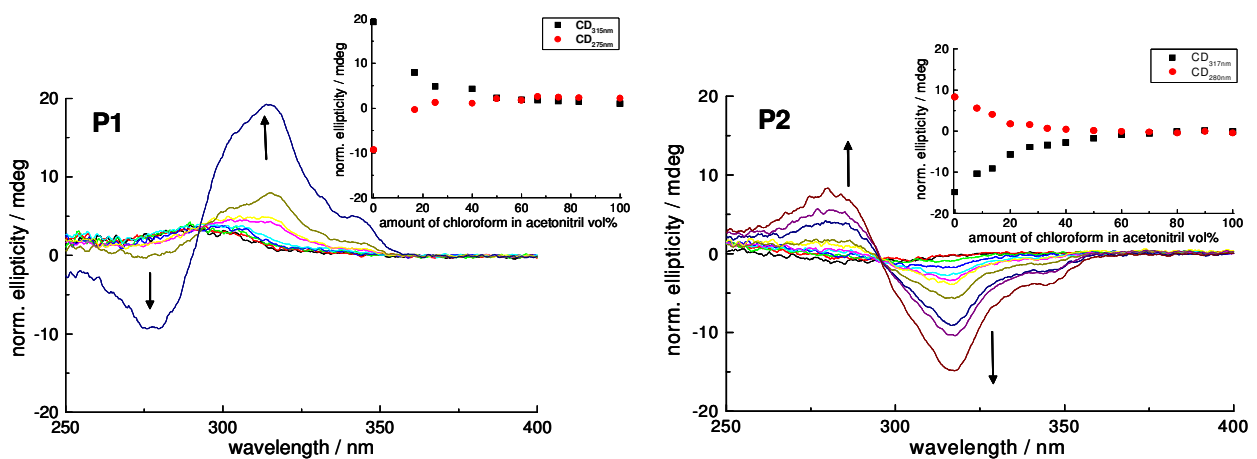


Abb. 22 links CD-Spektren von Polymer **P1** in CHCl_3 mit wachsender CH_3CN -Konzentration, **kleines Fenster** CD-Intensität als Funktion der CHCl_3 -Konzentration bei 25 °C (● $\text{CD}_{276 \text{ nm}}$, ■ $\text{CD}_{316 \text{ nm}}$); **rechts** CD-Spektren von Polymer **P2** in CHCl_3 mit wachsender CH_3CN -Konzentration, **kleines Fenster** CD-Intensität als Funktion der CHCl_3 -Konzentration bei 25 °C (■ $\text{CD}_{317 \text{ nm}}$, ● $\text{CD}_{280 \text{ nm}}$); Die Spektren wurden im ungefähr gleichen Konzentrationsbereich gemessen und über die maximale Absorption normiert.

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

2.2.2.4 Denaturierungsexperimente im Fluoreszenzspektrum

Für das Fluoreszenzspektrum einer gefalteten Konformation sind breite Emissionskurven geringer Intensität mit einem Maximum im Bereich 405-425 nm charakteristisch. Die einander

überlagernden, chromophoren aromatischen Einheiten führen zu excimeren-ähnlicher Emission, geringer Intensität. In der ungefalteten Konformation kann dagegen direkte Emission gemessen werden, mit einem Maximum bei ungefähr 346 nm und deutlich größerer Intensität. Das Maximum der Emissionskurve in Acetonitril, in gefalteter Konformation liegt für **P1** bei 409 nm, für **P2** dagegen bei 420 nm. Bei beiden Polymeren bewirkt die Addition von Chloroform zu Acetonitril einen intensiven Anstieg der Bande bei 346 nm (**P1**) bzw. 349 nm (**P2**) (Abb. 23).

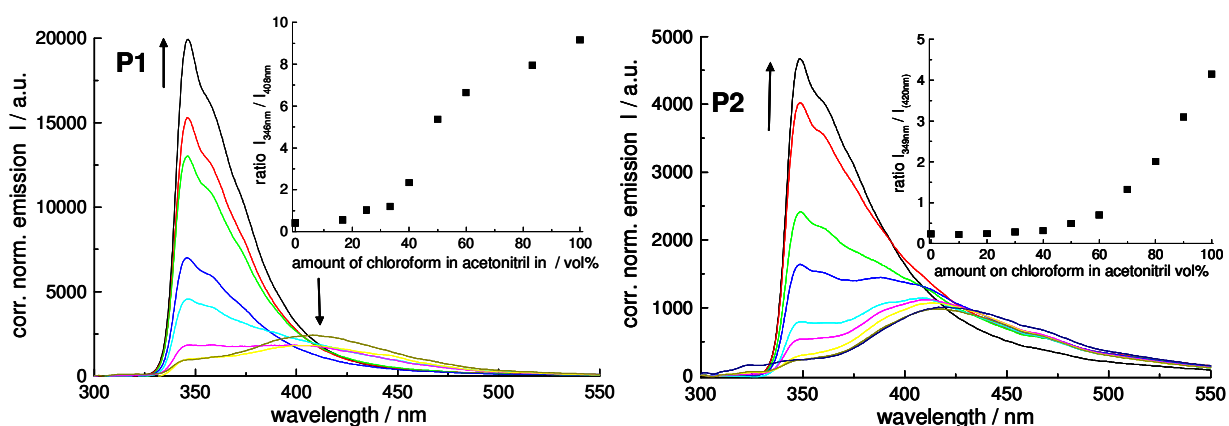


Abb. 23 links Fluoreszenzspektren von Polymer **P1** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration, **kleines Fenster** Emissionsbandenverhältnis ($I_{346\text{ nm}}/I_{408\text{ nm}}$) als Funktion der CHCl_3 -Konzentration in CH_3CN bei 25 °C; **rechts** Fluoreszenzspektren von Polymer **P2** in CH_3CN mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration, **kleines Fenster** Emissionsbandenverhältnis ($I_{349\text{ nm}}/I_{420\text{ nm}}$) als Funktion der CHCl_3 -Konzentration bei 25 °C; Die Spektren wurden im ungefähr gleichen Konzentrationsbereich gemessen und über die maximale Absorption normiert, **P1** wurde mit höherer Empfindlichkeit gemessen.

Die Auftragung des Emissionsbandenverhältnisses ($I_{346\text{ nm}}/I_{409\text{ nm}}$), als Funktion der Chloroformkonzentration in Acetonitril, führt für **P1** zu einer sigmoidalen Titrationskurve. In **P2** ($I_{349\text{ nm}}/I_{420\text{ nm}}$) ist dieser Kurvenverlauf dagegen nur angedeutet. Die Entfaltung setzt spät ein, für Chloroformkonzentration $> 40\%$ und der Endpunkt ist nicht klar definiert. **P2** zeigt im Vergleich zu **P1** eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen der Lösungsmittelzusammensetzung.

2.2.2.5 Titrationsvergleich der Polymere **P1** und **P2**

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.^[17, 18] Am Schwerpunkt der regressierten, sigmoidalen Kurve ($[\text{CHCl}_3]_{1/2}$), sind die vollständig

entfaltete- und die helikale Konformation im Gleichgewicht zu gleichen Anteilen vorhanden. Die Lage des Kurvenschwerpunktes ist ein Maß für die Stabilität der helikalen Konformation. Je später der Übergang erfolgt, d.h., je mehr Detergenz zur Entfaltung eingesetzt werden muss, desto stabiler ist die helikale Struktur. Aus den Datenpunkten der Übergangsregion kann die Helix-Stabilisierungsenergie $\Delta G(\text{CH}_3\text{CN})$, unter Verwendung der Geradengleichung $\Delta G = \Delta G(\text{CH}_3\text{CN}) - m[\text{CHCl}_3]$, extrapoliert werden.^[18] $\Delta G(\text{CH}_3\text{CN})$ ist die Freie Energie, die notwendig ist, um die gefaltete Konformation im reinen Lösungsmittel vollständig zu entfalten. Der Anstieg m der Geradengleichung ist ein Maß für die Empfindlichkeit im Übergangsbereich. Je größer m ist, desto weniger Denaturant ist bis zur vollständigen Entfaltung notwendig, desto steiler verläuft der Übergang. Die optischen Messdaten der CD-, Absorptions- und Fluoreszenztitration der Polymere **P1** und **P2** (Abb. 24/25) dienen als Grundlage zur Berechnung der für den Entfaltungsvorgang charakteristischen Parameter (Tabelle 4).

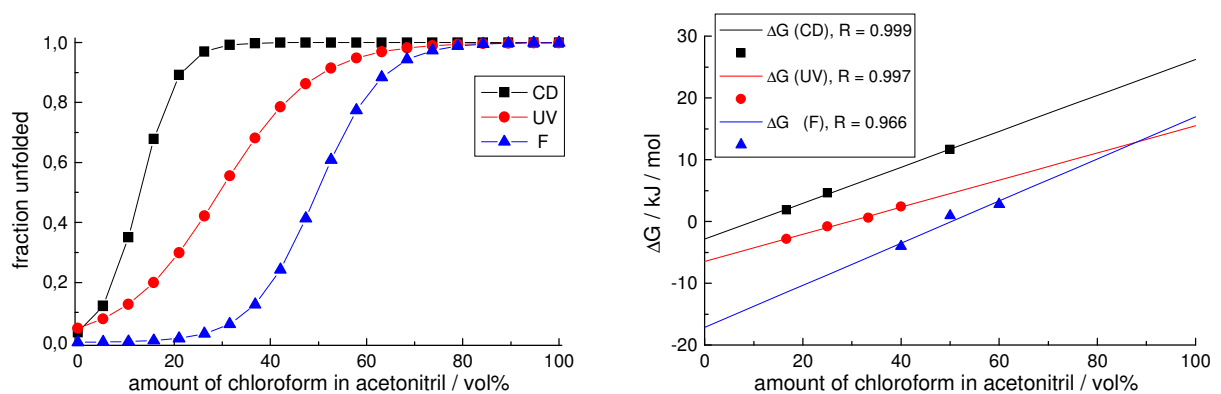


Abb. 24 links Gegenüberstellung sigmoidal regressierter Titrationskurven von **P1** (CD ■, UV ●, Fluoreszenz ▲); **rechts** Bestimmung der Helix-Stabilisierungsenergie $\Delta G(\text{CH}_3\text{CN})$ durch lineare Regression der Datenpunkte aus der Übergangsregion der Titrationskurven.

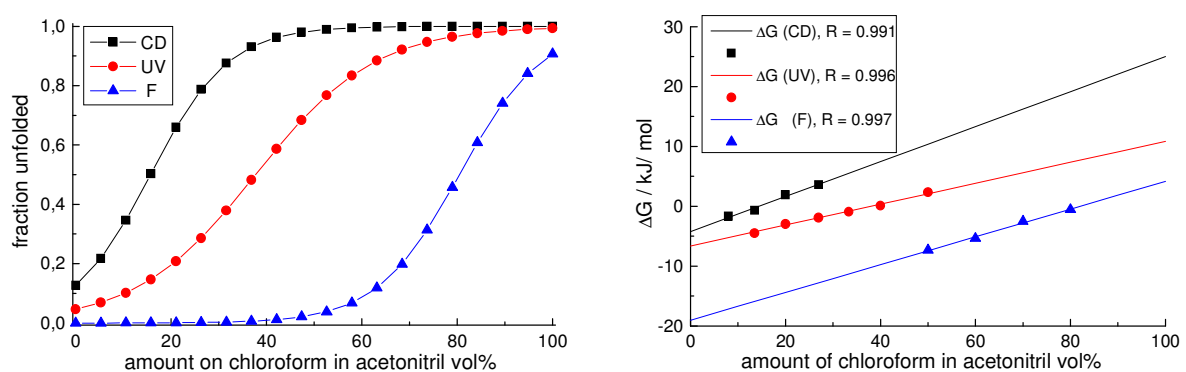


Abb. 25 links Gegenüberstellung sigmoidal regressierter Titrationskurven von **P2** (CD ■, UV ●, Fluoreszenz ▲); **rechts** Bestimmung der Helix-Stabilisierungsenergie $\Delta G(\text{CH}_3\text{CN})$ durch lineare Regression der Datenpunkte aus der Übergangsregion der Titrationskurven.

Im CD-Titrationsexperiment kann die Entfaltung beider Polymere bereits für geringe Chloroformkonzentrationen in Acetonitril beobachtet werden (Abb. 24/25, links). Die Schwerpunkte der regressierten Titrationskurven liegen für **P1** bei einer Chloroformkonzentration von 13%, für **P2** bei 16%. Der Helix-Knäuel-Übergang erfolgt im UV-Spektrum bei höheren Chloroformkonzentrationen (29% **P1**, 38% **P2**), und die Titrationskurven zeigen einen sehr ähnlichen Signalverlauf. Wird die Denaturierung der helikalen Konformation im Fluoreszenzspektrum verfolgt, ergibt sich ein anderes Bild. Der Übergang erfolgt erst bei deutlich höheren Chloroformanteilen, die Schwerpunkte der Fluoreszenztitrationskurven liegen bei 50% für **P1** und 80% für **P2**, in einem Bereich, in dem die beiden anderen spektroskopischen Messverfahren schon einen vollständig entfalteten Zustand zeigen. Möglicherweise reicht die Auflösung im Fluoreszenzspektrum nicht aus, um zwischen teilgefalteten und vollständig gefalteten Konformationen zu unterscheiden. Es können teilweise gefaltete Konformationen existieren, in denen zwei oder mehrere Einheiten übereinander liegen, dann würde bereits excimeren-ähnliche Emission auftreten. Denkbar wäre auch intramolekularer Resonanztransfer vom entfalteten Polymerteil zum Excimeren, wobei die Bande bei 345 nm effektiv gedämpft werden würde.^[18] Das Spektrum zeigt dann excimeren-artige Emission, obwohl bereits Teile der Helix entfaltet sind. Die Berechnungen von $\Delta G(\text{CH}_3\text{CN})$ führen dadurch auch zu einer Überhöhung der kalkulierten Helixstabilität.

Tabelle 4 Gemäß dem „Zwei-Zustandmodell“^[18] kalkulierte Titrationsdaten der CD-, UV- und Fluoreszenzmessungen der Polymere **P1** und **P2**.

| | CD | | UV | | F | | Lit. ¹⁾ | |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------|
| | P1 | P2 | P1 | P2 | P1 | P2 | UV | F |
| $[\text{CHCl}_3]_{1/2}$ (Vol% CHCl_3) | 13 | 16 | 29 | 38 | 50 | 80 | 65 | 72 |
| $\Delta G(\text{CH}_3\text{CN})$ (kJ/ mol) | -2.8 ± 0.3 | -4.2 ± 0.5 | -6.5 ± 0.4 | -6.6 ± 0.4 | -17.2 ± 0.5 | -19.0 ± 0.9 | -27.2 | -29.7 |
| m (kJ/ mol) | 0.29 | 0.29 | 0.22 | 0.17 | 0.34 | 0.23 | 0.42 | 0.41 |

¹⁾ für ein Octadecameres *mPE* mit achiraler Triglymekette^[18]

Die jeweils für **P1** und **P2** bestimmten Stabilisierungsenergien zum Helix-Knäuel-Übergang liegen, mit der gleichen Messmethode bestimmt, im gleichen Größenbereich. Tendenziell scheint die helikale Konformation von **P2** etwas stabiler zu sein. Die Titrationskurven von **P2** sind gegenüber denen von **P1** leicht nach rechts, zu größeren Chloroformkonzentrationen hin verschoben und die Helix-Stabilisierungsenergien $\Delta G(\text{CH}_3\text{CN})$ sind etwas höher. In der Literatur ist für octadecamere *mPE*s eine Stabilisierungsenergie von -7.1 ± 0.3 kcal/ mol (29.7 ± 1.3 kJ/mol) im Fall der Fluoreszenztitration und -6.5 ± 0.2 kcal/mol (27.2 ± 0.8 kJ/mol)

für die Titration im Absorptionsspektrum beschrieben worden.^[17] Jede weitere zugefügte Einheit stabilisiert die Helix mit 0.7 kcal/mol (2.8 kJ/mol).^[18] Für längere Oligomere konnte außerdem ein steilerer Titrationsübergang beobachtet werden.

Aus dem mittels GPC-Messung bestimmten Molekulargewicht M_n (Tabelle 2) folgt, dass Polymer **P1** aus etwa 35 Phenylenethinylen-Einheiten besteht. Aus Gleichung^[18] (1) kann die erwartete Stabilisierungsenergie, basierend auf Daten der Fluoreszenztitration, abgeschätzt werden und ergibt für $\Delta G(\text{CH}_3\text{CN})$ -18.7 kcal/mol (-78.3 kJ/mol).

$$(1) \Delta G(\text{CH}_3\text{CN}) = 5.1 - 0.68 n \text{ [kcal/mol]}, (n = 35)$$

Die mit unterschiedlichen Titrationsverfahren bestimmten Stabilisierungsenergien für **P1** sind jedoch deutlich kleiner als die aus Gleichung (1) kalkulierten. Aus der größeren Kettenlänge sollten auch schärfere Titrationsübergängen resultieren, dieser Effekt konnte jedoch für Polymer **P1**, nicht beobachtet werden (Tabelle 4). Überraschend ist auch der verhältnismäßig geringe, zur Entfaltung von **P1** benötigte Chloroformanteil, nur etwa die Hälfte dessen, was im Falle der octadecameren *mPE`s*^[18] beobachtet wurde (UV-Titration). Das mittels GPC bestimmte Molekulargewicht von **P1** ist zwar relativ ungenau, aber auch andere Messungen deuten auf ein Molekulargewicht hin, das eine größere Länge im Vergleich zu den octadecameren *mPE*, belegt. So können, z.B., im Protonenspektrum keine Endgruppensignale beobachtet werden. Für die großen Abweichungen von denen in der Literatur beschriebenen Helix-Stabilisierungsenergien könnten verschiedene Gründe eine Rolle spielen:

- Das Polymer **P1** ist, im Gegensatz zum octadecameren Oligomer,^[18] polydispers und daher für einen direkten Vergleich nicht gut geeignet.
- Die Tetraglyme-Seitenketten sind länger als die im Literaturbeispiel verwendeten Triglymeketten und die Systeme, aufgrund eventuell unterschiedlicher solvophoben Eigenschaften, nicht vergleichbar.
- Die Seitenketten von **P1** sind auch chiral, verfügen jedoch über eine Methylgruppe in α -Stellung, die sich destabilisierend auf die helikale Konformation auswirken könnte. In α -Position kommt die Methylgruppe den aromatischen Einheiten recht nahe, daher könnte sterische Abstoßung die helikale Struktur aufweiten und dadurch die Effizienz der stabilisierenden π,π -Wechselwirkung zwischen den Aromaten vermindern. Für chirale Seitenketten, mit der Methylgruppe in β -Position, konnte jedoch kein Einfluss auf das Faltungsverhalten und die Stabilität in *OmPE`s* beobachtet werden.^[1]

- Der für OmPE`s beobachtete lineare Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Helixstabilisierungsenergie^[18] könnte für größere Kettenlängen an Gültigkeit verlieren. Ab einer bestimmten Polymerlänge würden, als Folge zunehmender Stabilisierung, solvophobe Effekte keinen großen Einfluss mehr auf die in Lösung eingenommene Struktur ausüben, die Helix entfaltet nicht mehr.

Schlussendlich konnte keine abschließende Erklärung für das beobachtete Verhalten von Polymer **P1** gefunden werden.

2.2.3 Temperaturabhängigkeit des Cotton-Effektes

2.2.3.1 Temperaturverhalten von Polymer **P1**

Wie UV- und Fluoreszenzspektroskopie zeigen, liegt Polymer **P1** in Acetonitril in einer geordneten, helikalen Konformation vor, dadurch tritt, aufgrund der kooperativen Wechselwirkungen der chiralen Seitengruppen, ein Cotton-Effekt auf. Der Chiralitätstransfer auf das achirale Polymerrückgrat ist stark temperaturabhängig. Bei höheren Temperaturen steht dem System mehr Energie zur Verfügung, dadurch sind die Seitenketten flexibler und können sich nicht mehr gut arrangieren. Aus dem Verlust an struktureller Ordnung resultiert die beobachtete Intensitätsabnahme des CD-Signals. Für Polymer **P1** wurde die Abhängigkeit der CD-Intensität von der Temperatur gemessen (Abb. 26).

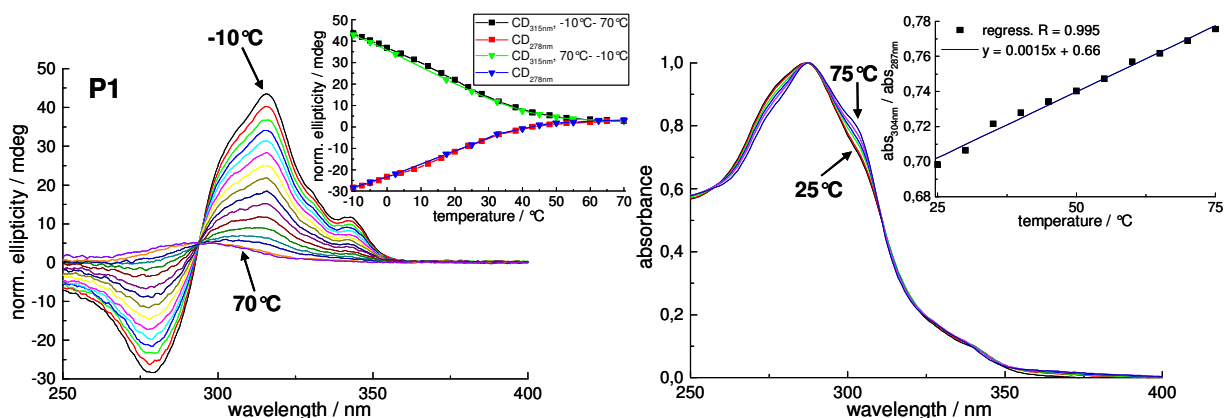


Abb. 26 links CD-Spektren von **P1** in Acetonitril, im Temperaturbereich von -10 °C bis 70 °C, OD normiert, zeitlicher Abstand zwischen den Messungen ~3 Minuten; **kleines Fenster** Signalintensität in Abhängigkeit der Temperatur: Erwärmung von -10 °C bis 70 °C und Abkühlung 70 °C bis -10 °C (Hysterese-Experiment); **rechts** Temperaturabhängigkeit der Absorption; **kleines Fenster** Absorptionsbandenverhältnis ($\text{abs}_{304 \text{ nm}} / \text{abs}_{287 \text{ nm}}$) in Abhängigkeit der Temperatur.

Dafür wurde eine Lösung von **P1** in Acetonitril auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und schrittweise erwärmt. Das CD-Signal zeigt bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ maximale Intensität, eine Temperaturerhöhung führt zur Signalverringerng. Von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ deutet sich ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und CD-Signal an, für höhere Temperaturen flacht die Kurve dagegen ab. Oberhalb von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ tritt kein Cotton-Effekt mehr auf. Alle Kurven schneiden sich in einem gemeinsamen, isodichroischen Punkt bei 294 nm , demnach tritt nur eine helikale Konformation auf. In einer Umkehrung des zuvor beschriebenen Experimentes wurde die zuvor auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmte Acetonitrillösung von **P1** schrittweise abgekühlt. Die Signalintensität nimmt wieder zu, der resultierende Graph zeigt einen, im Vergleich zum ersten Experiment, fast identischen Verlauf (Abb. 26). Im Absorptionsspektrum bewirkt eine Erwärmung auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur eine geringe Destabilisierung der helikalen Konformation (Abb. 26 rechts). Die Bande bei 306 nm nimmt nur leicht zu, dabei ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Bandenverhältnis und Temperatur. Der thermische Einfluss auf den Cotton-Effekt beruht demnach nicht auf der Entfaltung des Polymerrückgrates.

2.2.3.2 Temperaturverhalten von Polymer P 2

Für Polymer **P2** wurde die Abhängigkeit der CD-Intensität von der Temperatur, in Acetonitril bestimmt (Abb. 28).

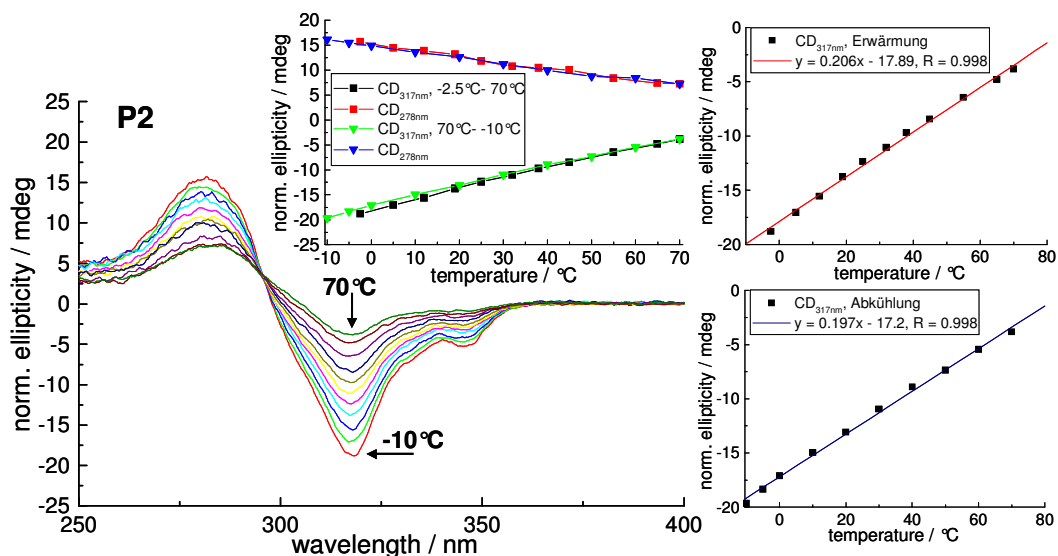


Abb. 28 links CD-Spektren von **P2** in Acetonitril, im Temperaturbereich von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, OD normiert, zeitlicher Abstand zwischen den Messungen ~ 3 Minuten; **kleines Fenster** Signalintensität in Abhängigkeit der Temperatur: Erwärmung von $-2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Abkühlung von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Hysteresis-Experiment); **rechts** linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und CD-Intensität ($\text{CD}_{317\text{ nm}}$) für Erwärmung (oben) und Abkühlung (unten).

Dafür wurde die Lösung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und schrittweise erwärmt. Das CD-Signal zeigt bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ maximale Intensität, eine Temperaturerhöhung führt zur Signalverringerng. Dabei besteht für den gesamten Temperaturbereich ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und den gemessenen CD-Intensitäten (Abb. 28, rechts oben). Alle CD-Kurven schneiden sich in einem gemeinsamen, isodichroischen Punkt bei 295.5 nm , demnach liegt nur eine helikale Konformation vor. In einer Umkehrung des zuvor beschriebenen Experimentes wird die auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmte Acetonitrillösung von **P2** schrittweise abgekühlt. Die Signalintensität nimmt linear zu, der resultierende Graph zeigt einen, im Vergleich zum ersten Experiment, fast identischen Verlauf (Abb. 28, rechts unten). Im Unterschied zu **P1** bleibt selbst bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein schwaches CD-Signal bestehen.

2.2.4 Zeitabhängigkeit des Cotton-Effektes

Eine Acetonitrillösung von Polymer **P1** wurde für 10 Minuten auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, in einen auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierten Thermostaten gestellt und die CD-Intensitäten in Abhängigkeit der Zeit gemessen (Abb. 27, links).

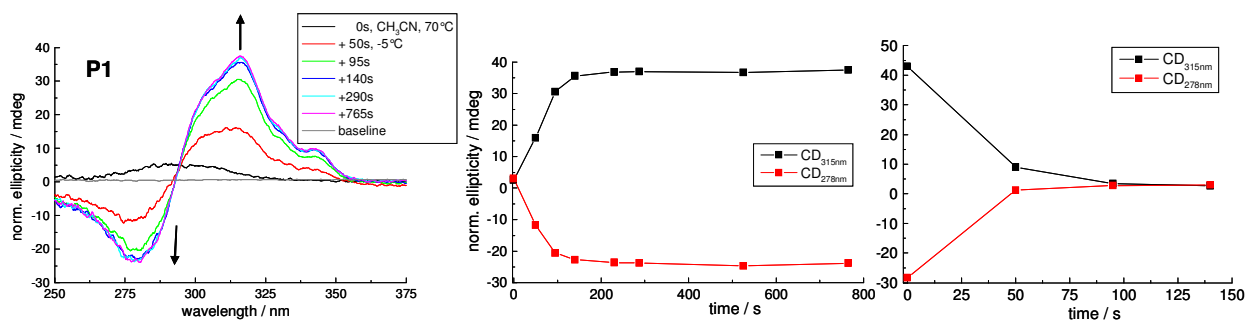


Abb. 27 links Zeitabhängigkeit der CD-Intensität, Zunahme des CD-Signals durch plötzliches Abkühlen von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$; **Mitte** CD-Intensität in Abhängigkeit der Zeit bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, ■ $\text{CD}_{315\text{ nm}}$, ● $\text{CD}_{278\text{ nm}}$; **rechts** Abnahme des CD-Signals durch plötzliches Erwärmen von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Funktion der Zeit.

Ein sich schnell intensivierendes CD-Signal konnte beobachtet werden. Der Gleichgewichtszustand ist bereits nach etwa 3 Minuten erreicht (Abb. 27, Mitte). Für den umgekehrten Experimentverlauf wurde die Küvette für 20 Minuten im Gefrierfach, bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, belassen und direkt im Anschluss die Entwicklung des CD-Signals bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Bereits nach 100 s tritt kein Cotton-Effekt mehr auf (Abb. 27, rechts). Die schnelle Reaktion des Systems auf Temperaturänderungen belegt die kooperative Wechselwirkung der chiralen Seitenketten für den Chiralitätstransfer auf das Polymerrückgrat. Zum Aufbau des maximalen Signals wird etwas mehr Zeit benötigt als für den Verlust der CD-Intensität bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3 Experimentelle Daten

General methods

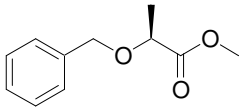
Diethylether and THF were refluxed with sodium and benzophenone under argon atmosphere. Toluene was refluxed with sodium and dichloromethane with calcium hydride under argon atmosphere and distilled. Triethylamin (TEA) was stored over NaOH pellets, acetonitrile over calcium hydride and both solvents 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. 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

¹ Cuvettes were cleaned with a 1:1 mixture of conc. H_2SO_4 / 30% H_2O_2 , 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.

stated otherwise, all experiments were carried out at 25 ± 0.5 °C. For titration experiments, stock solutions in CHCl_3 and CH_3CN with optical densities $\text{OD}(\lambda_{\text{max}}) \sim 0.8 - 1.0$ 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 cuvetts 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 $\sim 275\text{nm}-292\text{nm}$). 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. CHCl_3 and CH_3CN stock solutions for fluorescence with optical densities measurements $\text{OD}(\lambda_{\text{max}}) \sim 0.05-0.1$ were used to prepare samples with varying solvent composition. The corrected fluorescence spectra were normalized by the exact OD_{max} (range from $\sim 275\text{nm}-292\text{nm}$). Optical rotation were registered on a *Perkin-Elmer* 241-Polarimeter at room temperature. Specific optical rotation were calculated from $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = \alpha \cdot 100 / c \cdot d$; D = Na-D-line ($\lambda = 589.3$ nm), d = layer thickness (1dm), c = concentration in g/100 mL.

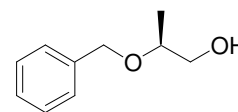
Synthesis of chiral side chains

Methyl (2S)-2-(benzyloxy)propanoate 1' (Route B)

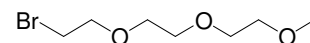
9.1mL (95mmol) Methyl (2S)-2-hydroxypropanoate (mosher ester: $\geq 97\%$ ee, ^{19}F NMR) and 17mL (1.5eq, 142.5mmol) benzylbromide were 
solved in 55mL dry diethylether and 22g (1eq, 95mmol) silver oxide added stepwise in 8 portions. The mixture was heated to reflux over night, filtrated, the solvent evaporated under reduced pressure and the crude product purified by column chromatography (hexane/ ethyl acetate 95:5, R_f : 0.35) to provide 12.75g (69%) of a colourless liquid. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -86^\circ$ (c = 1.6, CHCl_3); ^1H NMR (250.13 MHz, CDCl_3 , $296 \pm 2\text{K}$): δ 7.35-7.26 (m, 5H, Ar-H), 4.68 (d, $^2J_{(\text{H,H})} = 11.8$ Hz, 1H, CH_2), 4.44 (d, $^2J_{(\text{H,H})} = 11.8$ Hz, 1H, CH_2), 4.05 (q, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.6$ Hz, 1H, CH), 3.73 (s, 3H, CO_2CH_3), 1.42 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.6$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 173.60, 137.57, 128.35, 127.87, 127.77, 73.99, 71.97, 51.77, 18.60.

(2S)-2-(Benzyloxy)propan-1-ol 2' (Route B)

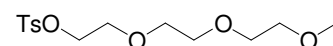
1.50g (1.03eq, 61.5mmol) LiBH₄ (95%) were suspended in 100mL dry tetrahydrofuran and 11.65g (60mmol) methyl (2S)-(benzyloxy)propanoate **1'** were added slowly within 1h at -17°C. After stirring at -12°C for two hours the mixture was allowed to warm to room temperature and stirred over night. 25mL Ice were added (strong bubbling), the organic layer separated, the aqueous solution extracted 4 times with 50mL Et₂O, the combined organic layers washed twice with satt. aqueous NaHCO₃, NH₄Cl and brine, dried over MgSO₄ and the solvent evaporated at low pressure to yield 9.58g (96%) of a pale yellow liquid. Further purification was not necessary (column chromatography: hexane/ ethyl acetate 4:1, R_f: 0.13). $[\alpha]_D^{23} = +45.0^\circ$ (c = 3.02, CHCl₃); ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.35-7.25 (m, 5H, Ar-H), 4.64 (d, ²J_{(H,H)}} = 11.8 Hz, 1H, Ar-CH₂), 4.47 (d, ²J_{(H,H)}} = 11.8 Hz, 1H, Ar-CH₂), 3.75-3.44 (m, 3H, CH, CH₂), 2.15 (s, 1H, OH), 1.16 (d, ³J_{(H,H)}} = 6.7 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 138.52, 128.43, 127.68, 75.54, 70.81, 66.36, 15.86.

**1-Bromo-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethane 3a**

To a solution of 70.5mL (450mmol) triglyme in 1L dry diethylether were added dropwise within 90 minutes 23.3mL (0.55eq, 247.5mmol) PBr₃ at 0°C. The solution was stirred for 2 hours at 0°C, 64mL methanol added and stirred for 30 minutes at room temperature. The mixture was poured into 100mL ice water, the organic layer separated, the aqueous phase saturated with NaCl and 5 times extracted with 200mL ethyl acetate. The combined organic layers were washed twice with satt. aqueous NaHCO₃ and brine, dried over MgSO₄, filtrated and the solvent evaporated at low pressure to yield 34.0g (33%) of a pale yellow liquid. ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 3.76 (t, ³J_{(H,H)}} = 6.3 Hz, 2H, OCH₂), 3.67-3.55 (m, 6H, OCH₂), 3.52-3.48 (m, 2H, OCH₂), 3.42 (t, ³J_{(H,H)}} = 6.3 Hz, 2H, Br-CH₂), 3.33 (s, 3H, OCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 71.93, 71.22, 70.62, 70.58, 70.54, 58.97, 30.21.

**3,6,9,12-Tetraoxatridec-1-yl 4-ethylbenzenesulfonate 3b**

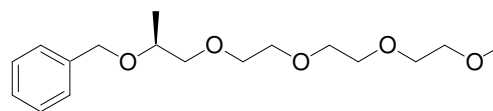
16.4g (100mmol) triglyme were solved in 200mL tetrahydrofuran and a solution of 6.4g (1.6eq, 160mmol) NaOH in 50mL water was added. A solution of 24.8g *p*-tosyl chloride (1.3eq, 130mmol) in 50mL tetrahydrofuran was added slowly, within one hour at 0°C. The mixture was stirred over night at



0°C and reaction stopped by addition of 500mL ice/ H₂O/ NaCl. The organic phase was separated and 4 times extracted with 200mL ethyl acetate. The combined organic layers were washed twice with satt. aqueous NH₄Cl and brine, dried over MgSO₄ and the solvent evaporated at low pressure. The crude product was purified by gradient column chromatography (hexane/ ethyl acetate 9:1 to ethyl acetate, R_f: 0.35) to yield 28.6g (90%) of a colourless liquid. ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.76 (d, ³J_(H,H) = 8 Hz, 1H, Ar-H), 7.30 (d, ³J_(H,H) = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 4.14-4.10 (m, 2H, O₃S-CH₂), 3.66-3.62 (m, 2H, OCH₂), 3.59-3.55 (m, 6H, OCH₂), 3.51-3.47 (m, 2H, OCH₂), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 2.41 (s, 3H, Ar-CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 144.68, 129.73, 127.89, 71.86, 70.67, 70.47, 69.14, 68.62, 58.89, 21.51.

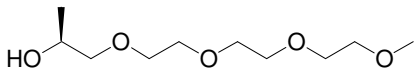
(3S)-3-Methyl-1-phenyl-2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane 4' (Methode B)

1.80g (1.2eq, 68.6mmol) NaH 95% were suspended in 45mL dry dimethyl formamide at 0°C and a solution of 9.51g (57.2mmol) (2S)-(benzyloxy)-propan-1-ol **2'** in 10mL dry dimethyl formamide was added within 20min. The mixture was stirred at room temperature for 30min and a solution of 20.94g (1.15eq, 65.8mmol) 3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl tosylate **3b** in 15mL dry dimethylformamide added within 20min. The mixture was stirred over night at room temperature, 15mL ice/ NH₄Cl added slowly and the solvent evaporated at low pressure. The residue was extracted 4 times with 20mL ethyl acetate, the combined organic layers washed twice with satt. aqueous NH₄Cl and brine, dried over MgSO₄ and the solvent evaporated at low pressure. The yellow crude product was distilled at low pressure (product fraction at 150- 160°C, 2mbar) and further purified by column chromatography (hexane / ethyl acetate 1:2 R_f: 0.2) to yield 15.9g (89%) of a colourless liquid. $[\alpha]_D^{23} = +1.5^\circ$ (c = 1.0, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 302K): δ 7.35-7.22 (m, 5H, Ar-H), 4.59 (s, 2H, Ar-CH₂), 3.74-3.68 (m, 1H, CH), 3.66-3.59 (m, 10H, OCH₂), 3.56-3.42 (m, 4H, OCH₂), 3.35 (s, 3H, OCH₃), 1.17 (d, ³J_(H,H) = 6.3 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 302K): δ 138.88, 128.19, 127.50, 127.30, 75.33, 73.84, 71.85, 71.00, 70.72, 70.55, 70.54, 70.43, 58.91, 17.13; MS (EI, 80eV, 150°C): *m/z* (%) = 59 (35) [C₃H₇O]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺, 103 (34) [C₅H₁₁O₂]⁺, 147 (4) [C₇H₁₅O₃]⁺, 165 (83) [C₁₀H₁₃O₂]⁺, 206 (3) [C₁₀H₂₂O₄]⁺, 209 (1) [C₁₂H₁₇O₃]⁺, 313 (1) [M+H]⁺, *pos*FAB-MS (matrix: CH₂Cl₂/ *m*-NO₂-Benzyl-OH): *m/z* (%) = 313 (34) [M+H]⁺, 311 (6) [M-H]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺; HRMS (EI,

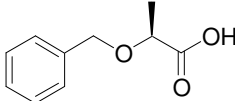


80eV, 150°C): $m/z = 313.2025$ (calcd. 313.2015 for $[C_{17}H_{29}O_5]^+$, 206.1526 (calcd. 206.1518 for $[C_{10}H_{22}O_4]^+$, 206.1162 (calcd. 206.1154 for $[C_9H_{18}O_5]^+$); Anal. C: 63.99 H: 8.97 (calcd. C: 65.36 H: 9.03); HPLC (80% MeOH/ 20% H₂O, 1ml/ min): 97.4% in the peak area.

(13S)-2,5,8,11-Tetraoxatetradecan-13-ol 5'

13.3g (42.6mmol) (3S)-3-Methyl-1-phenyl-2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane **4'** were solved in 150mL ethanol,  1.33g Pd/C (10 wt% Pd) were added under nitrogen atmosphere and the mixture was constantly shaken under a 1.5bar hydrogen atmosphere over night. The black suspension was filtrated through cellite and the solvent evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f: 0.1) to provide 9.45g (99%) of a colourless liquid. $[\alpha]_D^{23} = +16.4^\circ$ (c = 1.65, CHCl₃); (mosher ester: $\geq 98.5\%$ ee, ¹⁹F NMR); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 301K): δ 3.93-3.91 (m, 1H, CH), 3.65-3.59 (m, 10H, OCH₂), 3.51-3.49 (m, 2H, OCH₂), 3.46 (dd, ³J_{(H,H)} = 3 Hz, ³J_{(H,H)} = 9.9 Hz, 1H, OCH₂), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.47-3.45 (m, 1H, OCH₂), 3.25-3.21 (m, 1H, OCH₂), 2.88 (s, 1H, OH), 1.08 (d, ³J_{(H,H)} = 6.4 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 300K): δ 76.93, 71.86, 70.52, 70.51, 70.49, 70.48, 70.46, 66.18, 58.93, 18.40; MS (EI, 80eV, 30°C): m/z (%) = 59 (100) $[C_3H_7O]^+$, 222 (0.5) $[M^+ = C_{10}H_{22}O_5^+]$, 191 (1) $[M^+ - CH_3O = C_9H_{19}O_4^+]$, 147 (4) $[C_7H_{15}O_3]^+$, 89 (32) $[C_4H_9O_2]^+$, 103 (40) $[C_5H_{11}O_2]^+$, 178 (2) $[C_8H_{18}O_4]^+$, HRMS (EI, 80eV): $m/z = 178.1221$ (calcd. 178.1205 for $[C_8H_{18}O_4]^+$; Anal. C: 53.13 H: 9.57 (calcd. C: 54.03 H: 9.98); GC (13m DB-Wax, G/249, 220/60 6°C/min 250°C, 10min iso/ 350°C, t_R = 17.7min): 98.5% in the peak area. Chiral GC (BGB-176/ BGB-15 G/ 494, t_R ~26min): >99% ee.}}}

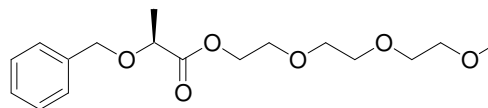
(S)-2-(Benzyloxy) propionic acid 6' (Route B)

8g (41.2mmol) Methyl (2S)-2-(benzyloxy)propanoate **1'** were solved in  40mL methanol and 91ml 1N NaOH (2.2eq, 91mmol) were added. The mixture was refluxed for 3 hours and three times extracted with 20mL dichloromethane at room temperature to remove impurities (pH >10). The aqueous solution was acidified with 10N HCl, twice extracted with 20mL dichloromethane, the combined organic layers dried over MgSO₄, filtrated and the solvent removed under reduced pressure to provide 7.2g (97%) of a white solid: m.p. 49-51°C. $[\alpha]_D^{23} = -69.7^\circ$ (c = 0.8, CHCl₃); ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 10.18 (bs, 1H, COOH), 7.42-7.27 (m, 5H, Ar-H), 4.70 (d, ²J_{(H,H)} = 11.8 Hz, 1H, CH₂), 4.50 (d, ²J_{(H,H)} = 11.8 Hz, 1H, CH₂), 4.09 (q, ³J_{(H,H)} = 6.4 Hz, 1H, CH), 1.47 (d,}}}

$^3J_{(H,H)} = 7.3$ Hz, 3H, CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 177.75, 137.11, 128.53, 128.06, 127.99, 73.62, 72.07, 18.25.

(S)-2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-(benzyloxy)-propanoat 7 (Route A)

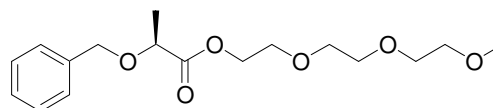
9.70g (50mmol) Methyl (2S)-2-(benzyloxy)propanoate **1'**, 20.5mL (2.5eq, 125mmol) triglyme and 1.38g (0.2eq, 10mmol) K₂CO₃ were mixed and



stirred at low pressure at 65°C for 90 minutes. The mixture was poured in 30mL cold water, saturated with NaCl and 5 times extracted with 30mL diethylether, the solvent evaporated and the crude product purified by gradient column chromatography (hexane/ ethyl acetate 4:1 to ethyl acetate, R_f: 0.42) to yield 13.0g (80%) of a colourless liquid. 1H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.38-7.24 (m, 5H, Ar-H), 4.68 (d, $^2J_{(H,H)} = 11.7$ Hz, 1H, CH₂), 4.42 (d, $^2J_{(H,H)} = 11.7$ Hz, 1H, CH₂), 4.34-4.24 (m, 2H, CO₂CH₂), 4.07 (q, $^3J_{(H,H)} = 6.9$ Hz, 1H, CH), 3.70 (t, $^3J_{(H,H)} = 4.9$ Hz, 2H, OCH₂), 3.65-3.59 (m, 6H, OCH₂), 3.51-3.49 (m, 2H, OCH₂), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 1.42 (d, $^3J_{(H,H)} = 6.9$ Hz, 3H, CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 173.17, 137.59, 128.35, 127.92, 127.76, 73.91, 71.92, 71.89, 70.58, 70.54, 68.98, 63.74, 58.96, 18.66.

(S)-2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-(benzyloxy)-propanoat 7' (Route B)

7.21g (40mmol) (2S)-Benzyloxy-propionic acid **6'**, 2.50g (0.21eq, 8.5mmol) DPTS and 6.30g (1eq, 40mmol, 97%) triglyme were solved in 8mL dry

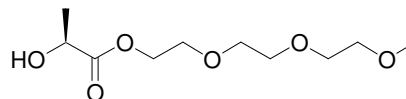


dichloromethane and a solution of 9.08g (1.1eq, 44mmol) DCC in 5mL dry dichloromethane dropwise added at 0°C. After 5 minutes precipitation of a white solid could be observed. The mixture was stirred 2h at 0°C, filtrated and the solvent removed under reduced pressure. The residue was twice extracted with 30mL toluene, the solvent evaporated and the crude product purified by column chromatography (hexane/ ethyl acetate 1:4 R_f: 0.42, ethyl acetate R_f: 0.6) to provide 12.0g (92%) of a colourless liquid. $[\alpha]_D^{23} = -48.9^\circ$ (c = 1.2, CHCl₃), 1H NMR (500 MHz, CDCl₃, 304K): δ 7.38-7.24 (m, 5H, Ar-H), 4.68 (d, $^2J_{(H,H)} = 11.7$ Hz, 1H, CH₂), 4.42 (d, $^2J_{(H,H)} = 11.7$ Hz, 1H, CH₂), 4.34-4.24 (m, 2H, CO₂CH₂), 4.07 (q, $^3J_{(H,H)} = 6.9$ Hz, 1H, CH), 3.70 (t, $^3J_{(H,H)} = 4.9$ Hz, 2H, OCH₂), 3.65-3.59 (m, 6H, OCH₂), 3.51-3.49 (m, 2H, OCH₂), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 1.42 (d, $^3J_{(H,H)} = 6.9$ Hz, 3H, CH₃); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl₃, 276K): δ

173.15, 137.57, 128.34, 127.92, 127.75, 73.89, 71.91, 71.87, 70.57, 70.53, 68.96, 63.72, 58.95, 18.65; MS (EI, 80eV, 70°C): m/z (%) = 91 (100) $[C_7H_7]^+$, 59 (70) $[C_3H_7O]^+$, 163 (6) $[C_{10}H_{11}O_2]^+$, $[C_7H_{15}O_4]^+$, 103 (13) $[C_5H_{11}O_2]^+$, 220 (2) $[C_{10}H_{20}O_5]^+$, 135 (4) $[C_9H_{11}O]^+$, 325 (0.1) $[M-H]^+$; *pos*FAB-MS (matrix: MNBA / CH_2Cl_2): 327 (42.5) $[M+H]^+$, 326 (4) $[C_{17}H_{26}O_6 = M]^+$, 325 (20) $[M-H]^+$, 91 (92) $[C_7H_7]^+$, 181 (43) $[C_7H_{15}O_3]^+$, 207 (32) $[C_{12}H_{15}O_3]^+$, 181 (43) $[C_7H_{15}O_3]^+$; HRMS (EI, 80eV, 70°C): m/z = 267.12455 (calcd. 267.12326 for $[M^+ - C_3H_7O^+ = C_{14}H_{19}O_5^+]$), 220.13266 (calcd. 220.13107 for $[M^+ - C_7H_6O^+ = C_{10}H_{20}O_5^+]$); Anal. C: 61.98 H: 7.61 (calcd. C: 62.56 H: 8.03); HPLC (90% MeOH / 10% H_2O , 1ml/min): 94% in the peak area.

(S)-2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-hydroxypropanoat 8'

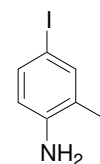
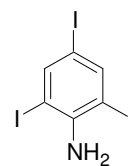
5g (*S*)-2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-2-(benzyloxy)-propanoat **7'** were solved in 250mL ethanol, 1g Pd/C (10%



Pd) was added under a nitrogen atmosphere and the mixture shaken under a hydrogen atmosphere maintainig the pressure below 0.9bar over night at room temperature. The black suspension was filtrated through cellite, the solvent evaporated under reduced pressure and the crude product purified by column chromatography (hexane/ ethyl acetate 1:4, R_f : 0.14) to yield 3.6g (98%) of a colourless liquid. $[\alpha]_D^{23} = -4.4^\circ$ ($c = 1.17$, $CHCl_3$), (mosher ester 98.2% ee, ^{19}F NMR); 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 304K): δ 4.30-4.24 (m, 3H, CO_2CH_2 , CH), 3.69-3.67 (m, 2H, OCH_2), 3.63-3.59 (m, 6H, OCH_2), 3.51-3.49 (m, 2H, OCH_2), 3.33 (s, 3H, OCH_3), 2.91 (bs, 1H, OH), 1.38 (d, $^3J_{(H,H)} = 7$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 276K): δ 175.53, 71.88, 70.57, 70.54, 70.49, 68.83, 66.74, 64.42, 58.93, 20.30; MS (EI, 80eV, 50°C): m/z (%) = 59 (82) $[C_3H_7O]^+$, 205 $[M^+ - CH_3O = C_9H_{17}O_5^+]$, 192 (1) $[C_8H_{15}O_5]^+$, 161 (2) $[C_7H_{13}O_4]^+$, 133 (2) $[C_5H_9O_4]^+$, 117 (30) $[C_5H_9O_3]^+$, 89 (24) $[C_4H_9O_2]^+$, 45 (100) $[C_2H_5O]^+$; *pos*FAB-MS (matrix: CH_2Cl_2 / *m*- NO_2 -Benzyl-OH): m/z (%) = 237 (72) $[M+H]^+$, 259 (4) $[M+Na]^+$, 117 (100) $[C_5H_9O_3]^+$, 103 (41) $[C_4H_7O_3]^+$; HRMS (EI, 80eV): m/z = 205.10844 (calcd. 205.10760 for $[C_9H_{17}O_5]^+$), 191.09244 (calcd. 191.09195 for $[C_8H_{15}O_5]^+$), 161.08244 (calcd. 161.08139 for $[C_7H_{13}O_4]^+$); Anal. C: 50.15 H: 8.48 (calcd. C: 50.84 H: 8.53); GC (PE 8420/ 1min 100°C, 30°/ min, 4min 280°C, RT: 5.268): 98.6% in the peak region; GC (13m DB-Wax, 0.25 / 0.15df, G/249, 220/60 6°C/min 250°C/ 350°C, t_R 20.4min): 98.2% in the peak region; Chiral GC (30m BGB-176/ BGB-15 0.25/0.1 G/ 494, t_R ~29min): $\geq 98.4\%$ ee.

*Monomersynthese***2,4,6-Triiodobenzenamine 9**

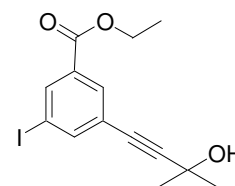
13.1 mL (143.3mmol) freshly distilled aminobenzen were solved in 150mL concentrated HCl and 23.5mL (3.2eq, 458.6mmol) ICl added dropwise, within 30minutes, at 0°C. The mixture was allowed to stand over night, cooled to -20°C and the red brown precipitate separated by filtration. The dark red crystals were washed with cold acetic acid to provide 9.8g of a grey solid as a mixture of 2,4-diiodobenzenamine and 4-iodobenzamine. 2,4,6-Triiodobenzenamine **9** could not be obtained. Recrystallization from ethanol allowed the separation of 0.75g (3.4mmol) 4-iodobenzamine, m.p. 58-60°C (filtrate) and isolation of 2,4-diiodobenzenamine (brown precipitate). Additional recrystallization from aqueous 20% HCl yielded 2.1g (6.1mmol) of nice colourless crystals of 2,4-Diiodobenzenamine 9b m.p. 94°C. ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.87 (d, ⁴J_(H,H) = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (dd, ³J_(H,H) = 8.2, ⁴J_(H,H) = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.49 (d, ³J_(H,H) = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 4.07 (bs, 2H, NH₂); MS (EI, 80eV, 50°C): *m/z* (%) = 345 (100) [C₆H₅NI₂]⁺, 218 (27) [C₆H₅NI]⁺, 127 (14) [I]⁺, 91 (61) [C₆H₅N]⁺.



4-Iodobenzamine 9a ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.38 (d, ³J_(H,H) = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 6.44 (d, ³J_(H,H) = 9.1 Hz, 2H, Ar-H), 3.64 (bs, 2H, NH₂); MS (EI, 80eV, 50°C): *m/z* (%) = 219 (98) [C₆H₆NI]⁺, 92 (72) [C₆H₅N]⁺, 127 (11) [I]⁺, 65 (100) [C₅H₅]⁺.

Ethyl 3-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)-5-iodobenzoat 11

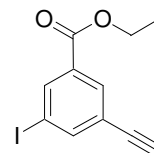
To a solution of 9.45g (23.5mmol) 3,5-diiodo ethylbenzoat **10** in 60mL degassed NEt₃ were added under nitrogen atmosphere 0.80g (0.03eq, 0.71mmol) Pd(PPh₃)₄, 0.11g (0.03eq, 0.59mmol) CuI and 2.5mL (1.1eq, 25.9mmol) 2-methyl-3-butin-2-ol. The mixture was stirred at room temperature over night, the solvent removed at low pressure and 50mL toluene added. The residue was separated, the solvent removed at low pressure and the red-brown crude product purified by column chromatography (dichloromethane, R_f: 0.14) to yield 5.1g (61%) of an orange viscous liquid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 300K): δ 8.26 (s, 1H, Ar-H), 7.99 (s, 1H, Ar-H), 7.89 (s, 1H, Ar-H), 4.34 (dd, ³J_(H,H) = 14.3 Hz, 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 2.24 (bs, 1H, OH), 1.59 (s, 6H, Bu^{tert}), 1.35 (t, ³J_(H,H) = 7.1 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 164.44, 143.95, 137.97, 132.12, 131.85, 124.97, 96.07, 93.08, 79.64, 65.49, 61.58, 31.30,



14.23; MS (EI, 80eV, 90°C): m/z (%) = 343 (72) $[M-CH_3]^+$, 358 (32) $[M]^+$, 285 (7) $[M-C_3H_5O_2]^+$, 329 (5) $[M-C_2H_5]^+$; HRMS (EI, 80eV, 90°C): m/z = 358.00533 (calcd. 358.00659 for $[C_{14}H_{15}O_3I]^+$); Anal. C: 47.65 H: 4.42 (calcd. C: 46.95 H: 4.22); HPLC (85% MeOH / 15% H₂O, 1ml/min): 99.72% in the peak area.

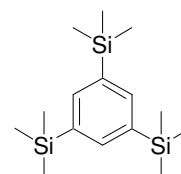
Ethyl 3-ethynyl-5-iodobenzoate **12**

To a solution of 2g (5.6mmol) (ethyl 3-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)-5-iodobenzoate **11** in 60mL dry toluene were added 0.03g (0.22eq, 1.2mmol) NaH as a 60% dispersion in oil. The mixture was slowly heated until the boiling point of the distillate reached 110°C. The residue was removed by filtration at room temperature and the solvent evaporated at reduced pressure. The solid was dissolved in dichloromethane, washed with 5% NaHCO₃ solution and water, dried over MgSO₄, filtrated and the solvent evaporated under reduced pressure. The red brown crude product was dissolved in dichloromethane, filtrated over silicagel ($R_{f_{product}}$: ~0.9, $R_{f_{educt}}$: 0.14) and the obtained yellow liquid sublimed at 60°C (~2mbar) to yield: 0.15g (9%) of nice white crystals: m.p. 63-65°C. The reaction did not provide complete conversion to the desired product: 1.5g of the starting material could be reisolated. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K): δ 8.31 (t, ⁴J_(H,H) = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.08 (t, ⁴J_(H,H) = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.97 (t, ⁴J_(H,H) = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.36 (dd, J_(H,H) = 14.3 Hz, 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 3.15 (s, 1H, C≡C-H), 1.37 (t, ³J_(H,H) = 7.1 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 299K): δ 164.32, 144.43, 138.62, 132.36, 132.25, 124.31, 93.11, 80.96, 79.42, 61.64, 14.24; MS (EI, 80eV, 30°C): m/z (%) = 300 (80) $[M]^+$, 272 (35) $(M-C_2H_4)^+$, 255 (63) $[M-C_2H_5O]^+$, 127 (17) $[I]^+$, 128 (14) $[HI]^+$, 100 (82) $[C_3H_4I-I]^+$, 29 (66) $[C_2H_5]^+$; HRMS (EI, 80eV, 30°C): m/z = 299.96633 (calcd. 299.96472 for $[C_{11}H_9O_2I]^+$); Anal. C: 46.94 H: 3.60 (C: 44.03 H: 3.02); HPLC (MeOH, 1ml/min): 96.5% in the peak area.



Tris(trimethylsilyl)benzene **13**

A solution of 65g (358.5mmol, 98%) trichlorobenzene in 200mL dry tetrahydrofuran was added dropwise within 45 minutes to a mixture of 32g (3.7eq, 1.33mol) activated magnesium turnings and 195mL (4.3eq, 1.5mol) from CaH₂ distilled trimethylsilylchloride in 200mL dry tetrahydrofuran. The mixture was stirred over night at room temperature and heated to reflux for additional 18h, poured in 250mL ice water, filtrated by suction and the residue two times extracted with 50mL diethyl-ether. The combined organic layers were washed with 100mL satt. NH₄Cl and water, dried

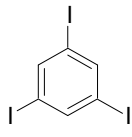


over MgSO₄, filtrated, and the solvent removed at low pressure. Distillation of the brown crude product (b.p. 50-65°C trimethylsilyl hydroxide; 89-91°C: 1-chloro-3,5-bis(trimethylsilyl)benzene; 91-98°C: 1,3,5-tris(trimethylsilyl)benzene, ~2mbar) yielded 74g (70%) of a colourless liquid. ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.72 (s, 3H, Ar-H), 0.31 (s, 27H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 138.82, 138.29, -1.04.

byproduct

1-Chloro-3,5-bis(trimethylsilyl)benzene 13a (not isolated); ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.47 (s, 1H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H), 0.27 (s, 18H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 142.44, 135.81, 133.44, 128.76, -1.21.

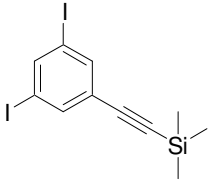
1,3,5-Triiodobenzene 14

To a solution of 34.62g (117.5mmol) 1,3,5-tris(trimethylsilyl)benzene **13** (still containing ~8% 1-chloro-3,5-bis(trimethylsilyl)benzene **13a**) in 600mL dry dichloromethane was added dropwise, within one hour, a solution of 21mL (3.4eq,  329mmol) ICl in 50mL dry dichloromethane at 0°C, precipitation of white crystals. The mixture was stirred over night at room temperature, and the excess ICl reduced using a solution of 15g NaHSO₃ in 150mL water. Dichloromethane was added until complete resolution of the white crystalls, the organic phase separated, washed twice with satt. aqueous NaHCO₃ and brine, dried over MgSO₄, filtrated and the solvent evaporated at low pressure. The crude product was three times recrystallized from dichloromethane (remove of 1-chloro-3,5-diiodo benzene **14a**) to yield 49g (91.5%) of nice colourless needles (subl. 135-150°C, 2mbar). ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.98 (s, 3H, Ar-H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 144.44, 95.19.

byproduct

1-Chloro-3,5-diiodo benzene 14a (not isolated); ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 7.65 (d, ⁴J_(HH) = 1.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.92 (t, ⁴J_(HH) = 1.4 Hz, 2H, Ar-H).

1,3-Diiodo-5-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzene 15

To a solution of 1.05g (2.3mmol, 94%) 2,4,6-triiodobenzene **14** in 60mL degassed NEt₃ were added under N₂ atmosphere 0.026g (0.06eq,  0.138mmol) CuI, 0.11g (0.04eq, 0.09mmol) Pd(PPh₃)₄ and 32.7μL trimethylsilylacetylen (1eq, 2.3mmol). The mixture was stirred at room temperature over

night and one hour at 40°C to complete the reaction. The solvent was evaporated under reduced pressure and 30mL hexane added to the residue. The insoluble part was removed by filtration, still containing starting material, the solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (hexane, R_f : 0.4) to yield 0.41g (42%) 1,3-diiodo-5-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzene as a colourless liquid. ^1H NMR (250.13 MHz, CDCl_3 , 296±2K): δ 7.97 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 0.22 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 145.05, 139.67, 126.70, 101.34, 97.55, 93.94, -0.25; MS-EI (80eV, 30°C): m/z (%) = 426 (69) $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{SiI}_2]^+$, 411 (100) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_9\text{SiI}_2]^+$, 127 (15) $[\text{I}]^+$, 73 (13) $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 299 (9) $[\text{M} - \text{I}]^+$.

byproducts

1-Iodo-3,5-bis(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzene 15a

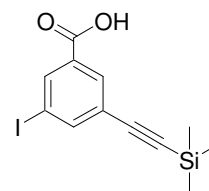
0.29g pale yellow, viscous liquid, (column chromatography, hexane R_f : 0.3); ^1H NMR (250.13 MHz, CDCl_3 , 296±2K): δ 7.72 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (t, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, Ar-H), 0.21 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 140.19, 134.44, 124.99, 102.24, 96.57, 92.82, -0.23; MS-EI (80eV, 40°C): m/z (%) = 396 (62) $[\text{M} = \text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Si}_2\text{I}]^+$, 381 (100) $[\text{M} - \text{CH}_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{I}]^+$, 73 (40) $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 269 (6) $[\text{M} - \text{I}]^+$, 127 (5) $[\text{I}]^+$.

1,3,5-Tris(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzene 15b

0.065g colourless solid: m.p. 69-71°C, (column chromatography, hexane R_f : 0.18); ^1H NMR (250.13 MHz, CDCl_3 , 296±2K): δ 7.48 (s, 3H, Ar-H), 0.22 (s, 27H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 134.89, 123.64, 103.14, 95.57, -0.17; MS-EI (80eV, 50°C): m/z (%) = 366 (61) $[\text{M}]^+ = [\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Si}_3]^+$, 351 (100) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3 = \text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Si}_3]^+$, 73 (44) $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$.

3-Iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-benzoic acid 16

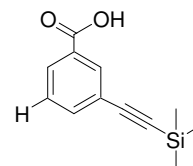
0.64g (1.05eq, 26.5mmol) Mg turnings were suspended in 15mL dry diethylether, activated with iodine and a solution of 10.73g (25.2mmol) 1,3-diiodo-5-(2-(trimethylsilyl)-ethynyl)benzene **15** in 10mL dry diethylether was added. The mixture was heated to reflux over night, until the Mg turnings were completely consumed. The grignard solution was dropped slowly on water free solid CO_2 using a dry steel cannula and septums. The cooling bath was removed and the mixture slowly warmed to room temperature. The mixture was treated with 25mL ice-cold satt. aqueous NH_4Cl and acidified to pH 1-2 using a diluted aqueous solution of KHSO_4 , three times extracted with 30mL ethyl acetate, the combined organic layers twice washed with brine,



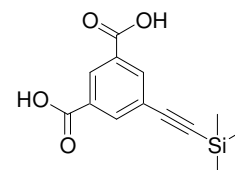
dried over MgSO₄ and the solvent evaporated at low pressure. The crude yellow product was purified by gradient column chromatography (dichloromethane → dichloromethane/ 4% MeOH, R_f: 0.44) (around 8% of the starting material could be reisolated) and twice recrystallized from hexane to yield 3.95g (46%) of a white solid: m.p. 182.5-183.5°C. ¹H NMR (500MHz, CDCl₃, 291K): δ 8.34 (t, ⁴J_(HH) = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (t, ⁴J_(HH) = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.01 (t, ⁴J_(HH) = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 291K): δ 170.12, 145.25, 138.70, 132.76, 130.80, 125.58, 101.78, 97.52, 93.19, -0.25; MS (EI, 80eV, 90°C): *m/z* (%) = 329 (100) [M-CH₃ = C₁₁H₁₀O₂Si]⁺, 344 (47) [M = C₁₂H₁₃O₂Si]⁺, 127 (5) [I]⁺, 73 (12) [C₃H₉Si]⁺; HRMS (80eV, 30°C): *m/z* = 343.97325 (calcd. 343.97296 for [C₁₂H₁₃O₂Si]⁺); HPLC (CH₂Cl₂, 3% MeOH, 1ml/ min): 100% peak area; Anal. C: 41.86 H: 3.73 (calcd. C: 41.87 H: 3.81); IR (KBr) 3418, 3070, 3001, 2959, 2897, 2797, 2661, 2608, 2556, 2500, 2232, 2172, 2148, 1820, 1787, 1712, 1590, 1556, 1441, 1422, 1399, 1383, 1297, 1289, 1263, 1249, 1222, 1122, 996, 940, 915, 908, 881, 856, 843, 809, 766, 760, 698, 667, 658, 600, 563, 588, 515, 463cm⁻¹.

byproducts

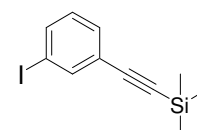
3-(2-Trimethylsilyl)ethynyl)benzoic acid 16a, not isolated, ~2% (by NMR) in the unpurified product mixture. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.19 (t, ⁴J_(HH) = 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.04-8.01 (m, 1H, Ar-H), 7.68 (dt, ⁴J_(HH) = 1.5 Hz, ³J_(HH) = 8 Hz, 1H, Ar-H), 7.41 (t, ³J_(HH) = 8 Hz, 1H, Ar-H), 0.25 (s, 9H, Si(CH₃)₃); MS (EI, 80eV, 30°C): *m/z* (%) = 218 [M]⁺, 203 [M-CH₃]⁺, 73 [C₃H₉Si]⁺.



5-Trimethylsilyl ethynyl-isophthalic acid 16b, 50mg (~1.5%) white solid, insoluble in hexan, melting area 240-245°C. ¹H NMR (500 MHz, DMSO, 296±2K): δ 8.41 (t, ⁴J_(HH) = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.09 (d, ⁴J_(HH) = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 0.23 (s, 9H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125MHz, DMSO, 296±2K): δ 165.92, 135.91, 132.19, 130.18, 123.31, 103.12, 96.62, -0.11; MS (EI, 80eV, 150°C): *m/z* = 262 [M]⁺, 247 [M-CH₃]⁺; 73 [C₃H₉Si]⁺.



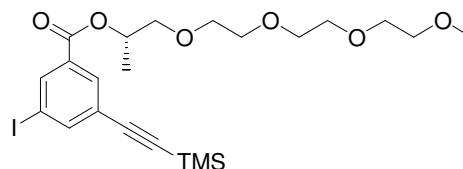
(2-(3-Iodophenyl)ethynyl)trimethylsilane 16c, 0.15g (~2%) colourless liquid, column chromatography (hexane, R_f: 0.27); ¹H NMR (500MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.10 (t, ⁴J_(HH) = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.62 (dd, ⁴J_(HH) = 1.7



Hz, $^3J_{\text{(HH)}} = 7.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (dd, $^4J_{\text{(HH)}} = 1.7$ Hz, $^3J_{\text{(HH)}} = 7.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (t, $^3J_{\text{(HH)}} = 7.7$ Hz, 1H, Ar-H), 0.227 (s, 9H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125MHz, CDCl₃): δ 140.51, 137.46, 130.99, 129.68, 125.18, 103.13, 95.87, 93.49, -0.15.

(1S)-1-Methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate 17

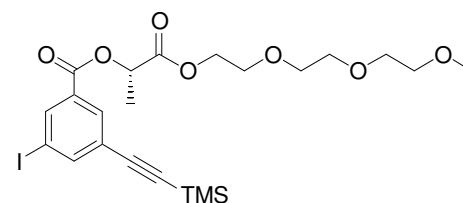
0.75g (2.2mmol) 3-Iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-benzoic acid **16**, 0.50g (2.3mmol) (13S)-2,5,8,11-tetraoxatetradecan-13-ol **5'** and 0.19g (0.65mmol) DPTS were mixed and a solution of 0.56g (2.7mmol) DCC in



1.5mL dry dichloromethane added within 10min at 0°C, white precipitate. The mixture was stirred 15min at 0°C and 2h at room temperature, filtrated, the solvent evaporated at low pressure and the residue twice extracted with 25mL toluene, the solvent evaporated and the crude product purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f: 0.44) to yield 1.1g (90%) of a colourless liquid. $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +16.9^\circ$ (c = 1.5, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.25 (t, $^4J_{\text{(H,H)}} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.02 (t, $^4J_{\text{(H,H)}} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.94 (t, $^4J_{\text{(H,H)}} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 5.32-5.26 (m, 1H, CH), 3.68-3.56 (m, 12H, OCH₂), 3.51-3.48 (m, 2H, CH₂), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 1.32 (d, $^3J_{\text{(HH)}} = 6.5$ Hz, 3H, CH₃), 0.23 (s, 9H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 163.89, 144.27, 138.21, 132.21, 132.15, 125.30, 102.10, 97.08, 93.05, 73.56, 71.90, 70.77, 70.74, 70.63, 70.60, 70.59, 70.49, 59.00, 16.69, -0.25; MS-EI (80eV, 140°C): *m/z* (%) = 327 (100) [C₁₂H₁₂SiOI]⁺, 59 (90) [C₃H₇O]⁺, 157 (43) [C₇H₁₅O₄]⁺, 385 (40) [C₁₅H₁₈O₂Si]⁺, 73 (30) [C₃H₉Si]⁺, 548 (2) [M]⁺; HRMS (80eV, 140°C): *m/z* = 548.10844 (calcd. 548.10913 for [C₂₂H₃₃O₆Si]⁺), 516.08472 (calcd. 516.08289 for [C₂₁H₂₉O₅Si]⁺); HPLC (CH₂Cl₂, 3% MeOH, 1ml/ min): 98.8% in the peak area; Anal. C: 48.20 H: 5.93 (calcd. C: 48.18 H: 6.06); IR (KBr) 2956, 2874, 2154, 1723, 1558, 1452, 1427, 1352, 1280, 1250, 1209, 1115, 958, 857, 846, 765, 720, 675, 656cm⁻¹.

(1S)-1-Methyl-2-oxo-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate 18

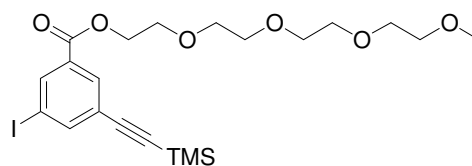
0.70g (2mmol, ~98%) 3-Iodo-5-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-benzoic acid **16**, 0.59g (1.25eq, 2.50mmol) 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl (2S)-2-hydroxypropanoate **8'**, 0.16g (0.27eq, 0.54mmol) DPTS were mixed and a solution of 0.57g (1.38eq, 2.76mmol) DCC in 2mL dry dichloromethane added within 10min at 0°C, white precipitate



after 5 minutes. The mixture was stirred over night, filtrated, the solvent evaporated, 20mL toluene added and the suspension stored over night at 8°C. The white residue was removed by filtration, the solvent evaporated and the yellow crude product purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f : 0.54) to yield 1.0g (91%) of a slightly yellow liquid. $[\alpha]_D^{23} = +11.9^\circ$ ($c = 1.45$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 296±2K): δ 8.29 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.07 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.96 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 5.30 (q, $^3J_{(\text{H,H})} = 7$ Hz, 1H, CH), 4.34-4.26 (m, 2H, OCH_2), 3.71-3.64 (m, 2H, OCH_2), 3.62-3.57 (m, 6H, OCH_2), 3.52-3.50 (m, 2H, OCH_2), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 1.61 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 7\text{Hz}$, 3H, CH_3), 0.22 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 297K): δ 170.28, 163.73, 144.68, 138.32, 132.33, 131.11, 125.46, 101.92, 97.31, 93.09, 71.89, 70.60, 70.58, 70.55, 69.56, 68.82, 64.48, 59.00, 16.96, -0.28; MS (EI, 80eV, 70°C): m/z (%) = 327 (100) $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OSi}]^+$, 343 (20) $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Si}]^+$, 299 (6) $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Si}]^+$, 157 (30) $[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4]^+$, 103 (10) $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2]^+$, 75 (5) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 73 (18) $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 59 (87) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+$, 562 (5) $[\text{M} = \text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{Si}]^+$; HRMS (EI, 80eV, 70°C): $m/z = 562.08922$ (calcd. 562.08838 for $[\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{Si}]^+$); HPLC (CH_2Cl_2 , 3% MeOH, 1ml/ min): 100% in the peak area; Anal. C: 47.01 H: 5.69 (calcd. C: 46.98 H: 5.56); IR (KBr) 3486, 3434, 3068, 2986, 2957, 2898, 2877, 2823, 2726, 2158, 1757, 1732, 1689, 1589, 1556, 1453, 1427, 1411, 1384, 1349, 1309, 1278, 1250, 1199, 1118, 1095, 1045, 1027, 995, 984, 959, 911, 882, 858, 847, 766, 725, 702, 673, 656, 567, 526, 478, 401 cm^{-1} .

3,6,9,12-Tetraoxatridec-1-yl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **19**

0.46g (1.34mmol, ~99%) 3-Iodo-5-(2-(trimethylsilyl)-ethynyl)-benzoic acid **16**, 0.34g (1.2eq, 1.63mmol, ~98%) 2-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethanol (tetraglyme), 0.12g (0.3eq, 0.41mmol) DPTS were mixed and a solution of 0.34g (1.25eq, 1.65mmol) DCC in 1mL dry dichloromethane added at 0°C, white precipitate. The mixture was stirred over night at room temperature, filtrated, the solvent evaporated at low pressure, 20mL toluene added and the suspension stored over night at 8°C. The residue was removed by filtration, the solvent evaporated and the yellow crude product purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f : 0.50) to yield 0.49g (75%) of a pale yellow liquid. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 296±2K): δ 8.28 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 8.05 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.95 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-H), 4.46-4.44 (m, 2H, OCH_2), 3.81-3.79 (m, 2H, OCH_2), 3.68-3.60 (m, 12H, OCH_2), 3.52-3.50 (m, 2H, OCH_2), 3.34 (s, 3H, OCH_3),

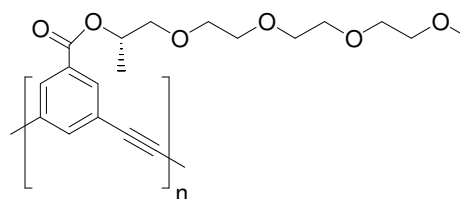


0.23 (s, 9H, Si(CH₃)₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 164.41, 144.41, 138.25, 132.26, 131.75, 125.38, 102.04, 97.18, 93.07, 71.91, 70.64, 70.62, 70.61, 70.51, 69.04, 64.58, 59.01, -0.25; MS (EI, 80eV, 80°C): *m/z* (%) = 327 (74) [C₁₂H₁₂OSi]⁺, 371 (100) [C₁₄H₁₆O₂Si]⁺, 157 (27) [C₇H₁₅O₄]⁺, 103 (22) [C₅H₁₁O₂]⁺, 75 (8) [C₃H₇O₂]⁺, 73 (38) [C₃H₉Si]⁺, 59 (89) [C₃H₇O]⁺, 534 (5) [M]⁺; HRMS (EI, 80eV, 80°C): *m/z* = 534.09426 (calcd. 534.09344 for [C₂₁H₃₁O₆Si]⁺), 489.05833 (calcd. 489.05942 for [C₁₉H₂₆O₅Si]⁺), 370.99537 (calcd. 370.99643 for [C₁₄H₁₆O₂Si]⁺), 326.97144 (calcd. 326.97021 for [C₁₂H₁₂OSi]⁺); HPLC (CH₂Cl₂, 3% MeOH, 1ml/ min): 100% in the peak area; Anal. C: 47.20 H: 5.87 (calcd. C: 47.19 H: 5.85); IR (KBr) 3480, 3447, 3068, 2986, 2957, 2898, 2877, 2827, 2726, 2158, 1757, 1732, 1685, 1620, 1589, 1556, 1453, 1427, 1411, 1384, 1349, 1309, 1278, 1250, 1199, 1118, 1095, 1046, 1029, 995, 959, 911, 880, 858, 847, 766, 725, 702, 673, 656, 478cm⁻¹.

Polymersynthese

Poly(*m*-aryleneethynylene) P1

250mg (0.46mmol) (1*S*)-1-Methyl-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **17** and 9mg CuI (0.1eq, 0.046mmol) were loaded under

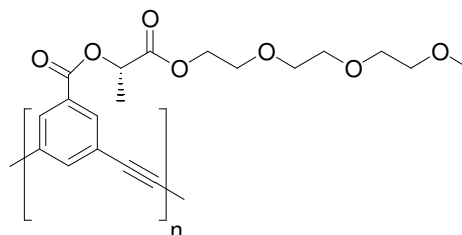


argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed dimethylformamide (1.5 mL) was submitted to the tube via syringe, 32mg Pd(PPh₃)₄ (0.06eq, 0.028mmol) and 0.4mL 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (6eq, 2.7mmol) were added immediately followed by addition of 16μL distilled water (1.9eq, 0.88mmol). The sealed tube was heated in the microwave for 12 minutes at 60°C. The obtained clear orange solution was dropped in 200mL ice cold diethylether, the yellow precipitated polymer redissolved in dichloromethane and passed through a short column of silica gel to give 70mg (45%) of an orange solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 8.17 (d, ⁴J_{(H,H)}} = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (t, ⁴J_{(H,H)}} = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 5.39-5.35 (m, 1H, CH), 3.73-3.58 (m, 12H, OCH₂), 3.50-3.48 (m, 2H, CH₂), 3.32 (s, 3H, OCH₃), 1.38 (d, ³J_{(HH)}} = 6.5 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 164.43, 138.12, 132.78, 131.54, 123.56, 89.01, 73.62, 71.88, 70.79, 70.71, 70.60, 70.46, 58.93, 16.78; ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 296±2K): δ 7.73 (bs, 1H, Ar-H), 7.43 (bs, 1H, Ar-H), 4.95 (bs, 1H, CH), 3.36-3.11 (m, 12H, OCH₂), 2.95 (bs, 3H, OCH₃), 1.04 (bs, 3H, CH₃); Anal. C: 65.37 H: 7.195 (calcd. for (C₁₉H₂₄O₆)_n C: 65.50 H: 6.94); IR (KBr) 3419, 2979, 2917, 2873, 1720, 1599, 1453, 1384, 1353, 1287, 1245, 1199, 1110, 941, 889, 764, 676, 531cm⁻¹; SEC

(THF, 30°C): $M_w = 27750$ g/mol, $M_n = 12350$ g/mol, PDI (M_w/M_n) = 2.25; UV/ vis (CHCl_3 , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 290nm, 304nm shoulder (0.99/ 14.4 \pm 1mg/L), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit $\epsilon_{\text{ru}} \sim 676 \pm 48\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, UV/ vis (CH_3CN , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 287.5nm (0.86/ 14.4 \pm 1mg/L), $\epsilon_{\text{ru}} \sim 589 \pm 38\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, UV/ vis (1% CH_3CN , 99% H_2O , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 275.5nm (0.56/ 14.4 \pm 1mg/L), $\epsilon_{\text{ru}} \sim 382 \pm 25\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Poly(*m*-aryleneethynylene) P2

138mg (0.245mmol) (1*S*)-1-Methyl-2-oxo-3,6,9,12-tetraoxatridec-1-yl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **18** and 6mg CuI (0.12eq, 0.03mmol) were



loaded under argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed dimethylformamide (1.5mL) was submitted to the tube via syringe, 21mg (0.07eq, 0.018mmol) Pd(PPh₃)₄ and 0.22mL (6eq, 1.45mmol) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene were added immediately followed by addition of 9 μ L (2eq, 0.5mmol) distilled water. The sealed tube was heated in the microwave for 25 minutes at 60°C. The obtained clear orange-brown solution was dropped in 100mL ice cold diethylether, the precipitated polymer redissolved in dichloromethane and passed through a short column of silica gel. A second precipitation in 10mL cold diethylether yielded 30mg (34%) of a brown solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 299K): δ 8.21 (s, 2H, Ar-H), 7.90 (s, 1H, Ar-H), 5.38-5.34 (m, 1H, CH), 4.36-4.28 (m, 2H, OCH₂), 3.69-3.49 (m, 10H, CH₂), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 1.66 (d, ³J_(HH) = 6 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296 \pm 2K): δ 177.57, 170.33, 164.32, 138.54, 132.99, 130.51, 123.68, 89.03, 71.90, 70.58, 69.61, 68.85, 68.42, 64.50, 58.97, 17.03; ¹H NMR (500 MHz, CD₃CN, 296 \pm 2K): δ 7.70 (broad, 3H, Ar-H), 5.17 (bs, 1H, CH), 4.27 (bs, 2H, OCH₂), 3.80-3.30 (broad, 12H, OCH₂), 3.26 (bs, 3H, OCH₃), 1.60 (bs, 3H, CH₃); Anal. C: 61.98 H: 5.86 (calcd. for (C₁₉H₂₂O₇)_n C: 62.97 H: 6.12); IR (KBr) 3429, 3068, 2919, 2873, 2812, 2715, 1757, 1728, 1675, 1624, 1597, 1451, 1384, 1352, 1281, 1241, 1201, 1114, 1093, 1044, 1025, 896, 852, 768, 678, 536cm⁻¹; SEC (THF, 30°C): $M_w = 26015$ g/mol, $M_n = 13920$ g/mol, PDI (M_w/M_n) = 1.87; UV/ vis (CHCl_3 , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 290nm, 306nm shoulder (1.21/ 15.2 \pm 1.6mg/L), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit $\epsilon_{\text{ru}} \sim 754 \pm 70\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, UV/ vis (CH_3CN , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 286.5nm (0.93/ 15.2 \pm 1.6mg/L), $\epsilon_{\text{ru}} \sim$

$577 \pm 54 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, UV/vis (1% CH_3CN , 99% H_2O , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 267.5nm (0.93/14.9 \pm 1mg/L), $\epsilon_{\text{ru}} \sim 591 \pm 40 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Tetrakis(triphenylphosphin) palladium Pd(PPh₃)₄

2.36g (5eq, 9mmol) Triphenylphosphin and 0.32g (1.8mmol) PdCl_2 were suspended in 15mL dimethyl sulfoxide, the yellow mixture degassed by two freeze-pump-thaw-cycles and heated to $150\text{-}160^\circ\text{C}$ to become a homogenous red solution. The solution was stirred for additional 15 minutes at 155°C , the heating device removed and 0.35mL (4eq, 7.2mmol) hydrazin hydrate were added via a syringe. A vigorous reaction takes place with evolution of nitrogen. The dark solution is then immediately cooled with a water bath, without stirring. The mixture is filtrated under argon on a coarse, sintered-glas, the remaining yellow solid washed successively with 5ml cold, degassed ethanol and twice with 10ml degassed diethylether and dried at the oil pump still within the sintered-glas funnel over night to yield 1.85g (89%) of a bright yellow solid. The product can be stored under argon in the dark for several weeks.

2.4 Literatur

- [1] R. B. Prince, L. Brunsveld, E. W. Meijer, J. S. Moore, *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, 39, 228.
- [2] L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 6175.
- [3] O. Henze, W. J. Feast, F. Gardebien, P. Jonkheijm, R. Lazzaroni, P. Leclere, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 5923.
- [4] E. R. Lermo, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Chemical Communications (Cambridge)* **1999**, 791.
- [5] H. Nemoto, S. Takamatsu, Y. Yamamoto, *Journal of Organic Chemistry* **1991**, 56, 1321.
- [6] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *Journal of Organic Chemistry* **1969**, 34, 2543.
- [7] F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin, III, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 10001.
- [8] S. J. Havens, P. M. Hergenrother, *Journal of Organic Chemistry* **1985**, 50, 1763.
- [9] M. I. Bruce, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, 283, 339.
- [10] O. Mongin, C. Papamicael, N. Hoyler, A. Gossauer, *Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, 5568.
- [11] H. Gilman, P. R. Van Ess, *Journal of the American Chemical Society* **1933**, 55, 1258.
- [12] J. S. Moore, S. I. Stupp, *Macromolecules* **1990**, 23, 65.
- [13] H. Haeger, W. Heitz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, 1821.
- [14] A. Khan, S. Hecht, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2004**, 300.
- [15] A. Khan, C. Kaiser, S. Hecht, *Angewandte Chemie, International Edition* **2006**, 45, 1878.
- [16] L. Brunsveld, E. W. Meijer, R. B. Prince, J. S. Moore, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 7978.
- [17] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, 277, 1793.
- [18] R. B. Prince, J. G. Saven, P. G. Wolynes, J. S. Moore, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 3114.

