

5 Eigenschaften von PmPE`s mit unpolaren Seitenketten

Van der Waals und hydrophobe Wechselwirkungen werden in biologischen Systemen effektiv genutzt, um geordnete Strukturen aufzubauen. Der gezielte Einsatz unpolarer Systeme in der supramolekularen Chemie, zum Design genau definierter Architekturen war dagegen, aufgrund der vorliegenden geringen Heterogenität, bisher stark eingeschränkt. Die Gruppe von Moore synthetisierte *Oligo(meta-phenylenethinylene)* (*OmPE`s*) **A** mit einer unpolaren, chiralen (*S*)-3,7-Dimethyl-1-octyl-Seitenkette, die aufgrund ihrer speziellen Architektur, in unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. *n*-Heptan, eine geordnete, helikale Struktur einnehmen können (Abb.1).^[1]

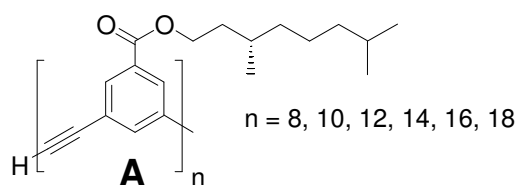


Abb.1 Moores *OmPE`s* mit unpolarer, chiraler Seitenkette.^[1]

Das aromatische Rückgrat und die Seitenketten bestehen aus Kohlenwasserstoffen, entsprechend weist das System nur eine geringe Heterogenität auf. Die Phenylenethinyleneinheiten sind im Vergleich zur Seitenkette etwas polarer, deshalb kann durch selektive Solvatisierung mit unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Heptan konformationelle Ordnung induziert werden. Zwischen der Kettenlänge der synthetisierten Oligomere und deren Faltungseigenschaften besteht ein enger Zusammenhang. Anhand spektroskopischer Methoden konnte gezeigt werden, dass Oligomere mit Kettenlängen von $n > 10$ in *n*-Heptan eine gefaltete, helikale Struktur ausbilden. So kann, z.B., im CD-Spektrum, in *n*-Heptan, ein sich mit zunehmender Kettenlänge intensivierender Cotton-Effekt gemessen werden, der auf *M*-Helizität schließen lässt. Die Voraussetzung für das Auftreten eines CD-Signals ist dabei eine definierte, geordnete Anordnung der chiralen Seitenketten, wie im Fall einer helikalen Konformation, die es ermöglicht, Chiralität in einem kooperativen Effekt auf das Polymerrückgrat zu übertragen.

Chloroform (good solvent)^[2] kann sowohl die Seitenketten, als auch das aromatische Rückgrat gut solvatisieren, daher ist die ausgedehnte, geknäuelte Konformation bevorzugt, während unpolare Lösungsmittel, wie Cyclohexan oder *n*-Heptan (poor solvent)^[2], nur die Seitenketten gut solvatisieren können. Das ist neben den stabilisierend wirkender aromatischen π,π -Wechselwirkungen überlappender Einheiten die Triebkraft für die Faltung in die

helikale Konformation. Der Übergang zwischen gefalteter und geknäuelter Konformation kann anhand von Titrationsexperimenten näher untersucht werden. So erfolgt im Absorptionsspektrum eine Zunahme des Bandenverhältnisses ($abs_{303\text{ nm}}/abs_{287\text{ nm}}$) für $n > 10$, wenn die Konzentration von Chloroform in *n*-Heptan schrittweise erhöht wird, bezeichnend für den Entfaltungsvorgang. Nur im Falle sehr hoher *n*-Heptan Konzentrationen (>95Vol%) kann im CD-Spektrum ein Cotton-Effekt beobachtet werden, der sich bei weiterer Zunahme der Heptankonzentration stark intensiviert, ein Anzeichen kooperativer Wechselwirkungen. Bereits oberhalb von 30°C tritt kein Cotton-Effekt mehr auf, obwohl sich die helikale Konformation in *n*-Heptan beim Erwärmen auf 80°C, wie das Absorptionsspektrum beweist, nur wenig destabilisiert. Nach plötzlicher Abkühlung auf 20°C kann die Veränderung des CD-Signals in Abhängigkeit der Zeit registriert werden. Die Intensität nimmt dabei über Stunden zu, im Falle des Dodecamers wird das Gleichgewicht erst nach etwa 4 Stunden erreicht. Alle CD-Graphen schneiden sich in einem gemeinsamen Punkt bei 292 nm. Dieser so genannte isodichroische Punkt beweist, dass das Oligomer nur eine stabile, helikale Konformation einnimmt, während der Drehsinn mit der Zeit zunimmt. Da im gleichen Zeitraum eine leichte Abnahme der Absorption beobachtet werden konnte, wurde darauf geschlossen, dass die Intensitätszunahme des CD-Signals zumindest teilweise auf intermolekularer Aggregation in Säulenarchitektur beruht.^[1] Es muss auch berücksichtigt werden, dass die Organisation der Seitenketten stark zeitabhängig ist. Eine dichtere Packung mit der Zeit führt zu einer stärkeren kooperativen Wechselwirkung, verbunden mit einem intensiveren Cotton-Effekt, ohne dass dabei eine Veränderung der Konformation auftritt. Die gemessene CD-Intensität wird demnach nicht nur von der Lösungsmittelpolarität stark beeinflusst, sondern ist auch stark temperatur- und zeitabhängig.

Weitere *ortho*^[3]- **B** und *meta*^[4] Poly(phenylenethinylene) (PPE's) **C** mit unpolarer racemischer Ethylhexylseitenkette wurden kürzlich von Anzar Khan in der Arbeitsgruppe Hecht synthetisiert (Abb. 2).

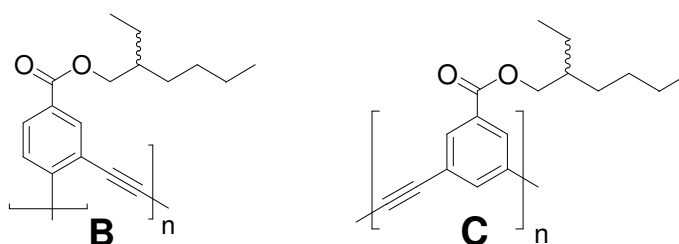


Abb.2 In der Hechtgruppe synthetisierte PoPE's **B** und PmPE's **C** mit unpolarer Ethylhexylseitenkette.

Die Polykondensation zu defektfreien^[4] *ortho*-PPE's **B** führte aufgrund der größerer sterischen Hinderung in *ortho*-Position während des Kupplungsschrittes zu kürzeren Polymeren, während die Polykondensation *meta*-verknüpfter Monomere die entsprechenden PmPE's **C** mit größerer Molekulargewichtsverteilung, in höherer Ausbeute ergab. Die spektroskopische Untersuchungen der PoPE's zeigen einen lösungsmittelinduzierten Konformationswechsel zwischen ausgedehnter Knäuel- und geordneter helikaler Konformation, den erstes experimentelles Beweis für die lösungsmittelgetriebene Faltung eines PoPE-Rückgrates.^[3]

Bisher sind nur wenige Beispiele von PPE's mit unpolaren Seitenketten in der Literatur beschrieben worden. Im folgenden Kapitel sollen Aufbau und optoelektronische Eigenschaften defektfreier PmPE's mit homochiralen, unpolaren Seitenketten untersucht werden. Besonderes Interesse gilt dabei den Faltungseigenschaften, dem Chiralitätstransfer und dem Einfluss intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, im Fall des Amidpolymers, auf die Stabilität der helikalen Konformation.

5.1 Monomer- und Polymersynthese

Zur Darstellung der unpolaren, enantiomerenreinen Seitenketten **50** und **53** kann von kommerziell erhältlichem, chiralem *S*-Milchsäuremethylester (>99%ee) ausgegangen werden.

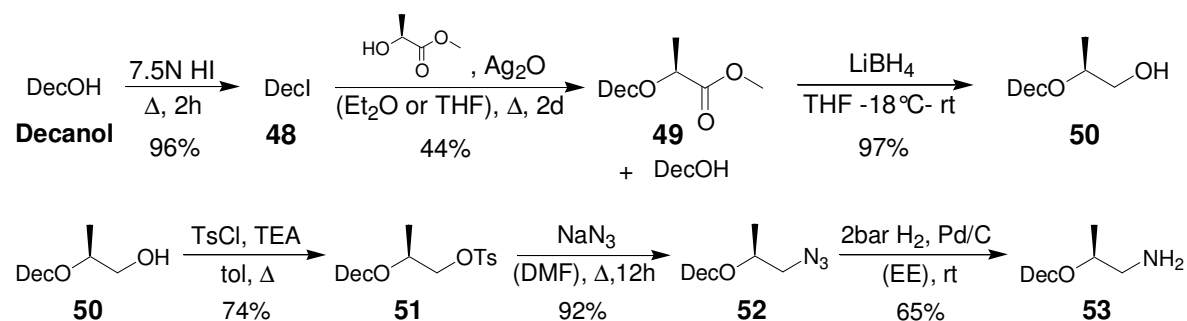


Abb. 3 Schema zur Synthese enantiomerenreiner, unpolarer Seitenketten **50** und **53**.

Die Umsetzung des *S*-Milchsäuremethylesters mit Ioddekan **48**, das leicht aus Dekanol und konzentrierter Iodwasserstoffsäure zugänglich ist, ergibt in Gegenwart von Silberoxid den Decylether **49**, als Nebenprodukt bildet sich *n*-Decanol. Durch Reduktion von **49** mit Lithiumborhydrid entsteht der Alkohol **50** (Abb. 3). Das chirale Amin **53** ist durch Aktivierung von **50** mit Tosylchlorid, Umsetzung mit Natriumazid zur Azidoverbindung **52** und anschließender Reduktion mit Wasserstoff erhältlich (Abb. 3). Der Einsatz relativ milder Reaktionsbedingungen ist existenziell für den Erhalt der stereochemischen Information. Das acide Proton an C^α kann von starken Basen wie NaH oder LiAlH₄ unter Racemisierung angegriffen werden. Bei den synthetisierten Seitenketten **50** und **53** handelt es sich um

enantiomerenreine Verbindungen mit einem ee-Wert >99%. Weder aus Messungen mit chiralen GC-Säulen noch aus der Auswertung der NMR-Spektren der aus **50** und **53** synthetisierten Mosherester^[5] ergeben sich Hinweise auf das andere Enantiomere.

Für den Aufbau von Monomeren **54** und **55** mit einem für die Polykondensation günstigen AB'-Substitutionsmuster können die unpolaren Seitenketten **50** und **53** unter DCC-Aktivierung an die Benzoesäure **16** gekuppelt werden (Abb. 4).

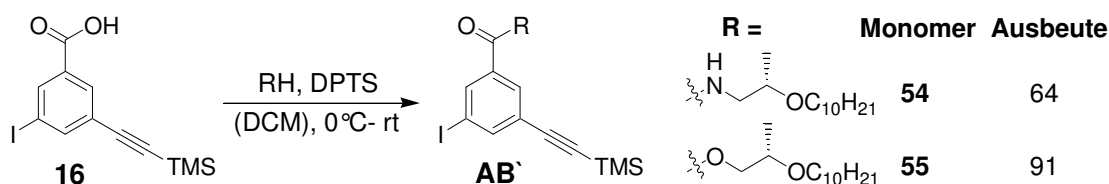


Abb. 4 Reaktionsschema zum Aufbau der Monomere mit AB'-Substitutionsmuster **54** und **55** (Das A im Kürzel AB' steht für die Halogensubstitution und das B für die Acetyleneinheit. Im Falle der TMS-geschützten Acetyleneinheit verwendet man ein B' als Symbol.)

Die stöchiometrische Balance ist entscheidend für das Kettenwachstum in der schrittweise verlaufenden Polykondensation. Zur Synthese von Polymeren mit hohem Molekulargewicht eignen sich daher Monomere mit einer AB-Architektur am besten, die 1:1 Stöchiometrie ist bereits durch die Monomerarchitektur gewährleistet.

Die Monomere **54** und **55** wurden in der Mikrowelle polykondensiert (Abb. 5). Dafür wurden spezielle Sonogashira-Reaktionsbedingungen^[4] gewählt, die die Konzentration an freien Acetyleneinheiten in der Reaktionslösung gering halten und dadurch die Ausbildung von Diin-Strukturdefekten, durch Homokupplungsreaktionen, vermeiden helfen.^[6]

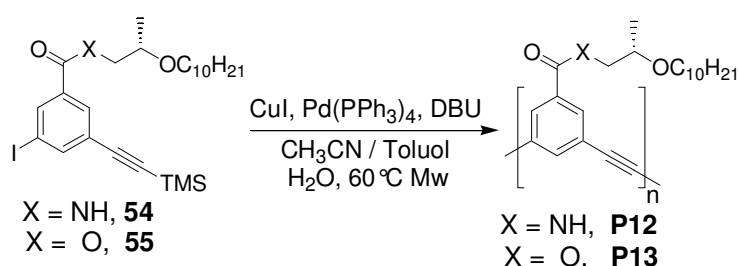


Abb.5 Sonogashira-Polykondensation unpolarer AB'-Monomere **54** und **55** unter Verwendung des „in situ“ Aktivierungsprotokolls^[4] und Mikrowelleneinstrahlung.

Zur Optimierung der Polykondensation wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet. Dabei stand nicht die Maximierung der Ausbeuten im Vordergrund, sondern die Synthese langer Polymere mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung und möglichst geringem Polydispersitätsindex (PDI).

Reines Toluol oder Benzol eignet sich nicht gut als Lösungsmittel für Umsetzungen in der Mikrowelle. Da die aromatischen Kohlenwasserstoffe über kein ausgeprägtes Dipolmoment verfügen, erwärmen sie sich nicht. Die Anwesenheit mikrowellenabsorbierender Verbindungen wie DBU, Pd(PPh₃)₄, CuI oder auch geringer Mengen Wasser im Reaktionsansatz ermöglichen die Durchführung von Sonogashira-Reaktionen auch in der Mikrowelle, trotz vergleichsweise unpolarem Reaktionsmedium. Bei der Synthese von Polymer **B** (Abb. 2) konnte jedoch kein reaktionsbeschleunigender Effekt durch Mikrowelleneinstrahlung in Toluol beobachtet werden.^[3] Durch die Zugabe von Acetonitril in verschiedener Konzentration zu Toluol wurde die Polarität des Reaktionsmediums deutlich erhöht, dadurch verstärkt sich die Wechselwirkung mit den Mikrowellen und die Reaktionszeit kann auf 20-30 Minuten begrenzt werden. Neben dem Acetonitrilanteil im Reaktionsgemisch wurden auch die Wasserkonzentration und die Reaktionszeiten variiert. Einen Überblick zu den durchgeführten Polykondensationen gibt Tabelle 1. Die Aufarbeitung der Polymere erfolgte durch Fällung der Reaktionslösung in Methanol, Filtrieren des in Dichlormethan gelösten Polymerniederschlags über eine kurze Silicagel-Säule und einer weiteren Fällung in Methanol. Die Prozedur ermöglicht die Abtrennung von überschüssigen DBU, Katalysatorresten, Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht und eventuell gebildeten oligomeren Makrocyclen. Die frisch gefällten Polymere sind nur schwach gelb/ orange gefärbt, dunkeln jedoch bei Luftkontakt schnell nach.

Tabelle 1 Polykondensationsexperimente mit unpolaren AB'-Monomeren gemäß Abb. 5.¹⁾

Nr.	Monomer	Lösungsmittel ²⁾	H ₂ O eq	Reaktionszeit/ min	M _w g/mol	M _n g/mol	PDI ³⁾	P _n ⁴⁾	Ausbeute ⁵⁾
1	54 ⁶⁾	25	5	30	22200	16200 ⁹⁾	1.35	47	78
2	54 ⁶⁾	12.5	5	30	26050	19200 ⁹⁾	1.35	56	37
3	54 ⁶⁾	6.3	10	35	26000	21750 ⁹⁾	1.20	64	26
4	55 ⁷⁾	60	10	20	125100	40600	3.08	119	59
5	55 ⁷⁾	40	10	25	64850	42750	1.50	125	17
6	55 ⁸⁾	25	4.5	45	83080	48935	1.70	143	33

¹⁾ Reaktionsbedingungen: 1 eq AB'-Monomer, 6 mol% CuI, 6 mol% Pd(PPh₃)₄, 6 eq DBU, 60 °C, 600 W Mikrowelle^[4], Lösungsmittelvolumen: 0.4 ml; ²⁾ % CH₃CN in Toluol; ³⁾ PDI = M_w/M_n; ⁴⁾ gemäß M_n, GPC-Messungen in THF bei 40 °C; ⁵⁾ isolierte Ausbeute nach Filtrieren über eine kurze Silicagel-Säule in CH₂Cl₂ und 2. Fällung in Et₂O; ⁶⁾ Monomerenkonzentration 0.17 mol/l; ⁷⁾ 0.14 mol/l; ⁸⁾ 0.21 mol/l; ⁹⁾ Das tatsächliche Molekulargewicht ist wahrscheinlich größer als die GPC-Messungen vermuten lassen, da die helikale Konformation in THF ein kleineres hydrodynamisches Volumen als der verwendete Polystyrolstandard hat.

Ein hoher prozentualer Anteil an Acetonitril führt tendenziell zu höheren Ausbeuten (Nr.1,4). Während der Polykondensation kam es jedoch im Ansatz Nr.4 zur Bildung eines Polymerniederschlags. Demnach hat die gewählte Acetonitrilkonzentration in Toluol einen großen Einfluss auf die maximale Kettenlänge, da die Polykondensation nur in Lösung möglich ist. Der beobachtete Effekt könnte vielleicht ausgenutzt werden um die maximale Kettenlänge zu steuern. Das Polymer aus Ansatz Nr.4 ist für spektroskopische Untersuchungen ungeeignet, aufgrund großer Polydispersität, und der, auch in Nr.1 gemessenen, bimodalen Molekulargewichtsverteilung. Bei den verbleibenden Polykondensationsansätzen mit geringerem Acetonitrilanteil (**P12** Nr.2,3; **P13** Nr.5,6) konnte keine Polymerfällung aus dem Reaktionsmedium beobachtet werden. Die isolierten Polymere sind länger als ihre polaren Analoga (Kapitel 2) und verfügen über eine monomodale Molmassenverteilung mit einer für Polykondensationen typischen, im Falle von **P12** geringen Polydispersität. Die Varianz der Wasserkonzentration und der Reaktionsdauer scheinen keinen signifikanten Einfluss auf die Kettenlänge und Polydispersitäten der isolierten Polymere zu haben. Längere Reaktionszeiten können jedoch die Ausbeute erhöhen (Nr.5 vs. Nr.6) vielleicht war dafür aber auch die höhere Monomerenkonzentration im Reaktionsansatz verantwortlich. Für die optischen Messungen wurden **P12** (Nr.2) und **P13** (Nr.6) ausgewählt (Abb.6). **P12** (Nr.3) weist zwar etwas günstigere Eigenschaften auf, aufgrund geringer Verunreinigungen im Protonenspektrum wurde **P12** (Nr.2) der Vorzug gegeben.

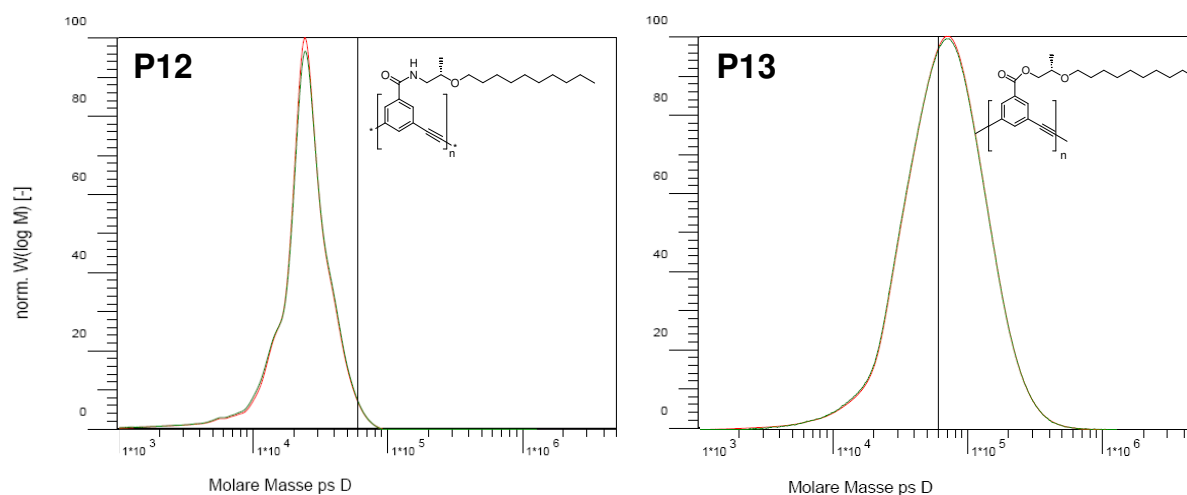


Abb. 6 Monomodale Molekulargewichtsverteilung der für optische Messungen ausgewählten Polymere **P12** (Nr. 2) und **P13** (Nr. 6) (GPC, THF, 40 °C, UV_{230(280) nm}-Detektor).

Das tatsächliche Molekulargewicht der Amidpolymere **P12** ist erheblich größer, als die GPC-Messungen vermuten lassen, da Polymer **P12** aufgrund seiner helikalen Konformation in THF

ein kleineres hydrodynamisches Volumen aufweist, als der verwendete Polystyrolstandard. Ausgehend von dieser Überlegung sind die ausgewählten Polymere vermutlich von ähnlicher Länge¹ und daher auch für einen direkten Vergleich ihrer optoelektronischen Eigenschaften geeignet.

5.2 Polymercharakterisierung

5.2.1 Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes

Wie bereits erwähnt, neigen OmPE`s mit unpolarer chiraler Seitenkette neigen in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Heptan zur Aggregation.^[1] Die gemessenen CD-Intensitäten beruhen zumindest teilweise auf intermolekularer Aggregation. Um zu ergründen, ob der gemessene intensive Cotton-Effekt auf Aggregatbildung oder auf Chiralitätstransfer der Seitenketten beruht, wurden vom Polymer **P12** Lösungen verschiedener Konzentration in Cyclohexan angesetzt, die CD-Intensität (Abb. 7) und die zugehörige Absorption (Abb. 8) gemessen. Das Amidderivat **P12** wurde für die Messreihe ausgewählt, da neben hydrophoben Wechselwirkungen auch die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen denkbar wäre.

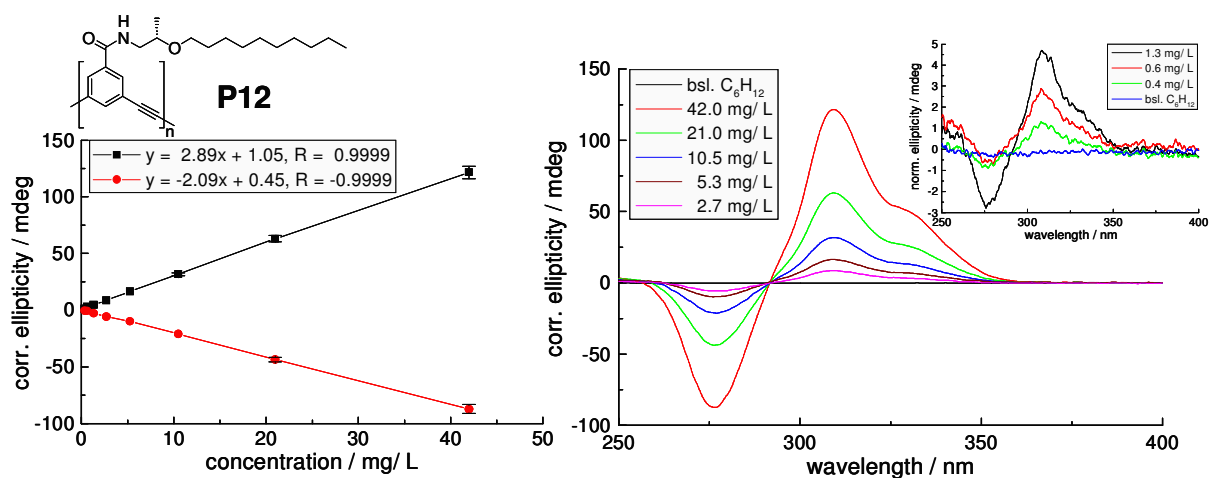


Abb. 7 links Abhängigkeit der CD-Intensität von der Polymerkonzentration in C₆H₁₂, (schwarz: CD_{310 nm}, rot: CD_{280 nm}); rechts CD-Spektren von **P12** für unterschiedlicher Konzentrationen in C₆H₁₂, Raumtemperatur; Die Fehlerbalken geben einen Hinweis auf die, aus begrenzter Wäagegenauigkeit, von ± 0.1 mg, resultierenden Abweichungen.

¹ Für Amidpolymer **P3B** wurde durch *N*-Methylierung und Vergleich der mittels GPC bestimmten M_n-Werte, ein Korrekturfaktor von ~ 2.3 für M_n bestimmt (Kapitel 3).

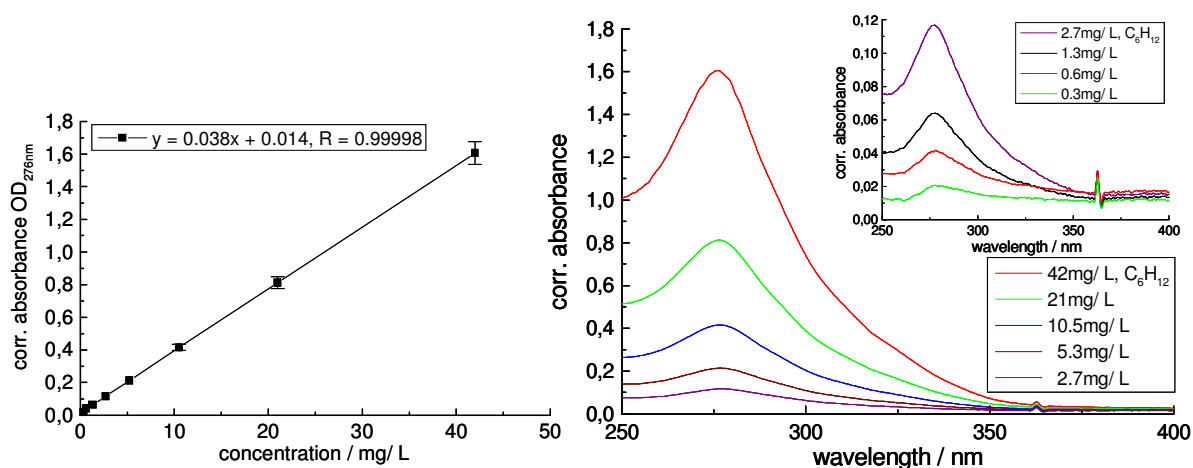


Abb. 8 links Abhängigkeit der maximalen UV-Absorption ($\text{abs}_{276.5 \text{ nm}}$) von der Polymerkonzentration in C_6H_{12} ; **rechts** Absorptionsspektren von **P12** unterschiedlicher Konzentrationen in C_6H_{12} , Raumtemperatur; Die Fehlerbalken geben einen Hinweis auf die, aus begrenzter Wägenauigkeit, von $\pm 0.1 \text{ mg}$, resultierenden Abweichungen.

Im Konzentrationsbereich von 0.3 mg/l bis 42 mg/l besteht sowohl bei den Absorptionsmessungen (Abb. 8) als auch bei den CD-Messungen (Abb. 7) ein linearer Zusammenhang zwischen gemessener Signalintensität und der Polymerkonzentration. Das Lambert-Beersche Gesetz kann daher, in dem für die folgenden optischen Messungen vorgesehenen Konzentrationsbereich, als streng gültig angenommen werden. Die regressierten Geradengleichungen weisen Korrelationsfaktoren von $R \geq 0.9999$ auf, d. h., die Messwerte liegen sehr nah am idealen Verhalten. Der lineare Zusammenhang im CD-Spektrum legt nahe, dass die gemessenen intensiven CD-Signale nicht das Resultat chiraler Aggregatbildung durch intermolekulare Wechselwirkung sind, sondern ausschließlich auf dem, von den homochiralen Seitenketten ausgehenden, kooperativen Chiralitätstransfer beruhen. Da Polymer **P12** unter den Messbedingungen nicht zur Bildung von Aggregaten neigt kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass dies auch für das analoge Esterpolymer **P13** gilt.

5.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

5.2.3 Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Polymerkonformation

Im Folgenden Kapitel soll untersucht werden, welche Lösungsmittel die helikale Konformation stabilisieren können und welche als Denaturant wirken. In diesem Zusammenhang soll im Speziellen der Einfluss möglicher Wasserstoffbrückenbildung im Amidpolymer auf die Strukturbildung in Lösung betrachtet werden. Das Amidpolymer **P12** und das Esterpolymer **P13** wurden UV- und CD-spektroskopisch charakterisiert (Abb. 9).

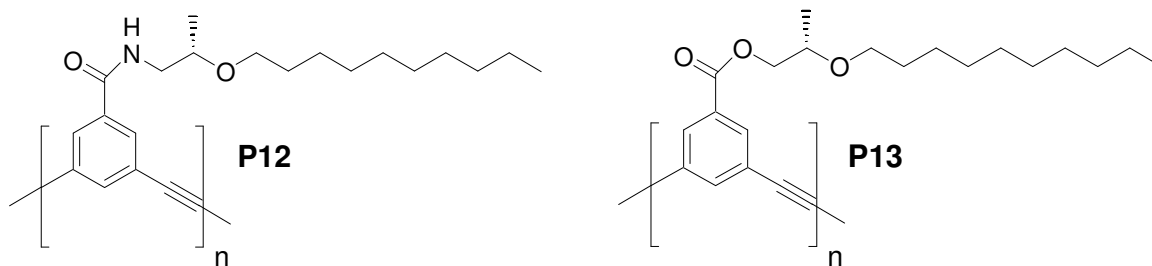


Abb. 9 Für die optische Charakterisierung ausgewählte Polymere **P12** und **P13** mit unpolarer, enantiomerenreiner Seitenkette.

5.2.3.1 Absorptionsmessungen

Das Polymer **P12** mit Amidseitenkette zeigt im Absorptionsspektrum in fast allen gemessenen Lösungsmitteln einen für die helikale Konformation typischen Signalverlauf (Abb.10).

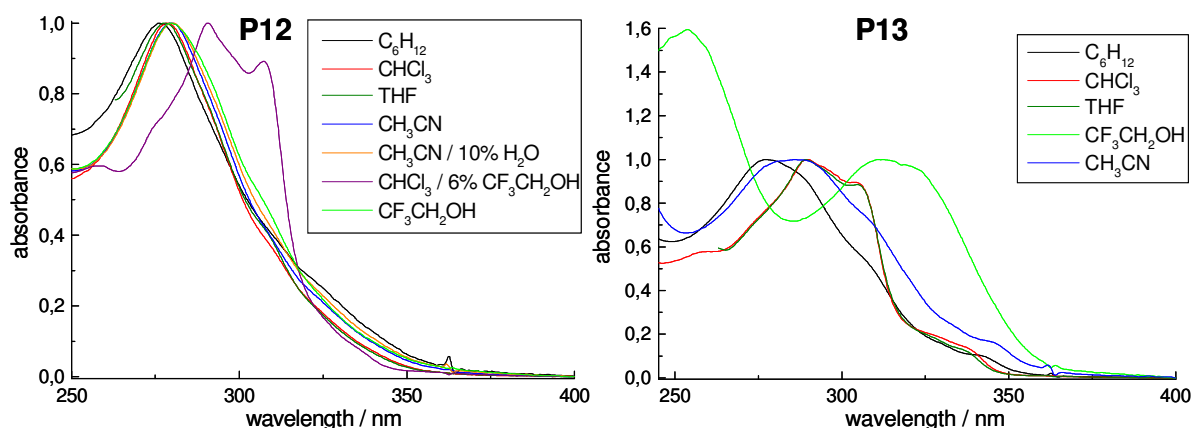


Abb. 10 Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln im Vergleich: **links** Amidpolymer **P12**, **rechts** Esterpolymer **P13**.

Werden der Chloroformlösung 6% Trifluorethanol zugefügt, bildet sich die entfaltete Konformation aus. Diese ist durch eine deutliche Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und einer neuen intensiven Bande bei 307 nm charakterisiert, die auf der Absorption, der transoid angeordneten Einheiten im aromatischen Rückgrat, basiert. Das Polymer **P13** zeigt sowohl in Chloroform als auch in THF eine Bande bei 306 nm vergleichbarer Intensität (Abb. 10). Die Kurven zeigen den gleichen, typischen Signalverlauf einer ungefalteten Konformation. Im unpolaren Cyclohexan tritt dagegen die helikale, geordnete Sekundärstruktur auf, die auch für Acetonitril beobachtet wird. Die sehr breite, stark rotverschobene Absorptionskurve in Trifluorethanol zeigt ein globales Maximum bei 255 nm. Die Ursache für den ungewöhnlichen Signalverlauf ist nicht bekannt.

5.2.3.2 CD-spektroskopische Untersuchungen

Das Polymer **P12** mit amidverknüpfter Seitenkette zeigt in fast allen gemessenen Lösungsmitteln einen ausgeprägten Cotton-Effekt, in einem Bereich in dem, das aromatische Polymerückgrat absorbiert (250-350 nm). Der Kurvenverlauf deutet auf eine *P*-Helix hin (Abb. 11 links).

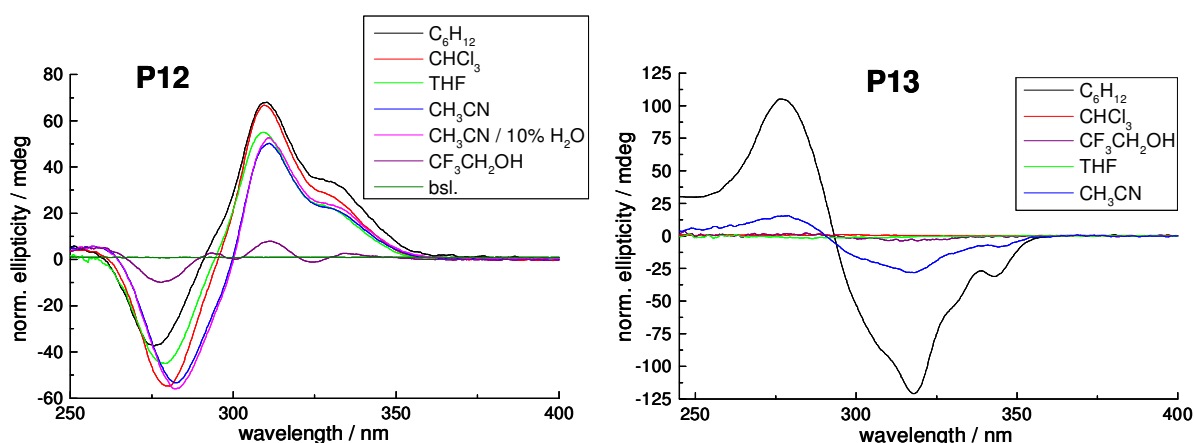


Abb. 11 CD-Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln: **links** Amidpolymer **P12**, **rechts** Esterpolymer **P13**.

Die CD-Signale verlaufen sehr ähnlichen und unterscheiden sich, mit Ausnahme der Messung in Trifluorethanol, nur wenig in ihrer Intensität. Da sich die Graphen nicht in einem isodichroischen Punkt schneiden kann davon ausgegangen werden, dass sich die helikale Konformation mit zunehmender Lösungsmittelpolarität leicht verändert.

Das negative CD-Signal zeigt beim Übergang von Cyclohexan, über Chloroform und THF, nach Acetonitril, eine deutliche Rotverschiebung von 276 nm nach 282.5 nm. Auch ist die Signalintensität im polareren Medium etwas geringer. Möglicherweise werden durch die Wechselwirkung der Amidprotonen mit gut solvatisierenden Lösungsmittelmolekülen die stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen leicht geschwächt, die solvophoben Kräfte gewinnen an Einfluss, der kooperative Effekt zwischen den Seitengruppen schwächt sich ab und das CD-Signal verringert sich entsprechend. Überraschend ist die große Stabilität der helikalen Konformation in den verschiedenen Lösungsmitteln. Solvophobe Wechselwirkungen sind demnach nicht stark genug, um den stabilisierenden Effekt der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen einander überlagernder Amidseitenketten zu überwinden. Nur geringe Mengen an Trifluorethanol in Chloroform, sind geeignet, die Amid-Helix **P12** zu entfalten. Trifluorethanol kann die stabilisierende Wirkung der Wasserstoffbrücken zwischen den Amideinheiten unterbinden. Dadurch gewinnt der solvatisierende Einfluss von Chloroform an Gewicht und die geknäuelte, ausgedehnte Konformation bildet sich aus. Der Prozess ist

reversibel. Wird das Lösungsmittel vollständig verdunstet und das Polymer anschließend in Chloroform gelöst, kann erneut das entsprechende CD-Signal registriert werden. Auf die schrittweise Denaturierung soll im folgenden Kapitel näher eingegangen werden.

Das Esterpolymer **P13** kann keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, daher kann nur in unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan ein intensives CD-Signal gemessen werden (Abb. 10). Dieses ist im Vergleich zu **P12** deutlich intensiver und von spiegelbildlichem Verlauf, entsprechend einer *M*-Helix. Dagegen können Chloroform und THF das Polymerrückgrat und die chiralen Seitenketten gut solvatisieren, die geknäuelte Konformation, ohne geordnete Sekundärstruktur, wird in Lösung bevorzugt.

Der Einfluss polarer Lösungsmittel, wie Acetonitril und Trifluorethanol, auf die Konformation der unpolaren Polymere in Lösung, ist nur schwer nachzuvollziehen. Es ist erstaunlich, dass sich die unpolaren Polymere **P12** und **P13** in diesen Lösungsmitteln gut lösen. Polymerfällung tritt jedoch in Methanol und in *wässrigem* Acetonitril bei einem Wasseranteil >20% auf. Möglicherweise konzentriert sich die solvatisierende Wechselwirkung von Acetonitril auf Interaktionen mit der Ester- bzw. -Amidbindung. Ein schwach kooperativer Effekt zwischen den Seitenketten scheint zu bestehen, im System **P13** kann ein schwacher Cotton-Effekt gemessen werden, demnach liegen beide Polymere, auch bestätigt durch den Kurvenverlauf im Absorptionsspektrum (Abb. 9), in diesem Lösungsmittel, in helikaler Konformation vor. Reines Trifluorethanol wirkt für **P12** als schwacher Helixpromotor, dafür spricht auch der Kurvenverlauf im Absorptionsspektrum (Abb. 9). Der abweichende Signalverlauf im CD-Spektrum ist vielleicht ein Hinweis für das Auftreten einer anderen Konformationen, in diesem Lösungsmittel. Polymer **P13** zeigt dagegen in Trifluorethanol nur ein ganz schwaches Signal, anderen Verlaufes.

5.2.4 Spektroskopische Untersuchungen zum Helix-Knäuel-Übergang

Der Übergang zwischen zufälliger, geknäuelter und helikaler, geordneter Konformation in Lösung kann mit unterschiedlichen spektroskopischen Techniken beobachtet werden. Der Helix-Knäuel-Übergang wurde an den Polymeren **P12** und **P13** unter Verwendung der Kernresonanz-, Absorptions-, CD- und Fluoreszenzspektroskopie näher untersucht. Durch den Einsatz von Titrationsexperimenten können auch Informationen über den energetischen Hintergrund des Faltungseignisses in Erfahrung gebracht werden.

5.2.4.1 Denaturierung im Protonenspektrum

Der Übergang zwischen der kompakten, helikalen Struktur zur ausgedehnten Knäuelkonformation kann gut im Protonenspektrum verfolgt werden (Abb. 12).

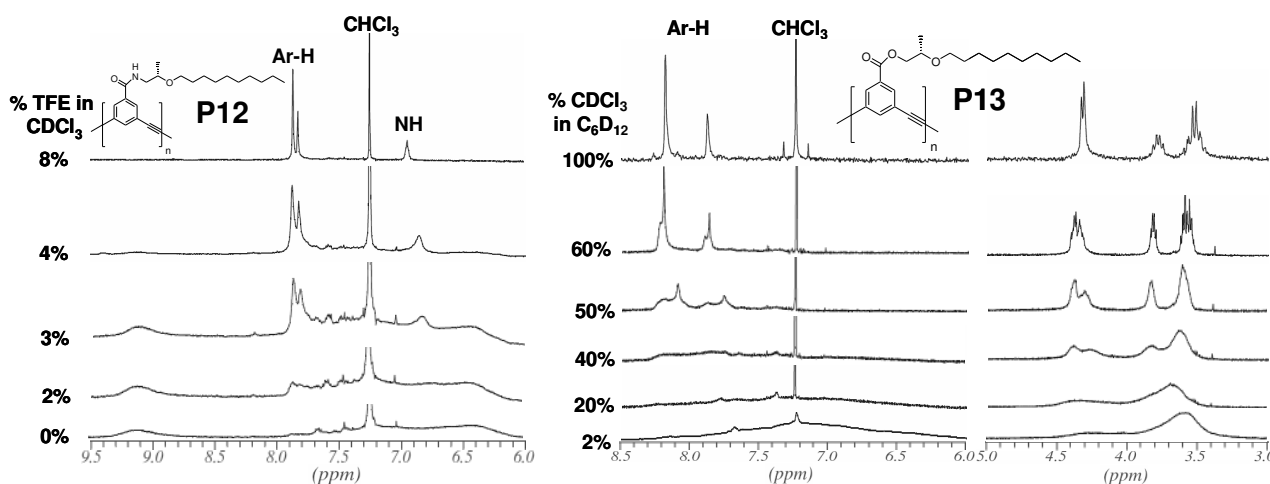


Abb. 12 ^1H NMR Spektren, **links** Aromatenregion von Amidpolymer **P12**, Denaturierung mit TFE in CDCl_3 bei 25°C , **rechts** Aromatenregion und ausgewählter aliphatischer Bereich von Esterpolymer **P13**, Denaturierungsexperiment mit CDCl_3 in C_6D_{12} bei 25°C .

In der helikalen Konformation sind die Wasserstoffatome stark abgeschirmt, daher kommt es zur Signalverbreiterung und zur Abnahme der Signalintensität. Im gefalteten Zustand, sind nur noch sehr breite Signale, geringer Intensität im Aromatenbereich beider Polymere auszumachen. Auch im aliphatischen Bereich treten stark verbreiterte Signale auf, wie in Abb. 12, am Beispiel von **P13** gezeigt wird. Eine Zunahme der Konzentration von Trifluoräthanol im Falle des Amidpolymers **P12** und Chloroform für das Esterpolymer **P13**, erhöht die Auflösung der NMR-Signale, bei zunehmender Intensität, die Polymere entfalten sich. Die von Moore anhand von *OmPE*`s ebenfalls beschriebene Hochfeldverschiebung der Aromatensignale bei einsetzender Faltung in eine helikale Konformation^[7], die durch die Stapelung der aromatischen Einheiten bedingt ist, konnte im Fall von **P12** und **P13** nicht eindeutig beobachtet werden.

5.2.4.2 Denaturierungsexperimente im Absorptionsspektrum

Der Übergang von der geordneten, helikalen Konformation zu einer zufälligen, ausgedehnten Anordnung kann sehr gut im Absorptionsspektrum verfolgt werden. Im entfalteten Zustand treten zwei Maxima auf, da die isolierten Einheiten des Phenylenethylen-Chromophors, in der bevorzugt transoiden Anordnung, ein anderes Absorptionsverhalten zeigen, als im Falle

einer helikalen Konformation, die sich aus cisoid angeordneten Einheiten zusammensetzt. In einem Titrationsexperiment, einer 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 des Amidpolymers **P12** kann durch eine zunehmende Trifluorethanolkonzentration in Chloroform bewirkt werden und mit steigender Chloroformkonzentration in Cyclohexan für Esterpolymers **P13** (Abb. 13).

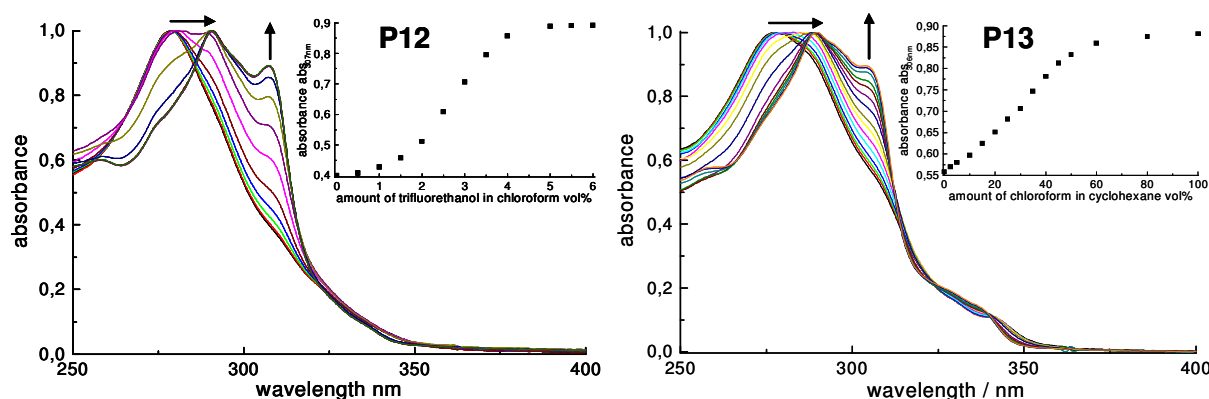


Abb. 13 links Absorptionsspektren von Amidpolymer **P12** in CHCl_3 mit zunehmender $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ -Konzentration, **kleines Fenster** Absorptionsbandenverhältnis ($\text{abs}_{307\text{ nm}}/\text{abs}_{278\text{ nm}}$) als Funktion der TFE-Konzentration in CHCl_3 bei 25°C ; **rechts** Absorptionsspektren von Ester-Polymer **P13** in C_6H_{12} mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration; **kleines Fenster** Absorptionsbandenverhältnis ($\text{abs}_{306\text{ nm}}/\text{abs}_{278\text{ nm}}$) als Funktion der CHCl_3 -Konzentration in C_6H_{12} bei 25°C ; Die Spektren wurden im ungefähr gleichen Konzentrationsbereich gemessen und über die maximale Absorption normiert.

In beiden Beispielen intensiviert sich die Bande bei 307nm (**P12**) bzw. 306nm (**P13**) und es tritt eine deutliche Roverschiebung des Absorptionsmaximums auf. Wird das Bandenverhältnis ($\text{abs}_{307\text{ nm}}/\text{abs}_{278\text{ nm}}$) als Funktion der TFE-Konzentration in CHCl_3 aufgetragen erhält man für **P12** eine sigmoidale Titrationskurve (Abb. 13), analog auch durch Auftragung des Absorptionsbandenverhältnisses ($\text{abs}_{306\text{ nm}}/\text{abs}_{278\text{ nm}}$) gegen die Chloroformkonzentration in Cyclohexan für das Polymer **P13**. Der sigmoidale Charakter der Titrationskurven, mit einem scharfen Übergang, spricht für einen kooperativen Faltungsprozess. Aufgrund der großen Ähnlichkeiten in der Entwicklung des Kurvenverlaufs beider Polymere kann davon ausgegangen werden, dass in beiden Fällen derselbe Vorgang beobachtet werden kann, die Entfaltung der helikalen Konformation.

5.2.4.3 Denaturierungsexperimente im CD-Spektrum

Die Denaturierung einer helikalen Konformation kann im CD-Spektrum nur indirekt verfolgt werden, wenn Chiralität vorhanden ist. Die beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden *M*- und *P*-Helices stellen dann Diastereomere unterschiedlicher Energie dar, von denen die energieärmere Helix im Gleichgewicht einen größeren Anteil hat. Je stärker die energetische Diskriminierung zwischen beiden Zuständen ausgeprägt ist, desto intensiver ist das messbare CD-Signal. Der Cotton-Effekt kann nur dann auftreten, wenn die chiralen Seitenketten kooperativ Wechselwirken können, bzw. Chiralitätstransfer möglich ist, wie z.B. in helikalen Architekturen. Die Polymere **P12** und **P13** zeigen in der gefalteten Konformation intensive CD-Signale, in einer für PmPE-Helices charakteristischen Form, überraschenderweise jedoch mit entgegengesetzter Händigkeit, obwohl beide Polymere über die gleiche Stereochemie in β -Position verfügen. Für die literaturbekannten *Oligo(meta-phenylenethinylene)* (*OmPE*'s) mit einer unpolaren, chiralen (*S*)-3,7-Dimethyl-1-octyl-Seitenkette und dem Stereozentrum in γ -Position wurde ein *M*-helikaler Signalverlauf beschrieben.^[1]

Die Denaturierung des Amidpolymers **P12** gelingt durch Zugabe von Trifluorethanol in Chloroform. Das Esterpolymer **P13** kann durch eine ansteigende Chloroformkonzentration in Cyclohexan entfaltet werden. Während des Titrationsexperimentes kommt es für beide Polymere zu einer Verringerung der Signalintensitäten die gegen die Lösungsmittelzusammensetzung aufgetragen wurden (Abb.14).

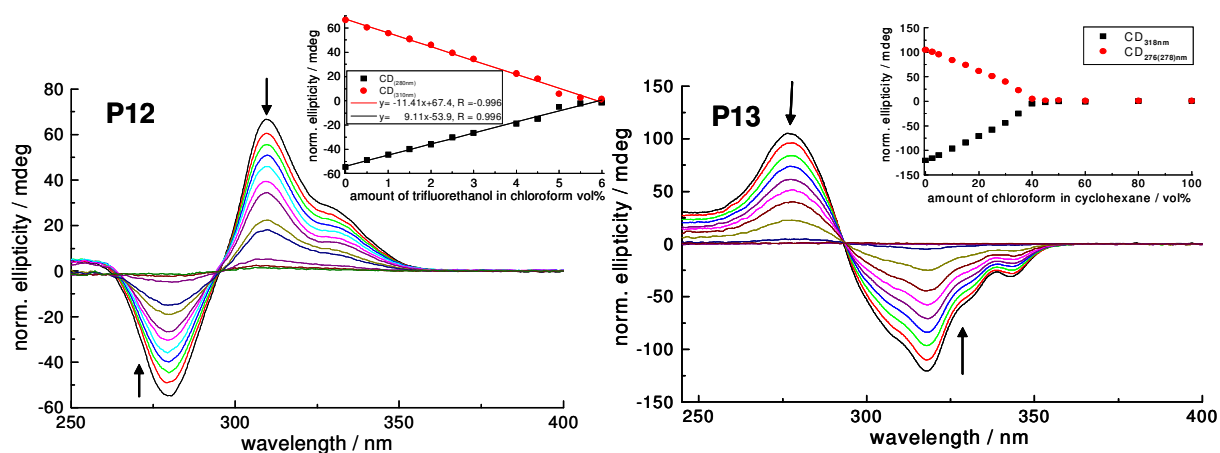


Abb. 14 links CD-Spektren von Amidpolymer **P12** in CHCl₃ mit zunehmender CF₃CH₂OH-Konzentration (*P*-helikal); **kleines Fenster** CD-Intensität als Funktion der TFE-Konzentration bei 25°C (● CD_{310 nm}, ■ CD_{280 nm}); **rechts** CD-Spektren von Ester-Polymer **P13** in C₆H₁₂ mit zunehmender CHCl₃ -Konzentration (*M*-helikal); **kleines Fenster** CD-Intensität als Funktion der CHCl₃-Konzentration bei 25°C (■ CD_{318 nm}, ● CD_{276 nm}); Die Spektren wurden im ungefähr gleichen Konzentrationsbereich gemessen und über die maximale Absorption normiert.

Für **P13** ergibt sich daraus eine sigmoidale Titrationskurve. Dabei spielt es keine Rolle, ob die positiven oder negativen Intensitäten analysiert werden, die resultierenden Kurven zeigen einen spiegelbildlichen Verlauf. Für eine Chloroformkonzentration >40% kann kein CD-Signal mehr gemessen werden, es liegt eine vollständig entfaltete Konformation vor. Im Polymer **P12** konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Trifluorethanolkonzentration und den Signalintensitäten beobachtet werden (Abb. 14). Der Befund ist überraschend, da aus den Titrationsdaten der Absorptionsspektroskopie ein sigmoidalen Kurvenverlauf resultiert, typisch für einen kooperativ verlaufenden Entfaltungsprozess (Abb. 13). Demnach wäre der Chiralitätstransfer kein kooperativer Prozess. Eine andere mögliche Erklärung könnte auch eine sehr langsam ablaufende kooperative Wechselwirkung zwischen den Seitenketten sein, dann erfolgten die CD-Messungen nicht aus dem Gleichgewicht heraus. Wie auch immer, für Konzentrationen >6% TFE in Chloroform kann keine helikale Konformation mehr beobachtet werden.

5.2.4.4 Denaturierungsexperimente im Fluoreszenzspektrum

Für das Fluoreszenzspektrum der gefalteten Konformation sind breite Emissionskurven geringer Intensität mit einem Maximum bei 410-425 nm charakteristisch. Die einander überlagernden, chromophoren aromatischen Einheiten führen zu excimeren-ähnlicher Emission, verminderter Intensität. In der ungefalteten Konformation kann dagegen direkte Emission beobachtet werden, mit einem intensiven Signal bei ungefähr 345 nm. Im Polymer **P12** bewirkt die Addition von Trifluorethanol einen intensiven Anstieg der Bande bei 346 nm und die Intensität nimmt fast um den Faktor 10 zu (Abb. 15). Die Auftragung des Emissionsbandenverhältnisses ($I_{346\text{ nm}}/I_{419\text{ nm}}$) als Funktion der TFE-Konzentration ergibt eine sigmoidale Titrationskurve. Für TEE-Konzentrationen >5% nimmt das Bandenverhältnis kaum noch zu, die helikale Konformation ist vollständig denaturiert. Die Fluoreszenzintensität von **P12** ist im gefalteten Zustand deutlich geringer als in **P13**. Möglicherweise bedingen die Wasserstoffbrückenbindungen eine kompaktere Struktur, in der die π,π -Wechselwirkungen einander überlagernder aromatischer Einheiten zu einer größeren Signalverringerng führen können.

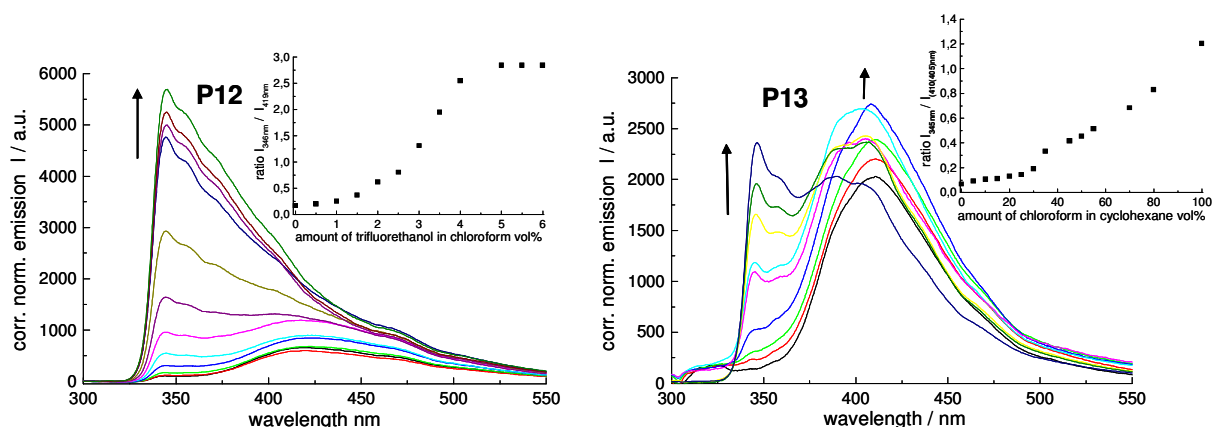


Abb. 15 links Fluoreszenzspektren von Amidpolymer **P12** in CHCl_3 mit zunehmender $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ -Konzentration; **kleines Fenster** Emissionsbandenverhältnis ($I_{346\text{ nm}}/I_{419\text{ nm}}$) als Funktion der TFE-Konzentration in CHCl_3 bei 25°C ; **rechts** Fluoreszenzspektren von Ester-Polymer **P13** in C_6H_{12} mit zunehmender CHCl_3 -Konzentration; **kleines Fenster** Emissionsbandenverhältnis ($I_{345\text{ nm}}/I_{410\text{ nm}}$) als Funktion der CHCl_3 -Konzentration bei 25°C ; Die Spektren wurden im ungefähr gleichen Konzentrationsbereich gemessen und über die maximale Absorption normiert.

Der Titrationsverlauf von Polymer **P13** mit Chloroform in Cyclohexan verläuft prinzipiell ähnlich, es zeigen sich jedoch Besonderheiten. Die Bandenintensität bei 415 nm nimmt als Folge der Denaturierung ebenfalls zu. Das ist für einen niedrigen Prozentsatz an Denaturant kein ungewöhnliches Verhalten und kann, weniger deutlich ausgeprägt, auch für **P12** beobachtet werden. Spannender ist die Beobachtung, dass die Intensität bei 415 nm nicht unter selbige in reinem Cyclohexan abnimmt, und die Intensitätszunahme bei 345 nm sehr gering ausfällt. Aus der Auftragung des Emissionsbandenverhältnisses ($I_{345\text{ nm}}/I_{419\text{ nm}}$) als Funktion der Chloroformkonzentration deutet sich ein sigmoidaler Kurvenverlauf an, das maximal erreichte Bandenverhältnis beträgt nur 1.2.

5.2.4.5 Quantitative Analysen zum Helix-Knäuel-Übergang

Amidpolymer P12

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 (Abb. 16).^[7, 8]

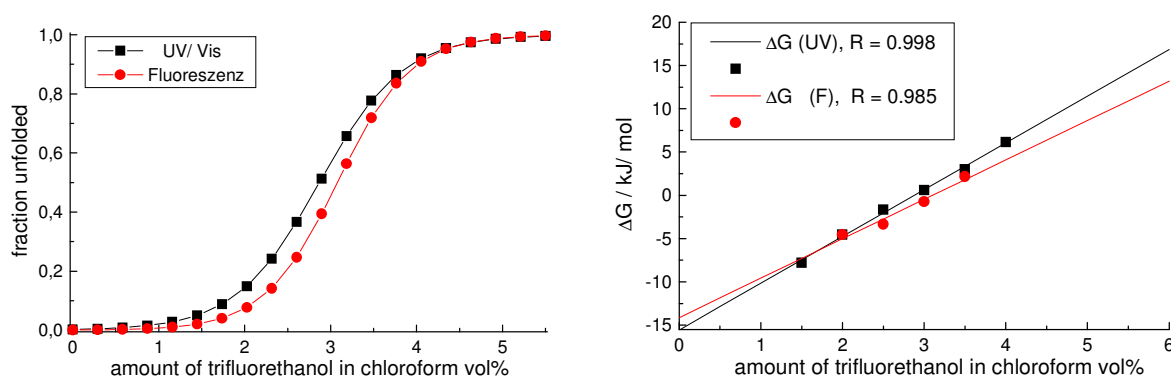


Abb. 16 links Gegenüberstellung sigmoidal regressierter Titrationskurven von **P12** (■ UV, ● Fluoreszenz); **rechts** Bestimmung der Helix-Stabilisierungsenergie $\Delta G(\text{CHCl}_3)$ durch lineare Regression der Datenpunkte aus der Übergangsregion der Titrationskurven.

Am Schwerpunkt der regressierten, sigmoidalen Kurve ($[\text{TFE}]_{1/2}$), sind die vollständig entfaltete- und die helikale Konformation im Gleichgewicht zu gleichen Anteilen vorhanden. Die Lage des Kurvenschwerpunktes ist dabei ein Maß für die Stabilität der helikalen Struktur. Je später der Übergang erfolgt, desto stabiler ist die Helix. Aus den Datenpunkten der Übergangsregion kann die Helix-Stabilisierungsenergie $\Delta G(\text{CHCl}_3)$, unter Verwendung der Geradengleichung $\Delta G = \Delta G(\text{CHCl}_3) - m[\text{TFE}]$, extrapoliert werden.^[8] $\Delta G(\text{CHCl}_3)$ 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.

Die optischen Messdaten der Absorptions- und Fluoreszenztitration von **P12** (Abb. 13,15) wurden zur Berechnung der für den Entfaltungsvorgang charakteristischen Parameter verwendet und diese in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Daten des CD-Denaturierungsexperimentes sind dagegen für die Analyse nicht geeignet, da hier kein sigmoidaler Übergang beobachtet werden konnte (Abb.14).

Tabelle 2 Gemäß dem „Zwei-Zustandmodell“ kalkulierte Titrationsdaten der UV- und Fluoreszenzmessungen von Polymer **P12**.

Spektroskopie	UV	F
$[\text{TFE}]_{1/2}$ (Vol% TFE)	2.9	3.1
$\Delta G(\text{CHCl}_3)$ (kJ/mol)	-15.6 ± 0.5	-14.1 ± 1.6
m (kJ/mol)	5.4	4.6

Die regressierten, sigmoidalen Titrationskurven der Absorptions- und Emissionsmessungen in Abb. 16 zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Kurvenschwerpunkte sind lediglich um $\Delta 0.2\%$ TFE gegeneinander verschoben, wobei die Absorptionsspektroskopie den Übergang mit etwas größerer Empfindlichkeit, erfasst. Die, von beiden optischen Methoden ausgehend, berechneten Helix-Stabilisierungsenergien $\Delta G(\text{CHCl}_3)$, liegen im gleichen Größenbereich (Tabelle 2). Die regressierte Geradengleichungen verlaufen nicht parallel, der Übergang ist im UV-Spektrum etwas steiler.

Absorptions- und Fluoreszenz-spektroskopische Methoden reflektieren unterschiedliche Aspekte konformationeller Strukturbildung. Die Ähnlichkeit der Ergebnisse zeigt jedoch, dass beide Methoden dasselbe Phänomen, einen lösungsmittelinduzierten Helix-Knäuel-Übergang beschreiben.

Esterpolymer P13

Die regressierten, sigmoidalen Titrationskurven der CD- und Absorptionsmessungen in Abb. 17 zeigen einen ähnlichen Verlauf.

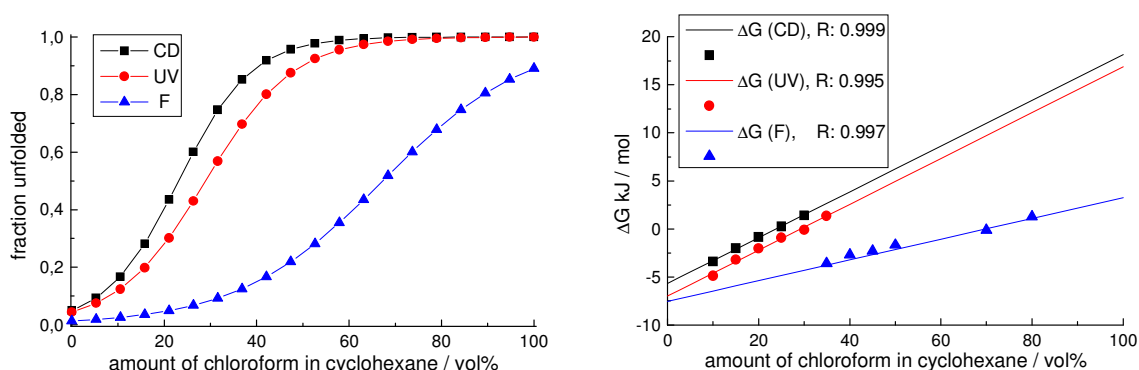


Abb. 17 links Gegenüberstellung sigmoidal regressierter Titrationskurven von P13 (■ CD, ● UV, ▲ Fluoreszenz); **rechts** Bestimmung der Helix-Stabilisierungsenergie $\Delta G(\text{CHCl}_3)$ durch lineare Regression der Datenpunkte aus der Übergangsregion der Titrationskurven.

Die Schwerpunkte der Titrationskurven sind um $\Delta 6\%$ CHCl_3 gegeneinander verschoben, wobei die CD-Spektroskopie den Übergang mit größerer Empfindlichkeit erfasst. Generell erfolgt die Entfaltung schon bei niedrigeren Chloroformkonzentrationen, da sich dadurch die Polarität der Lösung bereits stark erhöht.

Die Fluoreszenzspektroskopie ergibt ein ganz anderes Bild. Der Übergang erfolgt hier erst für deutlich höhere Chloroformkonzentrationen. Der Schwerpunkt der Titrationskurve liegt bei einem Chloroformanteil von 67%, bei dem die beiden anderen spektroskopischen Messver-

fahren schon vollständige Entfaltung 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-artige Emission auftreten. Denkbar wäre auch intramolekularer Resonanztransfer vom entfalteten Polymerteil zum Excimeren, wobei die Bande bei 345 nm effektiv unterdrückt werden würde.^[8] Das Spektrum zeigt dann excimeren-artige Emission, obwohl bereits Teile der Helix entfaltet sind. Die Berechnungen führen dadurch zur Übertreibung der Helixstabilität und einer Verlagerung des Kurvenschwerpunktes nach rechts. Das ist auch die Ursache für den flacher verlaufenden Übergang. Die berechneten Helix-Stabilisierungsenergien $\Delta G(C_6H_{12})$ unterscheiden sich nur wenig voneinander (Tabelle 3).

Tabelle 3 Gemäß dem „Zwei-Zustandmodell“ kalkulierte Titrationsdaten der CD-, UV- und Fluoreszenzmessungen von Polymer **P13**.

Spektroskopie	CD	UV	F
[CHCl ₃] _{1/2} (Vol% CHCl ₃)	23.1	29.0	67.3
$\Delta G(C_6H_{12})$ (kJ/mol)	-5.7±0.1	-7.0±0.3	-7.2±0.2
m (kJ/mol)	0.24	0.24	0.10

Die regressierten Geradengleichungen der CD- und UV-Messungen verlaufen parallel, während der Übergang im Fluoreszenzspektrum viel flacher erfolgt.

5.3. Temperaturabhängige Messungen

5.3.1 Temperaturmessungen am Amidpolymer **P12**

Wie bereits gezeigt wurde, bewirkt eine ansteigende TFE-Konzentration in Chloroform eine zunehmende Denaturierung der helikalen Konformation von Amidpolymer **P12** (Abb. 14). Der Cotton-Effekt wird zusätzlich stark durch Temperatureinflüsse bestimmt. Dabei zeigt sich die intensivste Wechselwirkung für TFE-Konzentrationen, die im Bereich des Titrationsübergangs liegen. So kann in reinem Chloroform, aufgrund des stark stabilisierenden Effektes der Wasserstoffbrückenbindungen, keine Verringerung und für geringe Konzentrationen nur eine geringe Verminderung der CD-Intensitäten beobachtet werden. Trifluorethanol schwächt die intramolekularen H-Brücken, dadurch verringert sich der kooperative Effekt. Die Wechselwirkung mit Trifluorethanol ist bei tiefen Temperaturen intensiver, verbunden mit geringen Signalintensitäten, die bei Temperaturanstieg deutlich zunehmen. Für keine gewählte TFE-

Konzentration, in der noch ein Cotton-Effekt beobachtet werden kann (<6%), ist es möglich, diesen durch Temperatureffekte vollständig auszuschalten, der Temperatureinfluss wird dabei für höhere TFE-Konzentrationen immer geringer (Abb. 19).

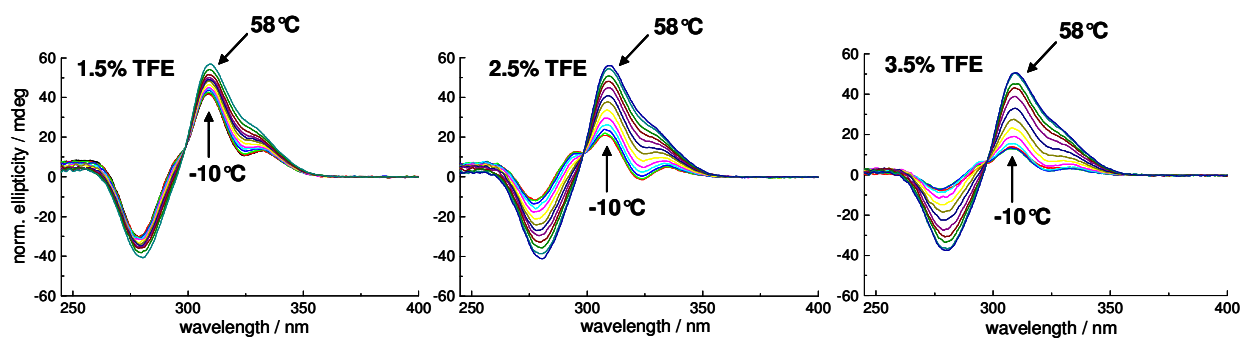


Abb. 18 Temperaturabhängige Entwicklung der CD-Intensität im Polymer **P12** (von -10 °C nach 58 °C) für unterschiedliche TFE-Konzentrationen.

Bei tiefen Temperaturen, unterhalb der Raumtemperatur, bildet sich in den gezeigten Beispielen eine neue Bande bei 333 nm aus. Im Fall einer TFE-Konzentration von 2.5% ist diese Bande leicht nach 335 nm verschoben und eine weitere zeigt sich bei 295 nm. Alle CD-Kurven der Temperaturdenaturierung schneiden sich in einem gemeinsamen, isodichroischen Punkt, der in Abhängigkeit der TFE-Konzentration eine zunehmende Blauverschiebung erfährt von 299 nm für 1.5%, über 297.5 nm/ 3.5%, nach 295 nm im Fall von 5.5%.

Im Absorptionsspektrum konnte nur eine geringe Veränderung des Signalverlaufes beobachtet werden. Die Bandenintensität bei 307nm zeigt für TFE-Konzentrationen von 3.5/ 4.5%, bei Temperaturniedrigung, nur eine leichte Intensitätszunahme, die helikale Konformation wird durch Temperatureffekte nur wenig destabilisiert. Die Verringerung der CD-Intensität beruht demnach nicht auf einer Denaturierung des Polymerrückgrates, sondern fast ausschließlich auf Verminderung des kooperativen Effektes der Seitenketten, durch die Wechselwirkung mit Trifluorethanol (Abb.19).

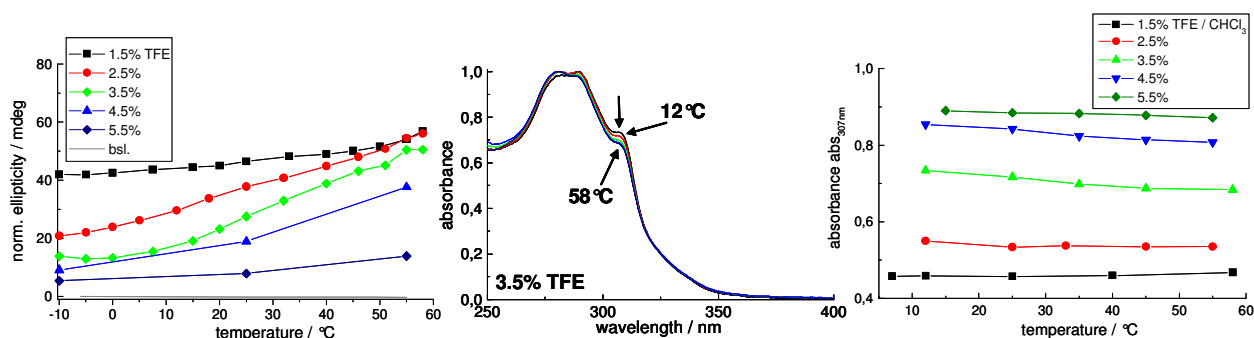


Abb. 19 links **P12** positive CD-Intensitäten ($CD_{308\text{ nm}}$) als Funktion der Temperatur für unterschiedliche TFE-Konzentrationen in Chloroform (Die negativen CD-Signale zeigen einen spiegelbildlichen Verlauf); **Mitte** temperaturabhängige Entwicklung der Absorption von 12 °C nach 58 °C in $\text{CHCl}_3/3.5\%$ TFE; **rechts** Bandenintensität bei 307 nm ($abs_{307\text{ nm}}$) als Funktion der Temperatur für unterschiedliche TFE-Konzentrationen in Chloroform.

Trotz geringer temperaturinduzierter Veränderungen im Absorptionsspektrum zeigt sich doch ein deutlicher Einfluss auf den Cotton-Effekt. Trifluorethanol kann bei tiefen Temperaturen die Kooperativität der chiralen Seitenketten vermindern und dadurch die messbaren CD-Intensitäten deutlich verringern, ohne dass sich dabei das, allein durch die TFE-Konzentration bestimmte, Gleichgewicht zwischen gefalteter und entfalteter Konformation signifikant verschiebt. Um herauszufinden, ob die Ausrichtung des Temperatur-Denaturierungsexperimentes zu unterschiedlichen Ergebnissen führt, wurde die Entwicklung der Signalintensität sowohl für Erwärmung als auch Abkühlung einer Chloroformlösung von **P12** mit unterschiedlichen Trifluorethanolkonzentrationen untersucht (Abb. 20).

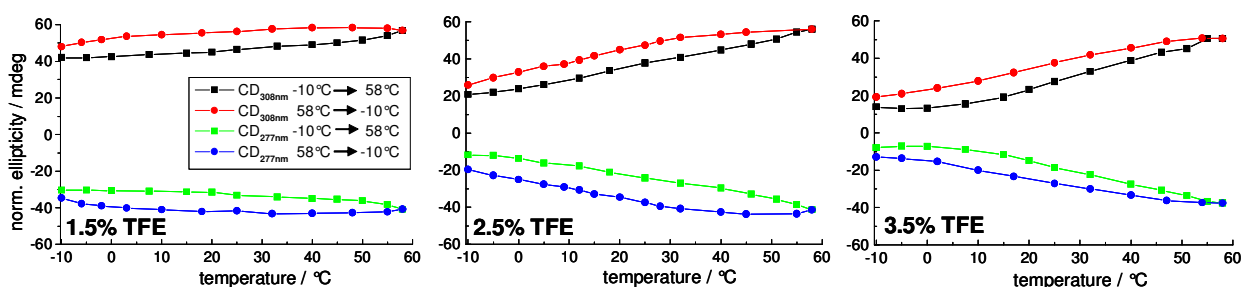


Abb. 20 CD-Signalintensität (■ -10 °C nach 58 °C, ● 58 °C nach -10 °C) in Abhängigkeit der Temperatur: Erwärmung von -10 °C auf 58 °C und Abkühlung von 58 °C auf -10 °C (Hysterese-Experiment) für **P12** mit verschiedenen TFE-Konzentrationen in CHCl_3 ; zeitlicher Abstand zwischen den Messungen ~3 Minuten. Die Intensitäten wurden über die Absorption normiert.

Dafür wurde die Lösung ausgehend von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ schrittweise erwärmt. Es kommt zu einer leichten Signalzunahme, die für TFE-Konzentrationen, im Bereich des Titrationsübergangs, für 2.5% und 3.5%, deutlicher ausgeprägt ist. Durch schrittweise Abkühlung, ausgehend von $58\text{ }^{\circ}\text{C}$, kann dagegen eine Signalabnahme beobachtet werden. Die Auftragung der Signalintensitäten als Funktion der Temperatur führt für Erwärmung und Abkühlung zu unterschiedlichen Kurvenverläufen. Die Abnahme der CD-Intensität durch Abkühlung ist zeitlich stark verzögert, es tritt eine deutliche Hysterese auf. Die Gleichgewichtseinstellung des Systems benötigt dafür mehr Zeit als die im Messprotokoll veranschlagten drei Minuten. Die Beobachtung steht im Widerspruch zum Verhalten des Amidpolymers **P3B** mit polarer Seitenkette (Kapitel 3). In diesem System ist das Gleichgewicht deutlich schneller erreicht, es tritt nur eine geringe Hysterese auf. Möglicherweise ist in Polymer **P12** aufgrund des unpolaren Umfeldes, in direkter Nachbarschaft zur Amidbindung, die Wechselwirkung mit TFE weniger ausgeprägt, als in **P3B**, der Cotton-Effekt bleibt trotz fortschreitender Temperaturniedrigung längere Zeit stabil.

Um den Zeitrahmen für die Gleichgewichtseinstellung besser einschätzen zu können, wurde der Signalverlauf über eine Stunde lang verfolgt. Für das Experiment wurde eine Lösung von Amidpolymer **P12** in Chloroform mit 2.5% Trifluorethanol versetzt und für 20 Minuten im Tiefkühlfach belassen. In der sich anschließenden Messung bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte ein Cotton-Effekt geringerer Intensität beobachtet werden. Die Lösung wurde anschließend in einen auf $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierten Thermostaten gestellt und die CD-Intensitäten in Abhängigkeit der Zeit gemessen (Abb. 21).

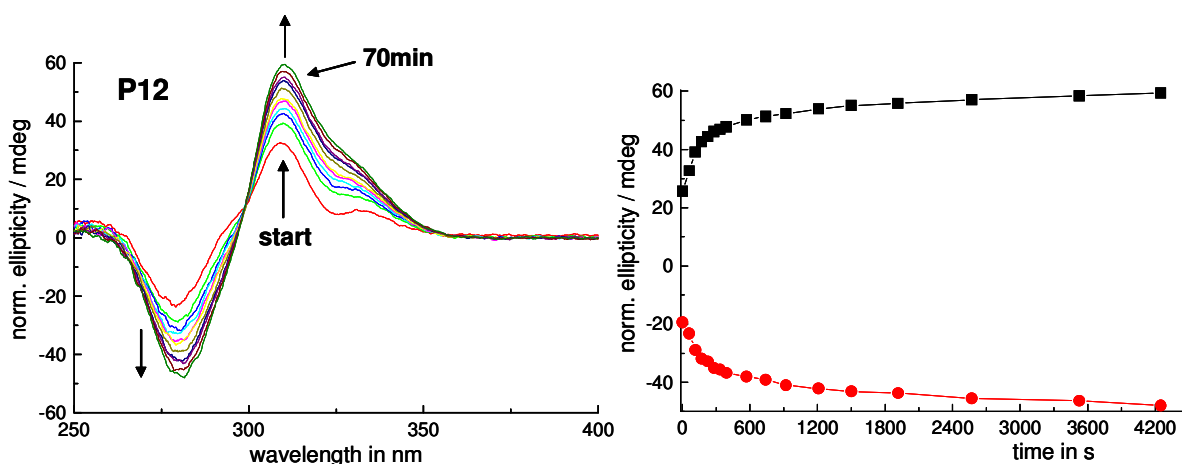


Abb.21 Zeitliche Entwicklung der CD-Intensität von **P12** nach plötzlicher Erwärmung von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $\text{CHCl}_3/2.5\%$ TFE (■ $\text{CD}_{308\text{ nm}}$, ● $\text{CD}_{277\text{ nm}}$).

Die CD-Intensität wächst zunächst schnell an, nach einigen Minuten flacht die Kurve jedoch deutlich ab und nimmt nur noch wenig zu. Ein Gleichgewichtszustand ist aber selbst nach 70 Minuten noch nicht erreicht. Der kooperative Effekt scheint nur schwach ausgeprägt zu sein.

5.3.2 Temperaturmessungen am Esterpolymer P13

Für das Auftreten eines Cotton-Effektes ist eine klar definierte Sekundärstruktur notwendig. Wie NMR- und Absorptionsmessungen belegen, nimmt Polymer **P13** in Cyclohexan eine geordnete, helikale Konformation ein. Daher kann, durch den kooperativen Effekt der chiralen Seitengruppen, Chiralität auf das achirale Polymerrückgrat übertragen werden. Dieser Prozess ist temperaturabhängig. Da dem System bei höheren Temperaturen mehr Energie zur Verfügung steht, sind die Seitenketten flexibler und können sich nicht mehr so gut arrangieren, daraus resultiert eine Verringerung des kooperativen Prozesses und damit eine, auch für Polymer **P13** beobachtete, Intensitätsabnahme des CD-Signals (Abb. 22).

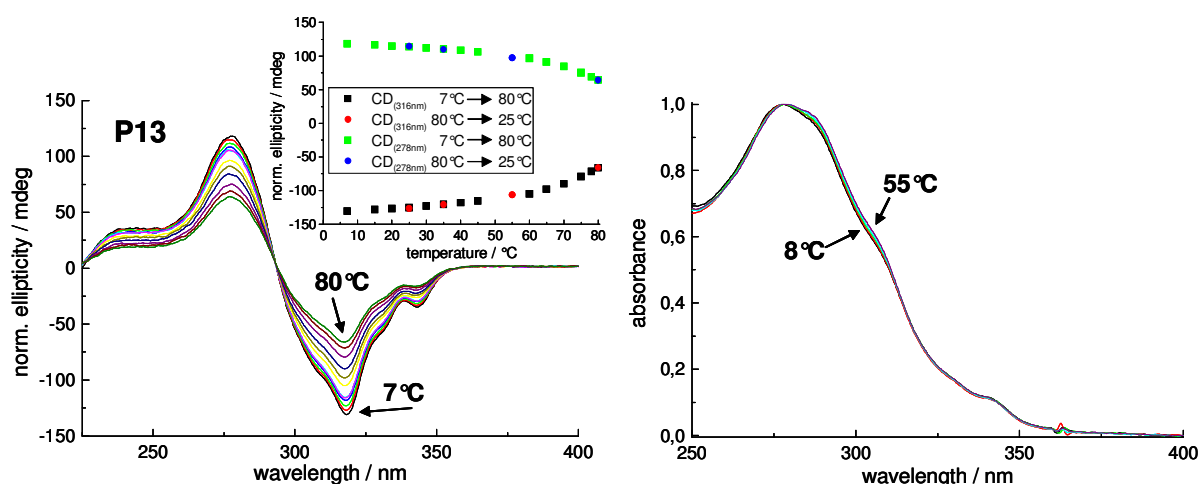


Abb. 22 rechts temperaturabhängige Entwicklung der Absorption von 8 °C nach 55 °C von **P13** in Cyclohexan; **links** temperaturabhängige Entwicklung der CD-Signale (von 7 °C nach 80 °C) in Cyclohexan, **kleiner Graph** CD-Signalintensität (■ Erwärmung, ● Abkühlung) in Abhängigkeit der Temperatur: Erwärmung von 7 °C auf 80 °C und Abkühlung von 58 °C auf 25 °C (Hysterese-Experiment) in C₆H₁₂, zeitlicher Abstand zwischen den Messungen ~3 Minuten. Die Intensitäten wurden über die Absorption normiert.

Eine Cyclohexanlösung von **P13** wurde ausgehend von 7 °C (Smp. C₆H₁₂ ~6.5 °C) schrittweise auf 80 °C erwärmt. Das CD-Signal zeigt für 7 °C maximale Intensität, die Temperaturerhöhung führt zur Signalverringerng, die allerdings erst oberhalb 40 °C stärker ausgeprägt ist. Alle CD-Kurven der Temperaturdenaturierung schneiden sich in einem gemeinsamen, isodichroischen Punkt bei 293 nm, demnach liegt nur eine helikale Konformation in **P13** vor.

Selbst bei 80 °C kann noch ein ausgeprägter Cotton-Effekt beobachtet werden, die Signalintensität beträgt immer noch etwa 50% des Maximalwertes. Das ist überraschend, in den von Moore beschriebenen OmPE`s, mit unpolarer Seitengruppe, zeigt sich bereits oberhalb von 30 °C, in *n*-Heptan, kein Cotton-Effekt mehr.^[1] Möglicherweise bedingt die deutlich größere Kettenlänge von **P13** den intensiv ausgeprägten Cotton-Effekt. Auch die Esterpolymere **P1** und **P2** mit polarer Seitenkette zeigen in Acetonitril ein stärker temperaturabhängiges Verhalten, aus dem für **P1**, oberhalb 60 °C, ebenfalls der Verlust der CD-Intensität resultiert (Kapitel 2). Im Absorptionsspektrum bewirkt eine Erwärmung auf 55 °C keine Destabilisierung der helikalen Konformation von **P13** (Abb. 22 rechts). Die Bande bei 306 nm nimmt nur minimal zu, die Verringerung der CD-Intensität beruht also nicht auf einer Entfaltung des Polymerrückgrates. In einer Umkehrung des zuvor beschriebenen Experimentes wird die zuvor auf 80 °C erwärmte Cyclohexanlösung schrittweise abgekühlt. Die Auftragung der CD-Signalintensitäten als Funktion der Temperatur führt für Erwärmung und Abkühlung zu identischen Kurvenverläufen (Abb. 22, kleines Fenster). Die kooperative Wechselwirkung der unpolaren Seitengruppen ist stark ausgeprägt, deshalb tritt keine Signalhysterese auf, die Gleichgewichtseinstellung erfolgt sehr schnell. Cyclohexan kann, im Unterschied zu Chloroform, die unpolaren Seitenketten solvatisieren ohne den Chiralitätstransfer wesentlich zu behindern.

5.4 Experimenteller Teil

General methods

Diethylether and THF were refluxed with sodium and benzophenone under argon atmosphere. Toluene was refluxed with sodium and dichloromethan with calcium hydride under argon atmosphere and distilled. Triethylamin (TEA) was stored over NaOH pellets, acetonitrile over calcium hydride and both solvents were distilled prior to use under argon atmosphere. Column chromatography was carried out with silica gel 60 (0.04-0.063mm particle size), 230-400 mesh. ¹H NMR- and ¹³C NMR-spectra were recorded on Bruker AC 250 (250.1 and 62.9 MHz for ¹H and ¹³C, respectively) and AC 500 as well as Joel Eclipse 500 (500 and 126 MHz for ¹H and ¹³C, respectively) spectrometers at 20 ± 5 °C using residual protonated solvent signal as internal standard (¹H: δ(CHCl₃) = 7.24 ppm, δ(DMSO) = 2.49, δ(CH₃CN) = 1.94 ppm and ¹³C: δ(CHCl₃) = 77.0 ppm, δ(DMSO) = 39.7 ppm). ¹³C NMR-spectra have been recorded with broadband ¹H-decoupling. Two dimensional correlation experiments that ¹H/¹H NMR-spectra (COSY) and ¹H/¹³C NMR-spectra (HMBC, HMQC) have been made in order to

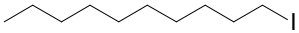
determine exact structures. Mass-spectra (MS) were registered on *Perkin-Elmer Varian* Type: MAT 711 (EI, 80eV, 8kV) and CH5DF (FAB, 3kV). IR spectra were recorded as KBr pellets on Nicolet 5SXC FTIR-Interferometer equipped with DTGS-detector. Elemental analyses were performed on a C, H, N, S-Elementaranalysator 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 were carried out in 10mL sealed glass vials, the temperature controlled by an extern IR sensor, that automatically adjust the microwave power to maintain the programmed temperature. All reaction 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 silylated² quartz cuvettes of 1 cm path length on a Cary 50 Spectrophotometer and a Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. Unless stated otherwise, all experiments were carried out at 25 ± 0.5 °C. For titration experiments, stock solutions in CHCl₃ and CH₃CN with optical densities OD(λ_{\max}) ~ 0.8 - 1.0 were used to prepare samples with varying solvent composition. Circular dichroism spectra were recorded on a JASCO 700, equipped with Peltier thermostated cell holders ($\Delta T = \pm 0.05$ °C), using silylated² 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 ~275nm-292nm). For fluorescence measurements, the samples were not degassed because comparison of degassed and non-degassed solutions did nt show measurable differences within the error of the experiment. The samples were excited at $\lambda_{\text{exc}} = 280\text{nm}$, slit widths were set, unless stated otherwise, to 3nm bandpass for excitation and 3nm bandpass for emission. Fluorescence spectra were corrected for variations in photomultiplier response over wavelength using correction curves generated on the instrument. CHCl₃ and CH₃CN stock solutions for fluorescence with optical densities measurements OD(λ_{\max}) ~ 0.05-0.1 were used to prepare samples with varying solvent composition. The corrected fluorescence

² Cuvetts were cleaned with a 1:1 mixture of conc. H₂SO₄ / 30% H₂O₂, washed with water and acetonitrile, and a 10vol% solution of *silyl-501* (BSTFA: N, O-Bis(trimethylsilyl)acetamide, 1%TMS-Cl) in acetonitrile added, stirred for 10 min at rt and 20min at 50°C, washed twice with acetonitrile and chloroform.

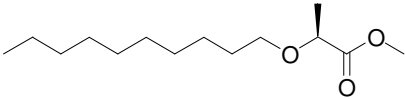
spectra were normalized by the exact OD_{\max} (range from ~275nm-292nm). Optical rotation were registered on a *Perkin-Elmer* 241-Polarimeter at room temperature. Specific optical rotation were calculated from $[\alpha]_D^{23} = \alpha \cdot 100 / c \cdot d$; D = Na-D-line ($\lambda = 589.3$ nm), d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

Synthesis of side chains

1-Iododecane 48

5.3mL 57% HI_(aq) (4eq, 40mmol, ~7.6mol/L,) were added to 1.91g  (10mmol, 97%) *n*-decanol, the mixture warmed to 120°C within 90 minutes and stirred at 120°C for an additional hour. 5mL Water were added at room temperature and three times extracted with 10mL hexane. The combined organic layers were washed twice with brine, dried over MgSO₄ and the solvent evaporated at reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (hexane / ethyl acetate 5:1, R_f: 0.76) to yield 3.37g (96%) of a colourless liquid. ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 3.20-3.14 (m, 2H, CH₂), 1.85-1.74 (m, 2H, CH₂), 1.39-1.25 (m, 14H, CH₂), 0.86 (t, ³J_(H,H) = 6.8 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 33.58, 31.88, 30.52, 29.49, 29.41, 29.26, 28.54, 22.66, 14.08, 7.25.

Methyl (2S)-2-(decyloxy)propanoate 49

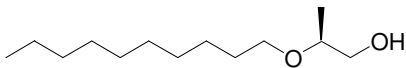
To a solution of 1.2mL (12.70mmol) (*S*)-methyl lactate and 4.94g (1.45eq, 18.4mmol) 1-iododecane **48**  in 10mL dry tetrahydrofuran were added 2.96g (1eq, 12.70mmol) silver oxide. The mixture was refluxed over night, filtrated, the solvent evaporated at reduced pressure and the crude product purified by column chromatography (ethyl acetate / hexane 1:3, R_f: 0.52) to yield 1.29g (42%) of a colourless liquid. $[\alpha]_D^{23} = -36.9^\circ$ (c = 1.53, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 3.94-3.90 (m, 1H, CH), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 3.53-3.48 (m, 1H, CH₂), 3.34-3.29 (m, 1H, CH₂), 1.58-1.53 (m, 2H, CH₂), 1.36 (d, ³J_(HH) = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.31-1.22 (m, 14H, CH₂), 0.84 (t, ³J_(H,H) = 7 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 297K): δ 173.94, 74.90, 70.44, 51.76, 31.85, 29.68, 29.53, 29.51, 29.38, 29.27, 25.96, 22.63, 18.63, 14.05; MS (EI, 80eV, 30°C): *m/z* (%) = 43 (83) [C₃H₇]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺, 71 (70) [C₅H₁₁]⁺, 85 (68) [C₆H₁₃]⁺, 59 (10) [C₂H₃O₂]⁺, 141 (24) [C₁₀H₂₁]⁺, 185 (69) [C₁₂H₂₅O]⁺, 244 (3) [M]⁺; HRMS (EI, 80eV, 30°C): *m/z* = 244.20411 (calcd. 244.20384 for [M]⁺ = [C₁₄H₂₈O₃]⁺); Anal. C: 68.56 H: 11.57 (calcd.

C: 68.81 H: 11.55); GC (30m RTX-1 0.25/0.1df; G/428, 230/ 50 5/min 255, 5min iso / 350°C, 0.75bar N₂, Ret. time 26.6min) 97.6% in the peak area.

byproduct

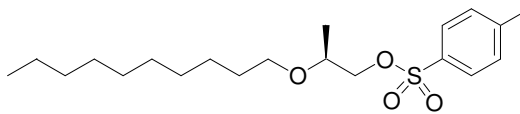
n-Decanol, 0.28g, (column chromatography ethyl acetate/ hexane 1:3, R_f: 0.26); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K): δ 4.02 (t, ³J_(HH) = 6.7 Hz, 2H, CH₂), 1.57-1.51 (m, 2H, CH₂), 1.38 (bs, 1H, OH), 1.33-1.24 (m, 14H, CH₂), 0.85 (t, ³J_(H,H) = 7 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 296±2K): δ 63.01, 32.79, 31.88, 29.59, 29.53, 29.41, 29.29, 25.72, 22.64, 14.06.

(2S)-2-(Decyloxy)propan-1-ol 50

0.085g (1.1eq, 3.9mmol, 95%) LiBH₄ were suspended in 5mL dry tetrahydrofurane and 0.82g (3.36mmol) methyl  (2S)-2-(decyloxy)propanoate **49** added slowly, within 10min, at -12°C. After stirring at -5°C for one hour the mixture was allowed to warm to room temperature and stirred over night. Ice (10mL) was added, the organic phase separated, aqueous solution extracted 4 times with 10mL diethylether, the combined organic layers washed twice with satt. aqueous NaHCO₃, NH₄Cl and brine, dried over MgSO₄, the solvent evaporated at reduced pressure and the crude product purified by column chromatography (ethyl acetate/ hexane 1:4, R_f: 0.22) to yield 0.68g (97%) of a colourless liquid. (mosher ester >99% ee, ¹⁹F NMR); [α]_D²³ = +20.5° (c = 1.51, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K): δ 3.54-3.45 (m, 3H, CH, CH₂), 3.41-3.31 (m, 2H, CH₂), 2.21 (bs, 1H, OH), 1.56-1.50 (m, 2H, CH₂), 1.39-1.31 (m, 14H, CH₂), 1.06 (d, ³J_(HH) = 6.2 Hz, 3H, CH₃), 0.84 (t, ³J_(H,H) = 7.1 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K): δ 75.71, 68.90, 66.29, 31.84, 30.04, 29.55, 29.52, 29.44, 29.27, 26.15, 22.63, 15.82, 14.04; MS (EI, 80eV, 40°C): m/z (%) = 29 (22) [C₂H₅]⁺, 31 (15) [CH₃O]⁺, 43 (92) [C₃H₇]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺, 71 (64) [C₃H₁₁]⁺, 85 (59) [C₆H₁₃]⁺, 59 (14) [C₃H₇O]⁺, 141 (18) [C₁₀H₂₁]⁺, 185 (42) [C₁₂H₂₅O]⁺, 99 (13) [C₇H₁₅]⁺; posFAB-MS (matrix: MNBA/ CH₂Cl₂) m/z = 217 [M+H]⁺, 239 [M+Na]⁺; HRMS (EI, 80eV, 40-50°C): m/z = 216.20788 (calcd. 216.20892 for [M]⁺ = [C₁₃H₂₈O₂]⁺), 185.19133 (calcd. 185.19054 for [M-CH₃O]⁺ = [C₁₂H₂₅O]⁺); Anal. C: 70.91 H: 13.12 (calcd. C: 72.17 H: 13.04); GC (30m RTX-1 0.25/0.1df; G/428, 230/ 50 5/min 255, 5min iso / 350°C, 0.75bar N₂, Ret. time 25.2min) 98.7% in the peak area. The measurements on several chiral columns does not differ from measurements on achiral columns.

(2S)-2-(Decyloxy)propyl 4-methyl tosylate 51

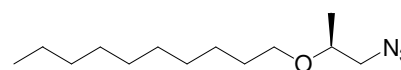
To a solution of 0.5g (2.3mmol) (2S)-2-(decyloxy)propan-1-ol **50** in 10mL toluene were added 1mL NEt₃ and a solution of 0.68g (1.6eq,



3.6mmol) tosyl chloride in 2mL toluene, white precipitate. The mixture was stirred over night at room temperature and for 2h at 60°C, the precipitate removed by filtration and the crude product purified by column chromatography (toluene, R_f: 0.11; ethyl acetate R_f: 0.71) to yield 0.75g (88%) of a colourless liquid. $[\alpha]_D^{23} = -8.4^\circ$ (c = 1.01, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298K): δ 7.77 (d, ³J_(HH) = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, ³J_(HH) = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 3.95-3.88 (m, 2H, CH₂), 3.61-3.55 (m, 1H, CH), 3.41-3.31 (m, 2H, CH₂), 2.42 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.45-1.41 (m, 2H, CH₂), 1.29-1.23 (m, 14H, CH₂), 1.08 (d, ³J_(HH) = 6.3 Hz, 3H, CH₃), 0.86 (t, ³J_(H,H) = 7 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 298K): δ 144.68, 133.08, 129.76, 127.92, 72.79, 72.64, 69.63, 31.87, 29.92, 29.57, 29.54, 29.42, 29.29, 26.01, 22.65, 21.59, 16.80, 14.07; MS (EI, 80eV, 100°C): m/z (%) = 185 (100) [C₁₂H₂₅O]⁺, [C₈H₉O₃S]⁺, 43 (73) [C₃H₇]⁺, 57 (73) [C₄H₉]⁺, 71 (57) [C₅H₁₁]⁺, 85 (57) [C₆H₁₃]⁺, 91 (32) [C₇H₇]⁺, 141 (25) [C₁₀H₂₁]⁺, 155 (16) [C₇H₇SO₂]⁺, 370 (1) [M]⁺; HRMS (EI, 80eV, 100°C): m/z = 370.21833 (calcd. 370.21777 for [C₂₀H₃₄O₄S]⁺); Anal. C: 64.44 H: 9.05 S: 8.30 (calcd. C: 64.83 H: 9.25 S: 8.65); GC (30m RTX-1 0.25/0.1df; G/271, 230/ 60 8/min 350/ 420°C, 0.5bar H₂, Ret. time 20.5min) 99.5% in the peak area.

(1S)-2-Azido-1-methylethyl decyl ether 52

0.70g (1.90mmol) (2S)-2-(Decyloxy)propyl 4-methyl tosylate **51** were solved in 2mL dimethyl formamide and treated with



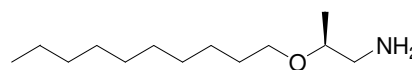
0.83g (6.7eq, 12.8mmol) NaN₃ at 80-85°C over night. 10mL water were added at room temperature, 5 times extracted with 10mL diethylether. The combined organic layers were three times washed with water, dried over MgSO₄, the solvent evaporated at low pressure and the crude product purified by column chromatography (toluene, R_f: 0.46) to yield 0.42g (91.5%) of a colourless liquid. $[\alpha]_D^{23} = -8.2^\circ$ (c = 0.54, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 290K): δ 3.59-3.53 (m, 1H, CH), 3.53-3.49 (m, 1H, CH₂), 3.42-3.38 (m, 1H, CH₂), 3.24-3.20 (m, 1H, CH₂), 3.14-3.10 (m, 1H, CH₂), 1.58-1.52 (m, 2H, CH₂), 1.32-1.23 (m, 14H, CH₂), 1.14 (d, ³J_(HH) = 6.3 Hz, 3H, CH₃), 0.85 (t, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 289K): δ 74.71, 69.27, 55.63, 31.87, 30.00, 29.57, 29.55, 29.44, 29.30, 26.07, 22.66, 17.49, 14.10; MS (EI, 80eV, 30°C): m/z (%) = 29 (27) [C₂H₅]⁺, 43 (94) [C₃H₇]⁺, 57 (100)

[C₄H₉]⁺, 71 (62) [C₅H₁₁]⁺, 85 (57) [C₆H₁₃]⁺, 141 (13) [C₁₀H₂₁]⁺, 185 (31) [C₁₂H₂₅O]⁺, 99 (12) [C₇H₁₅]⁺; *pos*FAB-MS (matrix: CH₂Cl₂, *m*-NO₂-Benzyl-OH): *m/z* = 242 [M+H]⁺; Anal. C: 64.30 H: 11.61 N: 17.04 (calcd. C: 64.69 H: 11.27 N: 17.41); GC (30m RTX-1 0.25/0.1df; G/428, 230/ 50 5/min iso 350°C, 0.75bar N₂, Ret. time 27.7min) ≥99.9% in the peak area.

(2S)-2-(Decyloxy)propylamine **53**

0.37g (1.55mmol) (*IS*)-2-Azido-1-methylethyl decyl ether

52 were solved in 30mL ethyl acetate, 0.04g Pd/C (10 wt%

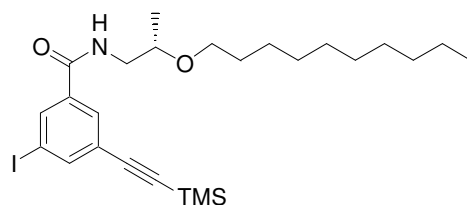


Pd) were added under a nitrogen atmosphere and the mixture was constantly shaken under a 2.6bar hydrogen atmosphere over night. The black suspension was filtrated through cellite, the solvent evaporated at reduced pressure and the crude product purified by column chromatography (ethyl acetate, R_f: 0.17) to provide 0.21g (64%) of a colourless liquid. (mosher ester: >99% ee, ¹⁹F NMR); [α]_D²³ = +13.6° (c = 1.01, CHCl₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296K): δ 3.52-3.47 (m, 1H, CH), 3.37-3.29 (m, 2H, CH₂), 2.68-2.59 (m, 2H, CH₂), 1.56-1.47 (m, 2H, CH₂), 1.29-1.22 (m, 16H, CH₂, NH₂), 1.07 (d, ³J_(HH) = 6.2 Hz, 3H, CH₃), 0.84 (t, ³J_(H,H) = 6.9 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 297K): δ 76.93, 68.82, 47.59, 31.86, 30.14, 29.58, 29.54, 29.45, 29.28, 26.23, 22.64, 17.23, 14.06; MS (EI, 80eV, 40°C): *m/z* (%) = 29 (25) [C₂H₅]⁺, 30 (33) [CH₃N]⁺, 43 (95) [C₃H₇]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺, 71 (66) [C₅H₁₁]⁺, 85 (79) [C₆H₁₃]⁺, 58 (33) [C₃H₈N]⁺, 141 (15) [C₁₀H₂₁]⁺, 185 (11) [C₁₂H₂₅O]⁺, 99 (15) [C₇H₁₅]⁺; 215 (2) [M = C₁₃H₂₉NO]⁺; HRMS (EI, 80eV, 40°C): *m/z* = 215.22511 (calcd. 215.22491 for [M]⁺ = [C₁₃H₂₉NO]⁺); Anal. C: 71.61 H: 12.41 N: 6.18 (calcd. C: 72.50 H: 13.57 N: 6.50); GC (30m RTX-1 0.25/0.25df; G/428, 230/ 50 5/min 255, 5min iso / 350°C, 0.75bar N₂, t_R 25.4min) 85.2% in the peak area. The measurement on several chiral columns did not differ from measurements on achiral columns.

Synthesis of the AB`-monomers

N-[(2S)-2-(Decyloxy)propyl]-3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzamide **54**

0.29g (0.84mmol) 3-Iodo-5-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)-benzoic acid **16**, 0.17g (0.94eq, 0.77mmol) (2S)-2-(decyloxy)propylamine **53** and 0.13g (0.43eq, 0.44mmol) DPTS were mixed and a solution of 0.20g

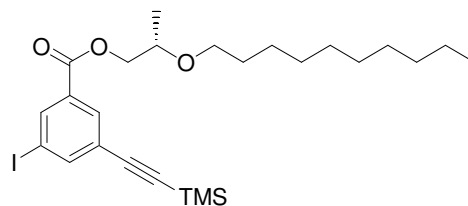


(1.15eq, 0.96mmol) DCC in 0.5mL dry dichloromethane added at 0°C, white precipitate. The mixture was stirred over night at room temperature, filtrated, the solvent evaporated, the

residue extracted with toluene and the suspension stored over night at 8°C. The residue was removed by filtration, the solvent evaporated and the crude product purified by column chromatography (hexane / ethyl acetate 1:1, R_f : 0.66) to yield 0.35g (83.5%) of a slightly yellow liquid. $[\alpha]_D^{23} = +5.9^\circ$ ($c = 1.52$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 290K): δ 8.02 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.89 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.73 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.46 (bs, 1H, NH), 3.71-3.66 (m, 1H, CH), 3.61-3.52 (m, 2H, CH_2), 3.34-3.30 (m, 1H, CH_2), 3.21-3.16 (m, 1H, CH_2), 1.57-1.50 (m, 2H, CH_2), 1.34-1.21 (m, 14H, CH_2), 1.16 (d, $^3J_{(\text{HH})} = 6.2$ Hz, 3H, CH_3), 0.84 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 0.22 (s, 9H, TMS); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 291K): δ 165.09, 142.90, 136.30, 135.98, 129.34, 125.38, 102.14, 97.13, 93.64, 73.65, 68.68, 44.85, 31.87, 29.95, 29.55, 29.43, 29.29, 26.26, 22.66, 17.30, 14.12, -0.27; MS (EI, 80eV, 70°C): m/z (%) = 357 (100) $[\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ONSi}]^+$, 43 (25) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 57 (47) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 71 (54) $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$, 85 (60) $[\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, 99 (14) $[\text{C}_7\text{H}_{15}]^+$, 141 (19) $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}]^+$, 73 (5) $[\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}]^+$, 185 (33) $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}]^+$, 327 (44) $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OSi}]^+$, 400 (18) $[\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}]^+$, 385 (29) $[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{Si}]^+$, 526 (6) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 541 (27) $[\text{M}]^+$; HRMS (EI, 80eV, 70°C): $m/z = 541.18655$ (calcd. 541.18732 for $[\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{NO}_2\text{Si}]^+$); HPLC (Varian Microsorb- μ 100-5 C18, 100% MeOH, 1ml/ min, 85bar): 98.0% in the peak area; Anal. C: 55.86 H: 7.17 N: 2.59 (calcd. C: 55.44 H: 7.44 N: 2.59); IR (KBr) 3438, 3309, 3069, 2957, 2926, 2854, 2789, 2729, 2672, 2160, 1641, 1590, 1556, 1542, 1466, 1457, 1418, 1377, 1341, 1322, 1288, 1262, 1250, 1225, 1141, 1117, 1103, 1079, 1049, 994, 956, 896, 877, 854, 845, 760, 714, 701, 679, 656, 599 cm^{-1} .

(2S)-2-(Decyloxy)propyl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **55**

0.29g (0.84mmol) 3-Iodo-5-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzoic acid **16**, 0.18g (0.99eq, 0.83mmol) (2S)-2-(decyloxy)propan-1-ol **50** and 0.09g (0.36eq, 0.30mmol) DPTS were mixed and a solution of 0.22g



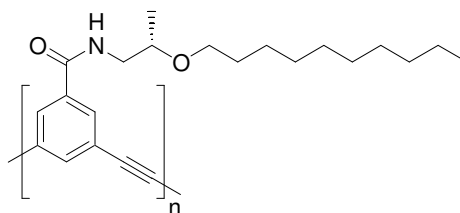
(1.26eq, 1.06mmol) DCC in 1mL dry dichloromethane was added at 0°C, white precipitate. The mixture was stirred over night at room temperature, filtrated, the solvent evaporated, 20mL toluene added and the suspension stored over night at 8°C. The residue was removed by filtration, the solvent evaporated and the crude product purified by column chromatography (dichloromethane, R_f : 0.44) to yield 0.41g (91%) of a pale yellow liquid. $[\alpha]_D^{23} = +3.0^\circ$ ($c = 1.48$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 291K): δ 8.27 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.95 (t, $^4J_{(\text{H,H})} = 1.5$ Hz, 1H, Ar-H), 4.29-

4.22 (m, 2H, CH₂), 3.76-3.70 (m, 1H, CH), 3.55-3.43 (m, 2H, CH₂), 1.56-1.50 (m, 2H, CH₂), 1.31-1.17 (m, 14H, CH₂), 1.21 (d, ³J_(HH) = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.85 (t, ³J_(H,H) = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 0.22 (s, 9H, TMS); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 291K): δ 138.22, 132.20, 131.78, 125.37, 102.02, 97.12, 93.11, 73.03, 69.46, 68.20, 31.88, 29.99, 29.58, 29.55, 29.44, 29.31, 26.11, 22.67, 17.08, 14.12, -0.26; MS (EI, 80eV, 70°C): *m/z* (%) = 57 (65) [C₄H₉]⁺, 71 (65) [C₅H₁₁]⁺, 99 (26) [C₇H₁₅]⁺, 141 (59) [C₁₀H₂₁]⁺, 157 (30) [C₁₀H₂₁O]⁺, 73 (9) [C₃H₉Si]⁺, 185 (100) [C₁₂H₂₅O]⁺, 327 (76) [C₁₂H₁₂OSi]⁺, 386 (59) [C₁₄H₁₅O₃Si]⁺, 527 (6) [M-CH₃]⁺, 542 (49) [M]⁺; 344 (37) [C₁₂H₁₃O₂Si]⁺, 469 (16) [M-C₃H₉Si]⁺; HRMS (EI, 80eV, 70°C): *m/z* = 542.17255 (calcd. 542.17133 for [C₂₅H₃₉O₃Si]⁺); Anal. C: 55.43 H: 7.16 (calcd. C: 55.34 H: 7.25); HPLC (Varian Microsorb-μ 100-5 C18, 100% MeOH, 1ml/ min, 190bar): 99.6% in the peak area; IR (KBr) 3070, 2956, 2926, 2854, 2162, 1729, 1683, 1588, 1557, 1529, 1466, 1456, 1427, 1411, 1375, 1343, 1306, 1278, 1250, 1205, 1161, 1142, 1116, 1103, 996, 980, 930, 920, 908, 898, 883, 854, 845, 764, 720, 701, 674, 656, 478, 454cm⁻¹.

Polymer synthesis

Poly(*m*-aryleneethynylene) P12

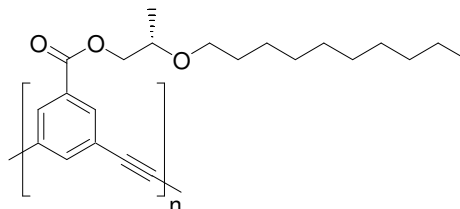
42mg (0.08mmol) *N*-[(2*S*)-2-(decyloxy)propyl]-3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzamide **54** and 2mg CuI (0.1eq, 0.01mmol), were loaded under argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed toluene (0.35mL) and 50μL acetonitrile were submitted to the tube via syringe, 6mg (0.06eq, 0.005mmol) Pd(PPh₃)₄ and 72μL (6eq, 0.048mmol) 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene were added immediately followed by addition of 14μL (10eq, 0.8mmol) distilled water. The sealed tube was heated in the microwave for 35 minutes at 60°C. The clear orange solution was dropped in 30mL ice cold methanol, the white precipitated polymer redissolved in dichloromethane and passed through a short column of silica gel. A second precipitation in 10mL cold methanol yielded 10mg (37%) of an orange solid. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ containing 7.5% trifluorethanol, 292K): δ 7.86 (s, 2H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, Ar-H), 6.91 (bs, 1H, NH), 3.63-3.68 (m, 2H, CH₂), 3.59-3.54 (m, 1H, CH), 3.40-3.35 (m, 2H, CH₂), 1.56-1.50 (m, 2H, CH₂), 1.30-1.15 (m, 14H, CH₂/CH₃), 1.20 (d, ³J_(HH) = 6Hz, 3H, CH₃), 0.79 (t, ³J_(H,H) = 7Hz, 3H, CH₃); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 296K): δ 9.17, 7.90-7.50 (broad, Ar-H), 6.56 (broad, NH), 3.90-3.10 (broad, CH/CH₂), 1.56 (bs, CH₂) 1.30-1.16 (broad, CH₂), 0.90-0.79 (broad, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃ containing 7.5% trifluorethanol, 296±2K): δ 166.92,



137.24, 135.07, 130.14, 123.93, 89.05, 73.84, 68.95, 45.00, 31.84, 29.84, 29.68, 29.53, 29.49, 29.37, 29.24, 26.15, 22.60, 17.05, 13.94; Anal. C: 75.23 H: 9.32 N: 3.55 (calcd. for $(C_{22}H_{31}NO_2)_n$ C: 77.38 H: 9.15 N: 4.10); IR (KBr) 3432, 3272, 3071, 2954, 2925, 2853, 2217, 1640, 1593, 1544, 1479, 1466, 1457, 1434, 1377, 1340, 1307, 1271, 1178, 1141, 1098, 1027, 998, 882, 803, 747, 722, 694, 679, 540, 520, 508 cm^{-1} ; SEC (THF, 30°C): $M_w = 26075$ g/mol, $M_n = 19220$ g/mol, PDI (M_w/M_n) = 1.36; UV-visible absorption spectra under identical conditions (THF, 30°C) indicate, that the majority of the polymer is adopting folded, helical conformations and therefore SEC presumably underestimates the molecular weight due to comparison of the samples' hydrodynamic volume with that of randomly coiled, extended polystyrene standards; UV/ vis ($CHCl_3$, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 278.5nm (1.02/ 21 \pm 1mg/L), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit $\epsilon_{ru} \sim 294 \pm 13M^{-1}cm^{-1}$; UV/ vis ($CHCl_3$, 5% trifluoroethanol, 25°C) λ_{max} (abs/conc): 290.5nm, 307.5nm shoulder (1.14/ 20 \pm 1mg/L), $\epsilon_{ru} \sim 346 \pm 16M^{-1}cm^{-1}$; UV/ vis (CH_3CN , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 279.5nm (0.79/ 21 \pm 1mg/L), $\epsilon_{ru} \sim 229 \pm 11M^{-1}cm^{-1}$; UV/ vis (C_6H_{12} , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 276.5nm (0.79/ 21 \pm 1mg/L), $\epsilon_{ru} \sim 228 \pm 11M^{-1}cm^{-1}$.

Poly(*m*-aryleneethynylene) P13

53mg (0.098mmol) (2*S*)-2-(Decyloxy)propyl 3-iodo-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzoate **55** and 1.9mg CuI (0.1eq, 0.01mmol) were loaded under argon in a 25mL microwave tube. Dry and degassed toluene (0.3mL)



and 0.1mL acetonitrile were submitted to the tube via syringe, 7mg (0.06eq, 0.006mmol) $Pd(PPh_3)_4$ and 89 μ L (6eq, 0.6 mmol) 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene were added immediately followed by addition of 8 μ L (4.5eq, 0.44mmol) distilled water. The sealed tube was heated in the microwave for 45 minutes at 60°C. The clear orange solution was dropped in 30mL ice cold methanol, the white precipitated polymer redissolved in dichloromethane and passed through a short column of silica gel. A second precipitation in 10mL cold methanol yielded 11mg (33%) of an orange solid. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 292K): δ 8.18 (t, $^4J_{(H,H)} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (t, $^4J_{(H,H)} = 1.6$ Hz, 1H, Ar-H), 4.33-4.32 (m, 2H, CH_2), 3.80-3.77 (m, 1H, CH), 3.58-3.47 (m, 2H, CH_2), 1.58-1.53 (m, 2H, CH_2), 1.33-1.17 (m, 14H, CH_2), 1.27 (d, $^3J_{(HH)} = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 0.81 (t, $^3J_{(H,H)} = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); 1H NMR (500 MHz, C_6D_{12} , 298K): δ 7.66-7.08 (broad, Ar-H), 3.54 (bs, CH/ CH_2), 1.70-1.10 (broad, CH_2), 0.94-0.86 (broad, CH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 291K): δ 164.89, 138.32, 132.80, 131.19, 123.65,

89.02, 73.08, 69.48, 68.19, 31.87, 30.05, 29.60, 29.55, 29.46, 29.30, 26.17, 22.66, 17.24, 14.09; Anal. C: 76.12 H: 8.65 (calcd. for $(C_{22}H_{30}O_3)_n$ C: 77.16 H: 8.83); IR (KBr) 3430, 3074, 2954, 2925, 2854, 2728, 2677, 1810, 1792, 1728, 1684, 1598, 1534, 1466, 1450, 1438, 1411, 1381, 1344, 1324, 1293, 1293, 1239, 1150, 1112, 1017, 978, 931, 914, 889, 801. 763, 744, 722, 704, 692, 673, 543, 527, 520, 510, 495cm^{-1} ; SEC (THF, 30°C): $M_w = 83080\text{ g/mol}$, $M_n = 48935\text{ g/mol}$, PDI (M_w/M_n) = 1.70; UV/ vis (CHCl_3 , 25°C) λ_{max} (abs/conc): 290nm, 306nm shoulder (1.04/ $38.4 \pm 1.6\text{ mg/L}$), using the M_n determined by SEC this gives an average extinction coefficient per repeat unit $\epsilon_{\text{ru}} \sim 65 \pm 5\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; UV/ vis (CH_3CN , 25°C) λ_{max} (abs/conc) 286nm (0.40/ $38.4 \pm 1.6\text{ mg/L}$), $\epsilon_{\text{ru}} \sim 25 \pm 3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; UV/ vis (C_6H_{12} , 25°C) λ_{max} (abs/conc) 277nm (0.82/ $38.4 \pm 1.6\text{ mg/L}$), $\epsilon_{\text{ru}} \sim 51 \pm 4\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

5.5 Literatur

- [1] L. Brunsveld, R. B. Prince, E. W. Meijer, J. S. Moore, *Organic Letters* **2000**, 2, 1525.
- [2] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, **1953**.
- [3] A. Khan, S. Hecht, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, 1619.
- [4] A. Khan, S. Hecht, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2004**, 300.
- [5] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *Journal of Organic Chemistry* **1969**, 34, 2543.
- [6] H. Haeger, W. Heitz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, 1821.
- [7] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, 277, 1793.
- [8] R. B. Prince, J. G. Saven, P. G. Wolynes, J. S. Moore, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 3114.