

---

---

# Entwicklung von Polymersystemen zur Simultanbestimmung mehrerer Alignment-Tensoren aus einer Probe



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

**Dissertation von**  
**Sonja Elke Fleckenstein, M.Sc.**

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Reggelin  
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Christina Thiele

Darmstadt 2023

---

---

---

Fleckenstein, Sonja:

Entwicklung von Polymersystemen zur Simultanbestimmung mehrerer Alignment-Tensoren aus einer Probe

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-243918

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Oktober 2023

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses>

Tag der Einreichung: 23. August 2023

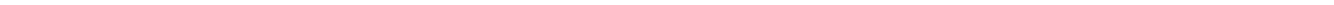
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Oktober 2023

---

---

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin im Fachbereich Chemie am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit Juni 2019 durchgeführt.

---





*Für meinen Opa.*







---

## Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mich während meiner Promotion auf vielfältigste Weise unterstützt haben.

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater MICHAEL REGGELIN für die gute Betreuung während der letzten Jahre und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Danke für dein offenes Ohr bei allen Belangen und die vielen Freiheiten bei der Bearbeitung meines Themas.

Mein Dank gilt außerdem allen ehemaligen und aktuellen Kollegen, die mich während meiner Promotion begleitet haben, ihr habt jede noch so schwierige Situation durch eine gute Portion (schwarzen) Humor erträglicher gemacht. Danke für die freundschaftliche Atmosphäre, die morgendlichen Kaffeepausen bei schlechten Wortwitzen, das gemeinsame *Rätse*ln in der Mittagspause und so vieles mehr. Ich habe mich im Arbeitskreis immer wohl gefühlt. Danke auch an PHILIPP CZECKOWSKI und ULRIKE ROSENTRÄGER für die Erleichterung des Laboralltags.

Insbesondere möchte ich mich bei DOMINIK, ERIK und PETER bedanken. Auch wenn ich sowohl auf das Corona-Chaos-Semester als auch den Umzug hätte verzichten können, bin ich dankbar, diese Zeit gerade mit euch verbracht zu haben. Danke für unseren guten Zusammenhalt und die gegenseitige Unterstützung. Auf uns als Team konnte ich mich immer verlassen.

Ein großer Dank gilt außerdem den Korrekturlesern dieser Arbeit. Danke MAX, REGINA und PETER für die wertvollen Vorschläge zur Verbesserung dieser Arbeit. Bei meinen Praktikant:innen möchte ich mich für ihr Interesse an meiner Forschung bedanken.

Diese Arbeit wäre ohne all die Service-Abteilungen und Werkstätten nicht möglich gewesen. Danke JÖRG FOHRER für die Unterstützung bei sämtlichen Fragen und Problemen was das NMR-Spektrometer angeht. Danke CHRISTINA SPANHEIMER für die Aufnahme zahlreicher NMR- und IR-Spektren, sowie die Elementaranalysen. Danke VOLKER SCHMIDTS für die Möglichkeit, einige Messungen am Spektrometer des AK THIELE durchzuführen. Danke ALEXANDER SCHIESSER und CHRISTIANE RUDOLPH insbesondere für die Unterstützung bei der Bestimmung des Deuterierungsgrades meiner Verbindungen. Danke an die FEINMECHANIKWERKSTATT für die Wartung von Pumpen und das Anfertigen des Heizblocks für meinen Reaktor.

---



---

Dankbar bin ich auch für die Freundschaften, die während meines Studiums entstanden sind. Danke LUCY, dass du mich bereits seit dem ersten Tag des Studiums begleitest. Ich danke dir für zahlreiche leckere Restaurantbesuche und Spaziergänge durch Darmstadt bei guten Gesprächen. Danke MATTHIAS für unsere besondere Freundschaft, die auch Phasen mit wenig Kontakt problemlos übersteht. Danke ANNA für deine offene und hilfsbereite Art und die Gewissheit, dass unsere Freundschaft auch schwierige Phasen aushält.

Außerdem gilt mein Dank meinen Freundinnen aus der Heimat. Danke ANNA, JULIA, KATHARINA, MAREIKE und SIMONE für unsere langjährige Freundschaft, auch wenn wir mittlerweile schon seit Jahren über Deutschland verteilt leben und uns nicht immer regelmäßig sehen können. Danke, dass ich bei euch schon immer einfach ich sein konnte. Ich bin stolz auf jeden einzelnen von euch und dankbar euch schon (fast) mein ganzes Leben an meiner Seite zu haben!

Mein größter Dank geht an die Menschen, ohne die diese Arbeit undenkbar gewesen wäre. Danke MAMA und PAPA auch für die finanzielle Unterstützung und die Sicherheit, die ich dadurch hatte, vor allem aber für das bedingungslose Vertrauen in mich. Danke JULIA, dass du immer für mich da bist und für mich die beste Schwester bist, die ich mir jemals hätte wünschen können. Danke MARIUS, dass du mir während jeder Phase der Promotion eine Stütze warst, mich motiviert und an mich geglaubt hast.

---



---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>I</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>viii</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Anisotrope NMR-Parameter</b>	<b>4</b>
2.1.1	Strukturaufklärung in isotroper Lösung	4
2.1.2	Quadrupolare Kopplung	6
2.1.3	Dipolare Kopplung	8
2.1.4	Chemische Verschiebungsanisotropie	11
<b>2.2</b>	<b>Software-basierte Auswertung von anisotropen NMR-Parametern</b>	<b>12</b>
<b>2.3</b>	<b>Alignmentmedien</b>	<b>18</b>
2.3.1	SAG-Medien	18
2.3.2	Lyotrope flüssigkristalline Phasen	21
<b>2.4</b>	<b>Helikal-chirale Polyphenylacetylene als LLC-Phasenbildner</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Mehrphasige LLC-Systeme auf Polyphenylacetylen-Basis</b>	<b>38</b>
4.1.1	Synthese und Polymerisation literaturbekannter Polyphenylacetylene	38
4.1.2	Kombinationen literaturbekannter Polyphenylacetylene	45
4.1.3	Einfluss des Löslichkeitsvermittlers und der Aminosäureseitenkette auf die Mischbarkeit	58
4.1.3.1	Synthese und Orientierungsverhalten von PPA- L-PheBn	60
4.1.3.2	Mischphasen aus <i>aromatischen</i> Polyphenylacetylenen	65
4.1.3.3	Mischphasen von PPA-L-PheBn mit <i>gemischten</i> Polyacetylenen	66
4.1.3.4	Diskussion der Hypothese zur Mischbarkeit von Polyacetylenen	77

---

4.1.4	Analytenkompatibilität anhand von PPA-m-L-PheDec-L-AspBn <sub>2</sub>	79
<b>4.2</b>	<b>LLC-Phasen-Verhalten von Polyacetylen Block-Copolymeren</b>	<b>86</b>
4.2.1	Polymerisation und Charakterisierung der (Block-)Copolymere	87
4.2.2	Orientierungsverhalten der (Block-)Copolymere	92
<b>4.3</b>	<b>Teildeuterierte Polyacetylene</b>	<b>104</b>
4.3.1	Optimierung der Deuterierungsmethode	105
4.3.2	Synthese und Polymerisation der deuterierten Polymere	107
4.3.3	Phasenverhalten von P(PA-L-Valinol)decanoat	112
4.3.4	Vergleich des Orientierungsverhaltens von P(PA-L-Valinol)decanoat und PPA-L-ValDec	116
4.3.5	Reduktion der Analytmenge in LLC-Phasen von P(PA-L-Valinol)decanoat-d <sub>19</sub>	119
4.3.6	Reduktion der Analytmenge in LLC-Phasen von PPA-L-ValDec-d <sub>21</sub>	121
<b>4.4</b>	<b>Quadratsäure-basierte Polyacetylene</b>	<b>124</b>
4.4.1	Synthese der Quadratsäure-basierten Polyacetylene	124
4.4.2	Polymerisation und Charakterisierung der Quadratsäure-basierten Polyacetylene	129
4.4.3	Phasenverhalten der Quadratsäure-basierten Polyacetylene	131
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>5.1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>137</b>
5.1.1	Quadratsäure-basierte Alignmentmedien	138
5.1.2	Deuterierte Alignmentmedien	138
5.1.3	Block-Copolymere	140
5.1.4	Mehrphasige LLC-Systeme (mLLCs)	140
<b>5.2</b>	<b>Ausblick</b>	<b>144</b>
5.2.1	Quadratsäure-basierte Alignmentmedien	144
5.2.2	Deuterierte Alignmentmedien	144
5.2.3	Block-Copolymere	145
5.2.4	Mehrphasige LLC-Systeme (mLLCs)	145

<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>148</b>
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	148
6.2	Bestimmung des Deuterierungsgrades mittels NMR	152
6.3	Bestimmung des Deuterierungsgrades mittels ESI-HRMS	154
6.4	Allgemeine Arbeitsvorschriften	155
6.4.1	Veresterung von Aminosäuren mit Decanol 52 zu Ammoniumtosylaten (AAV1)	155
6.4.2	Veresterung von Aminosäuren mit Benzylalkohol 57 zu Ammoniumtosylaten (AAV2)	155
6.4.3	Amidkupplung von Aminosäurealkylester Ammoniumtosylaten mit <i>p</i> -Ethinylbenzoesäure 49 (AAV3)	155
6.4.4	Amidkupplung monosubstituierter Quadratsäurederivate mit Aminosäurealkylestern (AAV4)	156
6.4.5	SONOGASHIRA-Reaktion an Quadratsäurederivaten (AAV5)	156
6.4.6	Entschützung von TMS-geschützten Acetylderivaten mit TBAF (AAV6)	156
6.4.7	Polymerisation von Phenylacetylenen (AAV7)	156
<b>6.5</b>	<b>Allgemeine Vorstufen</b>	<b>158</b>
6.5.1	<i>p</i> -Brombenzoesäuremethylester 48	158
6.5.2	Palladium- <i>bis</i> -(triphenylphosphin)-dichlorid 97	158
6.5.3	<i>p</i> -Ethinylbenzoesäure 49	159
6.5.4	Quadratsäuredimethylester 86	160
6.5.5	<i>p</i> -Ethinylanilin 87	161
6.5.6	3-((4-Iodphenyl)amino)-4-methoxy-CBD 89	162
<b>6.6</b>	<b>Synthese von PA-L-metSerPhenol 37</b>	<b>163</b>
6.6.1	L-Serindecylester Ammoniumtosylat 53	163
6.6.2	<i>N</i> -(4-Ethinylbenzoyl)-L-Serindecylester 34	164
6.6.3	<i>N</i> -(4-Ethinylbenzoyl)- <i>O</i> -4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester 37	165
<b>6.7</b>	<b>Synthese von PA-L-Glutaminsäuredibenzylester 32</b>	<b>166</b>

6.7.1	L-Glutaminsäuredibenzylester Ammoniumtosylat 59	166
6.7.2	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Glutaminsäuredibenzylester 32	168
<b>6.8</b>	<b>Synthese von PA-L-Asparaginsäuredibenzylester 30</b>	<b>169</b>
6.8.1	L-Asparaginsäuredibenzylester Ammoniumtosylat 58	169
6.8.2	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Asparaginsäuredibenzylester 30	170
<b>6.9</b>	<b>Synthese von PA-L-Phenylalanindecylester 33</b>	<b>172</b>
6.9.1	L-Phenylalanindecylester Ammoniumtosylat 54	172
6.9.2	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalanindecylester 33	173
<b>6.10</b>	<b>Synthese von PA-L-Phenylalaninbenzylester 67</b>	<b>174</b>
6.10.1	L-Phenylalaninbenzylester Ammoniumtosylat 68	174
6.10.2	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalaninbenzylester 67	176
<b>6.11</b>	<b>Synthese von PA-L-Valindecylester 24</b>	<b>177</b>
6.11.1	L-Valindecylester Ammoniumtosylat 78	177
6.11.2	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester 24	178
<b>6.12</b>	<b>Synthese von Decansäure-(PA-L-Valinol)ester-d<sub>19</sub> 80-d<sub>19</sub></b>	<b>180</b>
6.12.1	PA-L-Valinol 83	180
6.12.2	Decansäure-d <sub>19</sub> 79-d <sub>19</sub>	181
6.12.3	Decansäure-(PA-L-Valinol)ester 80	182
<b>6.13</b>	<b>Synthese von PA-L-Valindecylester-d<sub>21</sub> 24-d<sub>21</sub></b>	<b>184</b>
6.13.1	Decanol-d <sub>19</sub> 52-d <sub>19</sub>	184
6.13.2	Decanol-d <sub>22</sub> 52-d <sub>22</sub>	185
6.13.3	L-Valindecylester-d <sub>21</sub> Ammoniumtosylat 78-d <sub>21</sub>	186
6.13.4	<i>N</i> -(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester-d <sub>21</sub> 24-d <sub>21</sub>	187
<b>6.14</b>	<b>Synthese von 3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD 91</b>	<b>188</b>
6.14.1	3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-methoxy-CBD 100	188
6.14.2	3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-methoxy-CBD 88	189

6.14.3	3-((4-Iodphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD 92	190
6.14.4	3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD 101	191
6.14.5	3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD 91	192
<b>6.15</b>	<b>Synthese von 3-((4-Ethynylphenyl)-amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)-amino)- CBD 94</b>	<b>193</b>
6.15.1	3-((4-Iodphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD 93	193
6.15.2	3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD 102	195
6.15.3	3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD 94	196
<b>6.16</b>	<b>Homopolymerisationen</b>	<b>198</b>
6.16.1	Poly-N-(4-Ethynylbenzoyl)-O-4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester poly-37	198
6.16.2	Poly-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Glutaminsäuredibenzylester poly-32	199
6.16.3	Poly-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Asparaginsäuredibenzylester poly-30	200
6.16.4	Poly-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalanindecylester poly-33	201
6.16.5	Poly-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalaninbenzylester poly-67	203
6.16.6	Poly-Decansäure-(PA-L-Valinol)ester poly-80	204
6.16.7	Poly-N-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester-d <sub>21</sub> poly-24-d <sub>21</sub>	206
6.16.8	Poly-3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD poly-91	207
6.16.9	Poly-3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)-amino)-CBD poly-94	208
<b>6.17</b>	<b>Copolymerisationen</b>	<b>209</b>
6.17.1	PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec poly-37-b-24	209
6.17.2	PPA-s-L-mSerPhDec-L-ValDec poly-s-37-24	211
<b>6.18</b>	<b>Flüssigkristalline Phasen</b>	<b>214</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>224</b>
<b>II</b>	<b>Anhang</b>	<b>x</b>
<b>II.1</b>	<b>Übersicht über alle Polymere</b>	<b>x</b>
<b>II.2</b>	<b>Strukturkoordinaten und isotrope Daten der untersuchten Analyten</b>	<b>xi</b>

---

---

II.3	Experimentell bestimmte skalare und totale Kopplungen	xix
II.4	HSQC-CLIP Slice Spektren von IPC in den Mischphasen	xxvi
II.5	RDC-Analyse verschiedener Analyten in einer Mischphase von PPA-L-PheDec und PPA-L-AspBn <sub>2</sub>	xxx
II.6	RDC-Analyse verschiedener Analyten in P(PA-L-Valinol)decanoat	xxxix



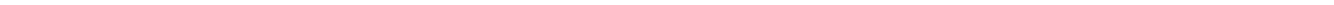


## I Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert	MCMT	<i>multi-conformer-multi-tensor</i>
AFM	<i>atomic force microscopy</i>	MCST	<i>multi-conformer-single-tensor</i>
ATR	<i>attenuated total reflection</i>	mLLC	<i>mixed lyotropic liquid crystal</i>
BTA	Benzol-1,3,5-tricarboxamid	MS	Massenspektrometrie
CBD	Cyclobut-3-en-1,2-dion	MWC	<i>molecular weight cut-off</i>
CD	Circulardichroismus	nbd	Norbornadien
CLIP	<i>clean inphase</i>	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
CNC	<i>cellulose nanocrystal</i>	NOE	<i>Nuclear OVERHAUSER effect</i>
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>	OPA	Oligopeptid-Amphiphil
CSA	<i>chemical shift anisotropy</i>	ORD	optische Rotationsdispersion
DC	Dünnschichtchromatographie	PAA	Polyacrylamid
DCM	Dichlormethan	PAN	Polyacrylnitril
DFT	Dichtefunktionaltheorie	PBLA	Poly- $\beta$ -L-aspartat
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin	PBLG	Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	PBMLG	Poly- $\gamma$ - <i>p</i> -biphenylmethyl-L-glutamat
DMSO	Dimethylsulfoxid	PCBLL	Poly- $\epsilon$ -carbobenzyloxy-L-lysin
DMT-MM	(4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methyl-morpholiniumchlorid	PDI	Polydispersitätsindex
EA	Elementaranalyse	PDMS	Polydimethylsiloxan
ECD	elektronischer Circulardichroismus	PE	Petrolether
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid	PELG	Poly- $\gamma$ -ethyl-L-glutamat
EE	Essigsäureethylester	PEO	Polyethylenoxid
EFG	elektrischer Feldgradient	PIN	Polyisonitril
EI	<i>electron ionization</i>	PMMA	Polymethylmethacylat
ESI	<i>electron spray ionization</i>	PPA	Polyphenylacetylen
fc-rDG	<i>floating chirality-restrained distance geometry</i>	PPEMG	Poly- <i>N</i> -methyl- <i>N'</i> -( <i>R</i> -1-phenethyl)guanidin
FT	Fourier-Transformation	PPLA	Poly- $\beta$ -phenethyl-L-aspartat
GCB	<i>generalized cosine beta</i>	PS	Polystyrol
ges.	gesättigt	PSPLG	Poly- $\gamma$ - <i>S</i> -perillyl-L-glutamat
GO	Graphenoxid	QS	Quadratsäure
GPC	Gelpermeationschromatographie	RCSA	<i>residual chemical shift anisotropy</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>	RDC	<i>residual dipolar coupling</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>	RMSD	<i>root mean square deviation</i>
HR	<i>high resolution</i>	RQC	<i>residual quadrupolar coupling</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum correlation</i>	RT	Raumtemperatur
IPC	Isopinocampheol	SAG	<i>strain induced alignment in a gel</i>
IR	Infrarotspektroskopie	SCMA	<i>single-conformer multi-alignment</i>
KI	künstliche Intelligenz	SCST	<i>single-conformer-single-tensor</i>
LLC	<i>lyotropic liquid crystal</i>	SVD	<i>singular value decomposition</i>

---

TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid	TPV	Triphenylvinyl
TEA	Triethylamin	UV	Ultraviolett
TFMA	Trifluoethylmethacrylat	üN	über Nacht
THF	Tetrahydrofuran		

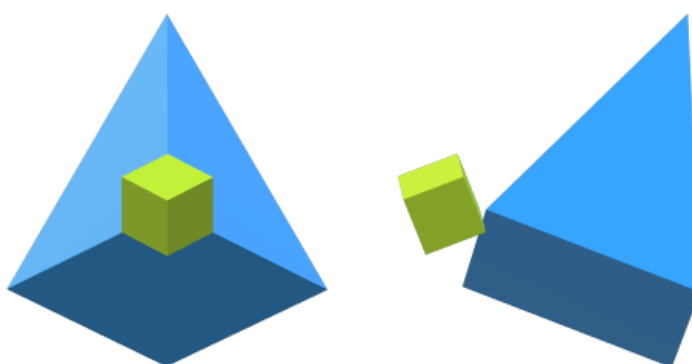


---

## 1 Einleitung

---

Ein Objekt, das auf zwei verschiedene Weisen wahrgenommen werden kann, die zwar beide sinnvoll, aber nicht miteinander vereinbar sind, wird als optische Täuschung bezeichnet.<sup>[1]</sup> Bei der in Abbildung 1.1 auf der linken Seite gezeigten Figur kann nicht unterschieden werden, ob sich der Würfel in einem Raum mit dreieckigen Seitenwänden befindet oder ob er vor einer Pyramide positioniert ist. Erst ein Wechsel der Perspektive durch Drehen der Figur führt zur richtigen Interpretation. Dieses einfache Beispiel soll verdeutlichen, dass die Betrachtung einer Fragestellung aus nur einer Perspektive unter Umständen irreführend bzw. nicht eindeutig sein kann und die Wahrscheinlichkeit, das Objekt korrekt zu beschreiben, durch Einbezug möglichst vieler Betrachtungsweisen erhöht wird.



**Abbildung 1.1:** Optische Täuschung angelehnt an die Werke von VICTOR VASARELY.<sup>[2]</sup>

Auch in der organischen Chemie spielt die Aufklärung der räumlichen Anordnung eines Moleküls, also der dreidimensionalen Struktur, eine elementare Rolle, um Rückschlüsse auf Reaktivitäten und Selektivitäten zu erlangen bzw. Reaktionsmechanismen zu verstehen. Fortlaufend werden neue Methoden entwickelt, um die Struktur einer Verbindung zu bestimmen. Dabei werden üblicherweise mehrere Methoden miteinander kombiniert, um eine Struktur möglichst genau abbilden zu können. Über die Massenspektrometrie (MS) kann die Summenformel einer Verbindung ermittelt und einzelne Molekülfragmente identifiziert werden. Weiterhin ermöglicht die Infrarot-Spektroskopie (IR) charakteristische funktionelle Gruppen zu identifizieren. Durch beide Methoden können folglich einzelne Bestandteile einer Verbindung bestimmt werden, allerdings führen sie noch nicht zu einer dreidimensionalen molekularen Struktur. Erst durch Kombination dieser Methoden mit der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, *nuclear magnetic resonance*) wird ein Gesamtbild erhalten. Über ein- und zweidimensionale NMR-Experimente können die Konnektivitäten zwischen einzelnen Atomen einer Verbindung durch Identifikation von Spinsystemen über die chemische Verschiebung  $\delta$  und skalare J-Kopplungen bestimmt werden.<sup>[3]</sup>

---

Um die Konformation und Konfiguration einer Verbindung aufzuklären, sind Distanz- und Winkelinformationen notwendig. Die empirische KARPLUS-Beziehung<sup>[4-5]</sup> beschreibt den Zusammenhang zwischen der skalaren  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung und dem Diederwinkel  $\varphi$  in einem Molekül. Damit gelingt beispielsweise die Unterscheidung von axialen und äquatorialen Protonen oder die Bestimmung der Konfiguration einer Doppelbindung, da die Größenordnung der skalaren Kopplung abgeschätzt werden kann. Großer Nachteil ist allerdings, dass sie durch empirische Parameter beschrieben wird, die für jedes System neu bestimmt werden müssen.<sup>[6]</sup> Die Extraktion von Abstandsinformationen ist über den Kern-OVERHAUSER-Effekt (NOE, *nuclear OVERHAUSER effect*)<sup>[7-8]</sup> möglich. Im Gegensatz zur skalaren Kopplung, die über Bindungen vermittelt wird, handelt es sich dabei um eine Wechselwirkung über den Raum, wodurch auch Kerne, die nicht miteinander koppeln, in Relation zueinander gesetzt werden können. Da der NOE allerdings mit  $r^{-6}$  skaliert, können Abstände typischerweise nur bis zu einem Abstand von 5 Å bestimmt werden. Auch wenn in vielen Fällen diese Informationen ausreichend sind, um die dreidimensionale Struktur einer Substanz zu ermitteln, so haben all diese Parameter eine kurze Reichweite gemeinsam. Werden einzelne Wechselwirkungen durch NMR-inaktive Kerne unterbrochen, können Molekülfragmente mithilfe dieser Parameter nicht mehr richtig verbunden werden.

Eine Ergänzung zu NMR-Experimenten in isotroper Lösung stellt deshalb das Messen anisotroper NMR-Parameter wie dipolarer Restkopplungen (RDC, *residual dipolar couplings*), residualer chemischer Verschiebungsanisotropien (RCSA, *residual chemical shift anisotropy*) und quadrupolarer Restkopplungen (RQC, *residual quadrupolar couplings*) dar. Diese werden erst in anisotroper Umgebung durch Einschränkung der Bewegungsfreiheit eines Analyten durch sogenannte Alignmentmedien sichtbar. RDCs sind vom Abstand zweier NMR-aktiver Kerne und dem Winkel des Kernvektors zum äußeren Magnetfeld abhängig. Das macht sie zu globalen Parametern, da auch weit voneinander entfernte Kernvektoren miteinander in Verbindung gesetzt werden können. Während dipolare Kopplungen in Festkörpern das Spektrum dominieren und in isotroper Lösung nicht sichtbar sind, können sie durch geeignet gewählte Alignmentmedien in die Größenordnung von skalaren Kopplungen gebracht werden, wodurch auswertbare Spektren erhalten werden können.<sup>[9-13]</sup> Auch wenn mithilfe anisotroper NMR-Parameter die Relativkonfiguration einer Verbindung bestimmt werden kann, so stellt die Aufklärung der Absolutkonfiguration immer noch eine Herausforderung dar. Zwar können in chiralen Orientierungsmedien diastereomorphe Wechselwirkungen mit dem Analyten zu zwei für die Enantiomere verschiedenen RDC-Datensätze führen, dies ermöglicht aber lediglich die Differenzierung zwischen zwei Enantiomeren nicht aber die Identifizierung eines einzelnen Enantiomers. Dafür wäre es nötig, einen theoretischen Alignment-Tensor, der die Orientierung des Analyten im Alignmentmedium beschreibt, vorhersagen zu können und mit den experimentellen Daten zu vergleichen.<sup>[14]</sup>

---

Auch wenn mittlerweile eine große Zahl verschiedener Alignmentmedien entwickelt wurde, stellt die Wahl des passenden Orientierungsmediums für einen bestimmten Analyten eine Herausforderung dar. Dieses muss so ausgewählt werden, dass die Orientierung weder zu stark, noch zu schwach ist, damit aussagekräftige Ergebnisse erhalten werden können. Gerade bei der Strukturaufklärung von Naturstoffen, die oft nur in sehr geringen Mengen vorliegen, können oftmals keine Untersuchungen in mehreren verschiedenen Alignmentmedien durchgeführt werden. Wünschenswert wären also Alignmentmedien, die einen möglichst hohen Informationsgehalt bieten und mit vielen verschiedenen Analyten kompatibel sind.

Um einen Beitrag dazu zu leisten, die Strukturaufklärung mittels RDCs für Anwender attraktiver zu gestalten, sollen im Rahmen dieser Dissertation Orientierungsmedien auf Basis von Polyphenylacetylenen (weiter)entwickelt und optimiert werden, wobei möglichst viele Informationen aus einer Probe gewonnen werden sollen, um so die Wahrscheinlichkeit einer korrekten Strukturidentifikation zu erhöhen.

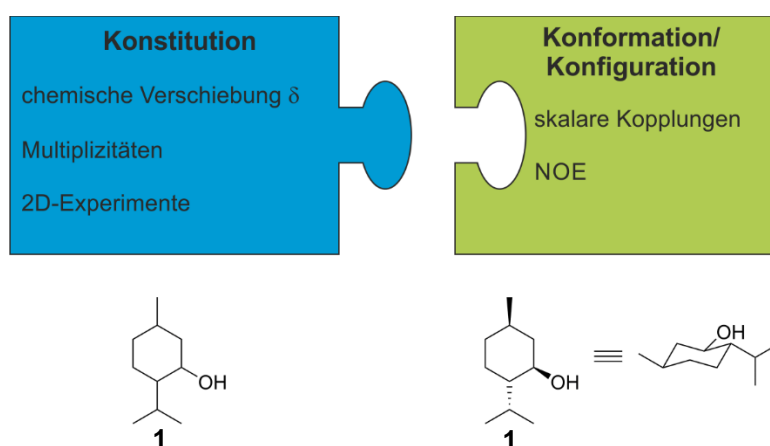
## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Anisotrope NMR-Parameter

Durch die Verwendung anisotroper Medien können weitere Wechselwirkungen in der Kernspinresonanzspektroskopie zur Strukturaufklärung genutzt werden. Diese sind abhängig von der Ausrichtung des Moleküls relativ zum äußeren Magnetfeld  $B_0$ . Um diese anisotropen Parameter sichtbar zu machen, muss der Analyt durch ein geeignetes Alignmentmedium partiell orientiert werden. Im Folgenden soll zunächst kurz auf die Strukturaufklärung in isotroper Lösung eingegangen werden, bevor die wichtigsten anisotropen NMR-Parameter vorgestellt werden.

#### 2.1.1 Strukturaufklärung in isotroper Lösung

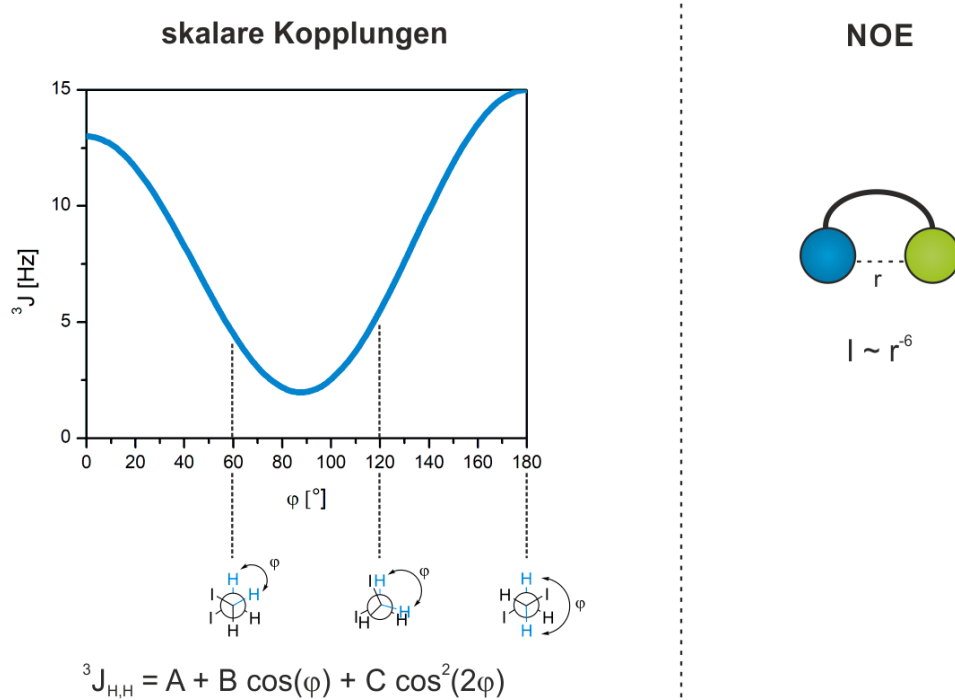
Die Struktur einer Verbindung wird durch die Konnektivität der einzelnen Atome und ihrer räumlichen Anordnung bestimmt, wie in Abbildung 2.1 am Beispiel von Menthol **1** gezeigt. Die Bestimmung der Konstitution einer Substanz kann oft bereits aus 1D-Experimenten erfolgen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  eines Signals gibt Auskunft über die Umgebung eines Kerns. Dadurch können in einer Verbindung enthaltene funktionelle Gruppen identifiziert werden. Das Proton in direkter Nachbarschaft zur Hydroxygruppe von Menthol **1** wird beispielsweise entschirmt, wodurch es im Vergleich zu den restlichen Protonen tieffeldverschoben wird. In Kombination mit der Feinstruktur der Signale können erste Spinsysteme identifiziert und zu einem Molekülgerüst zusammengesetzt werden. Besonders hilfreich für die Verknüpfung einzelner Fragmente zu einer Struktur sind zweidimensionale NMR-Experimente wie das COSY (*correlation spectroscopy*), HSQC (*heteronuclear single quantum correlation*) oder HMBC (*heteronuclear multiple bond correlation*), bei denen der Magnetisierungstransfer zwischen homo- oder heteronuklearen Kernen ausgenutzt wird. Mithilfe dieser Experimente kann für Menthol **1** die Konstitution bestimmt werden, die relative Position der Substituenten am Cyclohexanring, also die relative Konfiguration, sowie die Konformation sind allerdings noch nicht bekannt.<sup>[15]</sup>



**Abbildung 2.1:** Schematische Skizzierung des Vorgehens bei der Aufklärung von Konstitution und Konformation bzw. (relativer) Konfiguration in isotroper Lösung am Beispiel von Menthol **1**.



Die räumliche Anordnung einer Verbindung wird durch ihre interatomaren Winkel und Abstände eindeutig definiert. Winkelinformationen liefert die KARPLUS-Beziehung (Abbildung 2.2 links)<sup>[4-5]</sup>, die einen Zusammenhang zwischen dem Diederwinkel in einem Molekül und der skalaren Kopplungskonstante herstellt. In Cyclohexanderivaten wie Menthol **1** kann die KARPLUS-Beziehung dazu genutzt werden, die relative Stellung von Protonen und damit auch der Substituenten aufzuklären. Während zwei axiale Protonen einen Winkel von etwa 180° zueinander einnehmen und damit eine hohe skalare Kopplungskonstante erwartet wird, liegt der Winkel zwischen einem axialen und äquatorialen bzw. zwei äquatorialen Protonen bei etwa 60°, wodurch die Kopplungskonstante deutlich kleiner ist. Auch Rotamere von Ethanderivaten oder *E/Z*-Isomere können anhand der skalaren Kopplung unterschieden werden.<sup>[15]</sup> Die Parameter A, B und C müssen allerdings empirisch bestimmt werden und sind immer nur für strukturell ähnliche Verbindungen gültig. Auch Konformerensembles können mit der KARPLUS-Beziehung nicht abgebildet werden, da immer nur gemittelte Kopplungskonstanten erhalten werden.<sup>[6, 16-17]</sup> Als lokale Größe sind skalare Kopplungen zudem auf das Vorhandensein eines Kopplungspfades, der verschiedene Spinsysteme miteinander verbindet, limitiert.



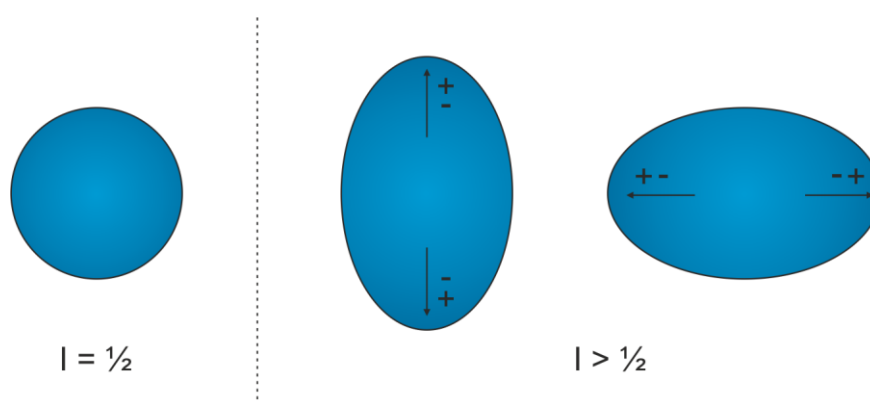
**Abbildung 2.2:** Extraktion von Winkelinformationen über skalare Kopplungen und Abstandsinformationen über den NOE eines Analyten in isotroper Umgebung.

Der NOE-Effekt (*Nuclear OVERHAUSER effect*<sup>[7-8]</sup>) hingegen ist eine Wechselwirkung zweier Kernspins, die über den Raum vermittelt wird, wodurch auch Kerne, die mehrere Bindungen voneinander entfernt sind, in Bezug zueinander gesetzt werden können (Abbildung 2.2 rechts). Dabei wird ausgenutzt, dass die Intensität der Resonanz von Spins verändert wird, wenn die Gleichgewichtsbesetzung eines anderen

Spins in räumlicher Nähe gestört wird. Die Intensität ist dabei proportional zum Abstand der Kernspins, wodurch der NOE-Effekt zur Bestimmung von Distanzen genutzt werden kann.<sup>[18-19]</sup> Die Intensität des NOE nimmt allerdings mit  $r^{-6}$  ab, wodurch der Effekt nur bis zu einem Abstand von etwa 5 Å detektiert wird. Über die Kombination von skalaren Kopplungen und dem NOE können viele Fragestellungen bezüglich der dreidimensionalen Anordnung einer Verbindung bereits beantwortet werden. Beide Wechselwirkungen sind aber auf relativ kurze Reichweiten entweder über Bindungen oder den Raum beschränkt, wodurch weit voneinander entfernte Fragmente nicht zueinander in Bezug gesetzt werden können. Deshalb kann es sinnvoll sein, durch den Transfer in den anisotropen Raum weitere NMR-Parameter für die Strukturaufklärung zugänglich zu machen.

### 2.1.2 Quadrupolare Kopplung

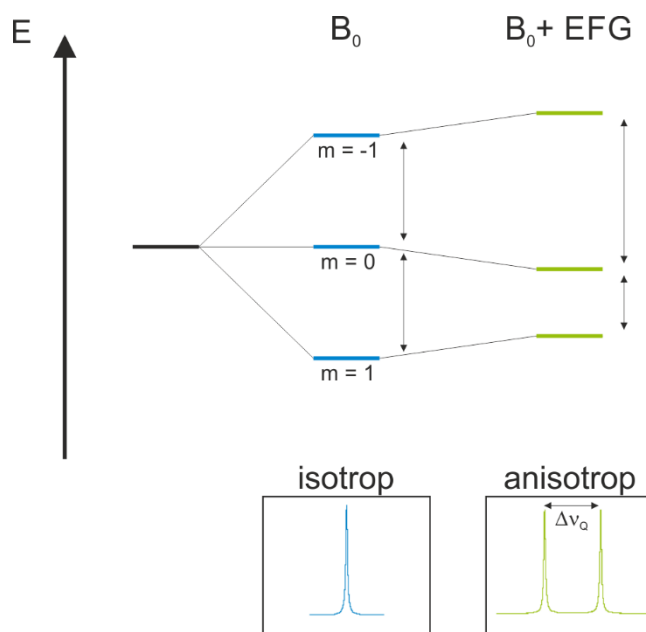
Atomkerne werden über ihre Spinquantenzahl  $I$  charakterisiert, welche halbzahlige Vielfache ( $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ ) einnehmen kann. Relevant für die NMR-Spektroskopie sind nur Kerne mit einer Spinquantenzahl  $I \neq 0$ , da nur diese NMR-aktiv sind. Kerne mit einem Spin  $I > \frac{1}{2}$  werden als Quadrupolkerne bezeichnet. Diese besitzen zusätzlich zum magnetischen Dipolmoment auch ein elektrisches Quadrupolmoment, da sie im Gegensatz zu Kernen mit einem Spin  $I = \frac{1}{2}$  keine kugelsymmetrische, sondern eine ellipsoide Ladungsverteilung haben (Abbildung 2.3). Dadurch sind sie in der Lage mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) zu wechselwirken, welcher durch die sie umgebenden Elektronen verursacht wird.<sup>[19-20]</sup>



**Abbildung 2.3:** Unterschied in der Ladungsverteilung von Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen und Quadrupolkernen.

Dies führt dazu, dass die Äquidistanz der ZEEMAN-Niveaus<sup>[21]</sup> aufgehoben wird, was sich im NMR-Spektrum in einer Aufspaltung des entsprechenden Signals bemerkbar macht (Abbildung 2.4). Für den Fall eines Kerns mit  $I = 1$  wie beispielsweise Deuterium ergeben sich drei Energieniveaus ( $m = -1, 0, 1$ ). Entsprechend der Auswahlregeln ( $\Delta m = \pm 1$ ) existieren zwei erlaubte Übergänge, die in

isotroper Umgebung den gleichen Energieunterschied aufweisen. Dadurch werden beide Signale bei der gleichen Resonanzfrequenz detektiert und es wird ein Singulett im  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet. In anisotroper Umgebung wird der Analyt partiell orientiert, wodurch nicht mehr alle Orientierungen gleich wahrscheinlich sind. Dadurch wird die Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten mit dem Quadrupolmoment des Deuteriumkerns nicht mehr herausgemittelt. Die Entartung der Energieniveaus wird aufgehoben, wodurch zwei Übergänge mit unterschiedlicher Energiedifferenz möglich werden. Diese haben nicht mehr die gleiche Resonanzfrequenz, wodurch im  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Dublett mit einer Aufspaltung entsprechend der quadrupolaren Kopplung beobachtet wird.<sup>[21-22]</sup>

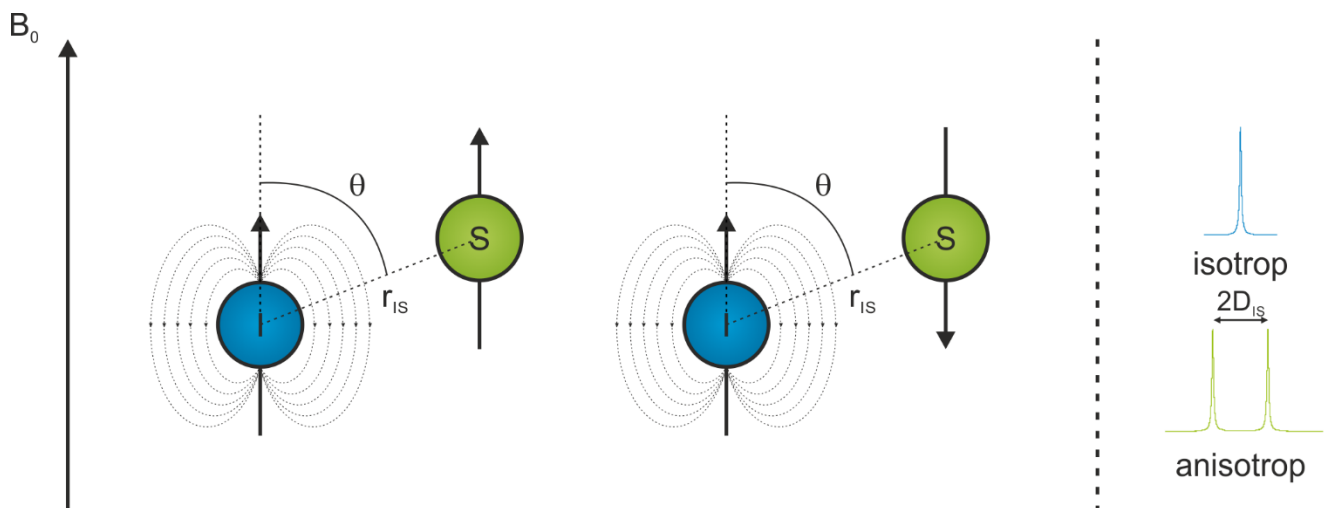


**Abbildung 2.4:** Aufspaltung der Energieniveaus in isotroper Umgebung sowie Aufhebung der Entartung der Energieniveaus unter Einfluss des elektrischen Feldgradienten am Beispiel von Deuterium ( $I = 1$ ). In isotroper Lösung wird ein Singulett beobachtet, während in anisotroper Umgebung die Aufspaltung des Signals in ein Dublett beobachtet wird. Der Abstand der zwei Signaläste entspricht der quadrupolaren Kopplung  $\Delta\nu_Q$ .<sup>[20]</sup>

Da in der NMR-Spektroskopie klassischerweise deuterierte Lösemittel verwendet werden, kann durch Aufnahme eines  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrums auf einfache und schnelle Weise beurteilt werden, ob eine Probe isotrop oder anisotrop vorliegt. Dadurch lässt sich abschätzen, ob ein potentielles Alignmentmedium eine ausreichende Anisotropie des Systems induziert. Die Größe der quadrupolaren Kopplung hängt neben dem Quadrupolmoment von der Stärke des elektrischen Feldgradienten ab, wodurch sie als Maß für die Orientierungsstärke eines Analyten im Magnetfeld herangezogen werden kann.<sup>[22]</sup> Zusätzlich beinhalten quadrupolare Restkopplungen (RQCs) wie auch RDCs (s. Kapitel 2.1.3) Strukturinformationen, wenn auch deren Nutzung bisher noch weniger verbreitet ist.<sup>[23]</sup>

### 2.1.3 Dipolare Kopplung

Grundvoraussetzung aller NMR-Experimente ist das Vorhandensein eines magnetischen Moments, das mit dem äußeren Magnetfeld  $B_0$  wechselwirkt. Analog der Dipole zweier Magnete beeinflusst sich auch das magnetische Feld zweier Kernspins I und S in räumlicher Nähe zueinander, was als dipolare Wechselwirkung bezeichnet wird. Ein Kernspin nimmt im zeitlichen Mittel entweder eine parallele oder antiparallele Orientierung zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  und damit auch zu einem zweiten Kernspin ein. Wechselwirken diese beiden Kernspins miteinander, so wird ihr Magnetfeld neben dem äußeren Magnetfeld zusätzlich von dem des jeweils anderen beeinflusst, was sich in einer Änderung der LARMOR-Frequenz äußert. Durch die parallele oder antiparallele Ausrichtung der Kernspins zueinander existieren zwei verschiedene Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit, wodurch das Signal in ein Dublett aufgespalten wird, dessen Abstand der doppelten dipolaren Kopplung  $2D_{IS}$  entspricht. Wie bereits für die quadrupolare Kopplung beschrieben, wird die dipolare Kopplung durch die freie Molekülbeweglichkeit in isotroper Lösung zu null gemittelt und ist deshalb nur in anisotroper Umgebung sichtbar (Abbildung 2.5).<sup>[9, 19]</sup>



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der dipolaren Kopplung  $D_{IS}$  zwischen zwei Spinpaaren I und S. Das Magnetfeld des einen Kerns beeinflusst über dipolare Wechselwirkungen das des anderen. In isotroper Lösung werden dipolare Wechselwirkungen zu null gemittelt, woraus ein Singulett resultiert, in anisotroper Umgebung hingegen verursacht die dipolare Wechselwirkung eine Aufspaltung um die dipolare Kopplung in ein Dublett.

Die Größe der dipolaren Kopplung ist abhängig vom Kernabstand  $r_{IS}$  der miteinander koppelnden Kerne sowie vom Winkel  $\theta$ , den der Vektor zwischen den beiden Kernspins mit dem äußeren Magnetfeld einschließt (Gleichung 2.1). Für starre Moleküle fällt die zeitliche Mittelung des zweiten Terms weg. Wie Gleichung 2.1 zeigt, liefert die dipolare Kopplung wertvolle Abstands- und Winkelinformationen relativ zum äußeren Magnetfeld  $B_0$ . Mit einer Proportionalität von  $r^{-3}$  besitzt die dipolare Kopplung eine größere Reichweite als der NOE und weist keine Abhängigkeit von empirischen Parametern auf, was ein

Vorteil gegenüber der Bestimmung von Diederwinkeln über die KARPLUS-Beziehung darstellt. Als globale Größe können auch weit voneinander entfernte Bindungen zueinander in Bezug gesetzt werden.

$$D_{IS} = \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \left\langle \frac{1}{r_{IS}^3} (3\cos^2\theta - 1) \right\rangle \quad 2.1$$

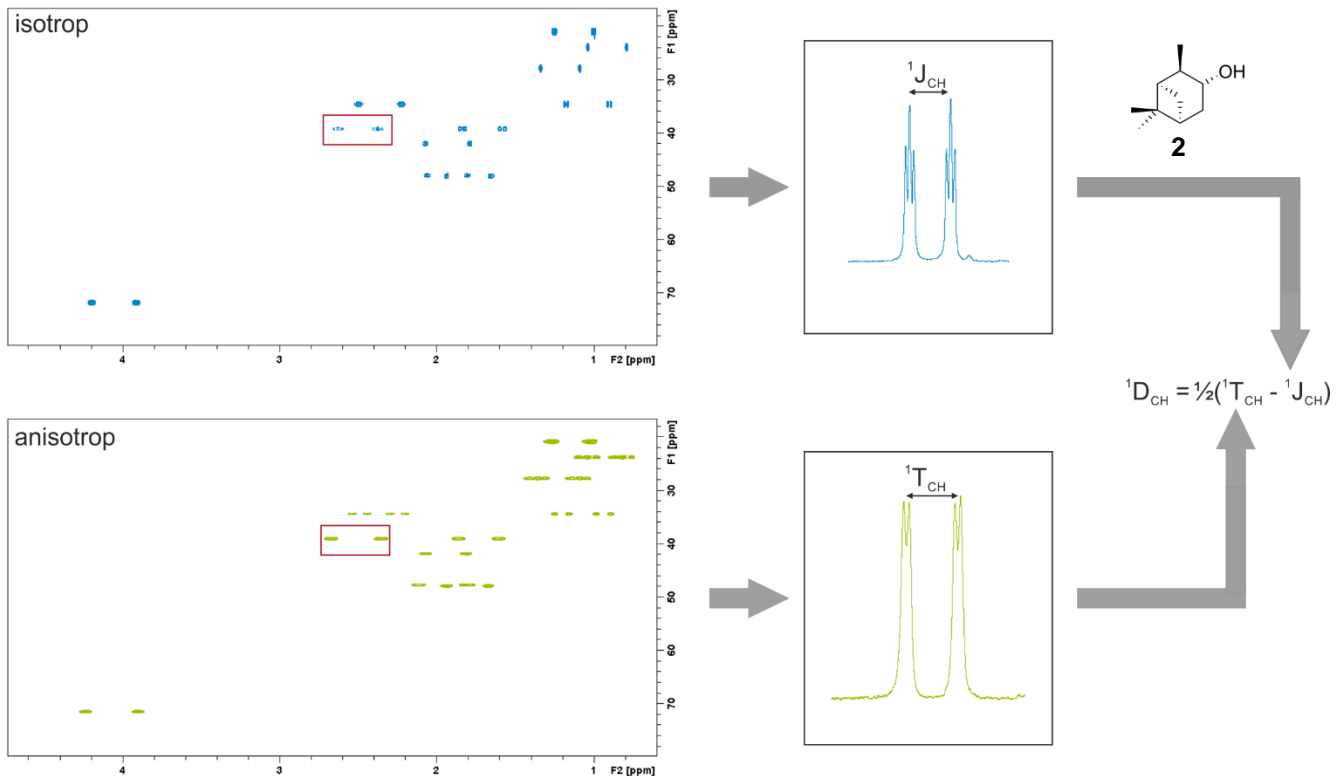
mit	$D_{IS}$	dipolare Kopplung zwischen Kern I und S	$\mu_0$	Vakuumpermeabilität
	$\gamma_i$	gyromagnetisches Verhältnis des Kerns i	$r_{IS}$	Abstand der Kerne I und S
	$\theta$	Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld $B_0$ und $r_{IS}$		

Kann sich ein Analyt frei bewegen, nimmt er im Mittel alle möglichen Orientierungen zum äußeren Magnetfeld ein, wodurch sich der winkel- und abstandshaltige Term zu null mittelt und keine dipolare Kopplung mehr beobachtet wird. In einem Festkörper hingegen, in dem jedes Atom eine feste Position einnimmt, überwiegen anisotrope NMR-Parameter wie die dipolare Kopplung, was komplizierte Spektren mit einer großen Linienbreite verursacht.<sup>[9, 19]</sup> Um die Abstands- und Winkelinformationen für die Strukturaufklärung kleiner organischer Verbindungen nutzen zu können, muss ihre Beweglichkeit so eingeschränkt werden, dass noch scharfe Linien erhalten werden, die dipolaren Kopplungen aber dennoch in einer messbaren Größenordnung liegen. Dies gelingt durch partielle Orientierung des Analyten in einem Alignmentmedium (s. Kapitel 2.3), wodurch die dipolare Kopplung in die Größenordnung von skalaren Kopplungen gebracht werden kann. Diese dipolare Restkopplung (RDC) kann direkt aus einem entsprechenden Spektrum extrahiert werden, da sie als zusätzlicher Beitrag zur Aufspaltung von Signalen durch skalare Kopplungen sichtbar wird. Im Falle der dipolaren Kopplung zwischen Kohlenstoff und Proton über eine Bindung  $^1D_{CH}$  ergibt sich die beobachtete Aufspaltung im Spektrum nach Gleichung 2.2.<sup>[19]</sup>

$$^1T_{CH} = ^1J_{CH} + 2^1D_{CH} \quad 2.2$$

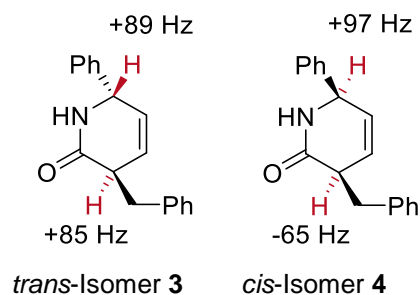
mit	$^1T_{CH}$	totale CH-Kopplung über eine Bindung
	$^1J_{CH}$	skalare CH-Kopplung über eine Bindung
	$^1D_{CH}$	dipolare CH-Kopplung über eine Bindung

In der Praxis existieren eine Vielzahl von Experimenten zur Extraktion von RDCs. Als besonders nützlich hat sich das CLIP-HSQC-Experiment<sup>[24]</sup> herausgestellt, das die Bestimmung von heteronuklearen Kopplungen über eine Bindung ermöglicht. Um den Betrag der RDCs bestimmen zu können, ist immer auch eine Messung in isotroper Umgebung notwendig, um den Anteil der skalaren Kopplung zu ermitteln. Das übliche Vorgehen ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.6:** Übliche Vorgehensweise bei der Extraktion von RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren am Beispiel eines Spektrums von IPC 2. Die Bestimmung der skalaren und totalen Kopplungskonstante erfolgt aus 1D-Spektren, die aus der Spur der jeweiligen 2D-Spektren, die in isotroper und anisotroper Umgebung aufgenommen wurden, ausgelesen werden können. Nach Gleichung 2.2 kann daraus die dipolare Kopplungskonstante berechnet werden.

Bereits der direkte Vergleich der Größe der RDCs kann dazu genutzt werden, axiale und äquatoriale Protonen zu unterscheiden. MERLET *et al.* gelang beispielsweise die Unterscheidung der Diastereomere eines Dihydropyridinons anhand der Größenordnung der RDCs (Abbildung 2.7).<sup>[25]</sup>



**Abbildung 2.7:** Unterscheidung des *trans*- und *cis*-Isomers des Dihydropyridinons **3** bzw. **4** durch den Vergleich von RDCs.<sup>[25]</sup>

Im *trans*-Isomer **3** stehen die farblich hervor gehobenen Protonen axial zueinander, weshalb sie den gleichen Winkel zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  einnehmen. Dadurch wird ein ähnlicher Betrag der RDCs erwartet. Im *cis*-Isomer **4** hingegen unterscheidet sich die Ausrichtung der CH-Bindungen voneinander,

weshalb unterschiedliche RDCs erwartet werden. Auf Basis der RDCs ist es in diesem Fall möglich, die Relativkonfiguration des Dihydropyridinons zu bestimmen.<sup>[25]</sup> Für kompliziertere Fragestellung ist eine Software-basierte Auswertung der RDCs notwendig, um die Distanz- und Winkelinformationen zu erhalten, worauf in Kapitel 2.2 näher eingegangen wird.

#### 2.1.4 Chemische Verschiebungsanisotropie

Die chemische Verschiebung, die ein Signal im NMR-Spektrum erfährt, ist abhängig von der chemischen Umgebung des entsprechenden Kerns. Durch die Elektronen, von denen der jeweilige Kern umgeben ist, wird das äußere Magnetfeld  $B_0$  teilweise abgeschirmt, was in einer Veränderung des effektiven Magnetfelds  $B_{\text{eff}}$  an diesem Kern und damit einer veränderten Resonanzfrequenz resultiert (Gleichung 2.3).

$$B_{\text{eff}} = \sigma B_0 \quad 2.3$$

mit  $B_{\text{eff}}$  lokales Magnetfeld  $\sigma$  Abschirmungstensor  
 $B_0$  äußeres Magnetfeld

Da Bindungselektronen *per se* eine Richtungsabhängigkeit aufweisen, ist auch die chemische Verschiebung eine anisotrope Größe und abhängig von der Ausrichtung der Bindung zum äußeren Magnetfeld. In anisotroper Umgebung wird deshalb eine Veränderung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit des Abschirmungstensors  $\sigma$  beobachtet (CSA, *chemical shift anisotropy*).<sup>[19]</sup> Durch die partielle Orientierung eines Analyten in einem Alignmentmedium können residuale chemische Verschiebungsanisotropien (RCSA) sichtbar gemacht werden. Wie RDCs bieten sie Strukturinformationen relativ zu einer globalen Referenz. Da organische Verbindungen überwiegend aus Kohlenstoff bestehen, werden üblicherweise  $^{13}\text{C}$ -RCSAs gemessen, welche aus einfachen Proton-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Experimenten zugänglich sind. Da die Messung der  $^{13}\text{C}$ -RCSAs nicht das Vorhandensein von Protonen voraussetzt, können sie insbesondere für Protonen-arme Verbindungen mit vielen quartären Kohlenstoffen wertvolle Strukturinformationen bieten.<sup>[26-27]</sup> Im Gegensatz zu RDCs, die einfach als zusätzlicher Beitrag zur skalaren J-Kopplung auftreten, ist die Bestimmung von RCSAs herausfordernder, da die Veränderung der chemischen Verschiebung beim Übergang vom isotropen in den anisotropen Zustand auch durch das Vorhandensein des zwingend notwendigen Alignmentmediums beeinflusst wird.<sup>[28]</sup> Der Abschirmungstensor setzt sich neben der chemischen Verschiebungsanisotropie des Moleküls selbst ( $\sigma_{\text{mol}}$ ) auch aus einem Beitrag seiner lokalen Umgebung ( $\sigma_{\text{local}}$ ) zusammen. Zusätzlich können beispielsweise das Lösemittel oder Temperatureffekte ( $\sigma_{\text{bulk}}$ ) einen Einfluss auf den Abschirmungstensor haben. Die Veränderung des Abschirmungstensors zwischen isotropen und

anisotropen Zustand kann mit Gleichung 2.4 beschrieben werden. Für die Strukturaufklärung interessant ist hauptsächlich der Anteil des Moleküls selbst, der allerdings nicht direkt bestimmt werden kann.<sup>[29]</sup>

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\text{mol}} + \Delta\sigma_{\text{local}} + \Delta\sigma_{\text{bulk}} \quad 2.4$$

Die Messung von RCSAs bedingt immer das Vorhandensein eines Alignmentmediums, was wiederum einen isotropen Anteil zum Abschirmungstensor beiträgt. Um diesen Beitrag herausrechnen zu können, existieren mittlerweile verschiedene Methoden. Werden Polymergele zur Erzeugung der anisotropen Umgebung verwendet, können durch Streckung bzw. Stauchung des Gels unterschiedliche Orientierungsstärken bei gleichbleibender Zusammensetzung der Probe erzeugt werden.<sup>[26, 28, 30]</sup> In Flüssigkristallen kann durch Änderung der Temperatur der isotrope Beitrag des Orientierungsmediums bestimmt werden.<sup>[31]</sup> Die direkte Extraktion von RCSAs gelang WILLIAMSON *et al.* in einer LLC-Phase von Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat (PBLG). Nahe der kritischen Konzentration konnte ein zweiphasiges Gemisch mit einem isotropen und einem anisotropen Anteil beobachtet werden. Die Messung eines  $^{13}\text{C}$ -Spektrums in dieser LLC-Phase ergibt einen doppelten Signalsatz, aus dem durch direkten Vergleich der isotropen und anisotropen chemischen Verschiebungen RCSAs bestimmt werden können, da sich die magnetische Suszeptibilität der Probe näherungsweise nicht verändert und die Differenz deshalb direkt der residualen chemischen Verschiebungsanisotropie des Analyten zugeordnet werden kann.<sup>[32]</sup>

## 2.2 Software-basierte Auswertung von anisotropen NMR-Parametern

Um die winkel- und abstandsabhängigen Strukturinformationen aus den experimentellen RDCs extrahieren zu können, muss die mittlere Orientierung des Analyten zum äußerem Magnetfeld  $B_0$  bestimmt werden. Üblicherweise wird diese in Form des sogenannten Alignment-Tensors  $\mathbf{A}$  ausgedrückt, dessen Konzept auf SAUPE<sup>[33]</sup> zurückgeht. An dieser Stelle sollen nur die wesentlichen Konzepte und Gleichungen vorgestellt werden, für die genaue Herleitung der zugrundeliegenden Gleichungen sei auf die Literatur verwiesen, an die der folgende Abschnitt angelehnt ist.<sup>[34]</sup> Per Definition entspricht der  $\cos\theta$  dem Skalarprodukt der Vektoren, die den Winkel umschließen, entsprechend kann der Winkel  $\theta$  aus Gleichung 2.1 als Skalarprodukt der Einheitsvektoren des Magnetfeldvektors  $\vec{B}$  und des internuklearen Vektors  $\vec{R}$  ausgedrückt werden (Gleichung 2.5).

$$\cos\theta = \vec{b}^T \vec{r} \quad 2.5$$

Beim Übergang vom Laborkoordinatensystem in ein Molekül-festes Koordinatensystem kann der internukleare Vektor für eine starre Verbindung als konstant angenommen werden, wohingegen der



Magnetfeldvektor aufgrund der Bewegung des Analyten eine Zeitabhängigkeit aufweist. Diese Zeitabhängigkeit des Magnetfelds kann in Form des Wahrscheinlichkeitstensors (*probability tensor*)  $\mathbf{P}$  zusammengefasst und in Gleichung 2.1 eingesetzt werden, woraus sich Gleichung 2.6 ergibt.

$$\overline{D_{IS}} = \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \left\langle \frac{1}{r_{IS}^3} \left( \vec{r}^T \mathbf{P} \vec{r} - \frac{1}{3} \right) \right\rangle \quad 2.6$$

Der Wahrscheinlichkeitstensor  $\mathbf{P}$  ist eine reelle, symmetrische (3x3)-Matrix mit einer Spur von 1 und kann durch fünf linear unabhängige Parameter vollständig beschrieben werden. Im isotropen Fall sind die drei Eigenwerte  $P_x$ ,  $P_y$  und  $P_z$  gleich, wodurch der Tensor durch eine Kugel beschrieben wird. Im anisotropen Fall hingegen unterscheiden sich die Eigenwerte voneinander und es wird ein Ellipsoid erhalten. In der NMR-Spektroskopie ist es üblich, statt des Wahrscheinlichkeitstensors  $\mathbf{P}$  den spurlosen Alignmentstensor  $\mathbf{A}$  zu verwenden (Gleichung 2.7).

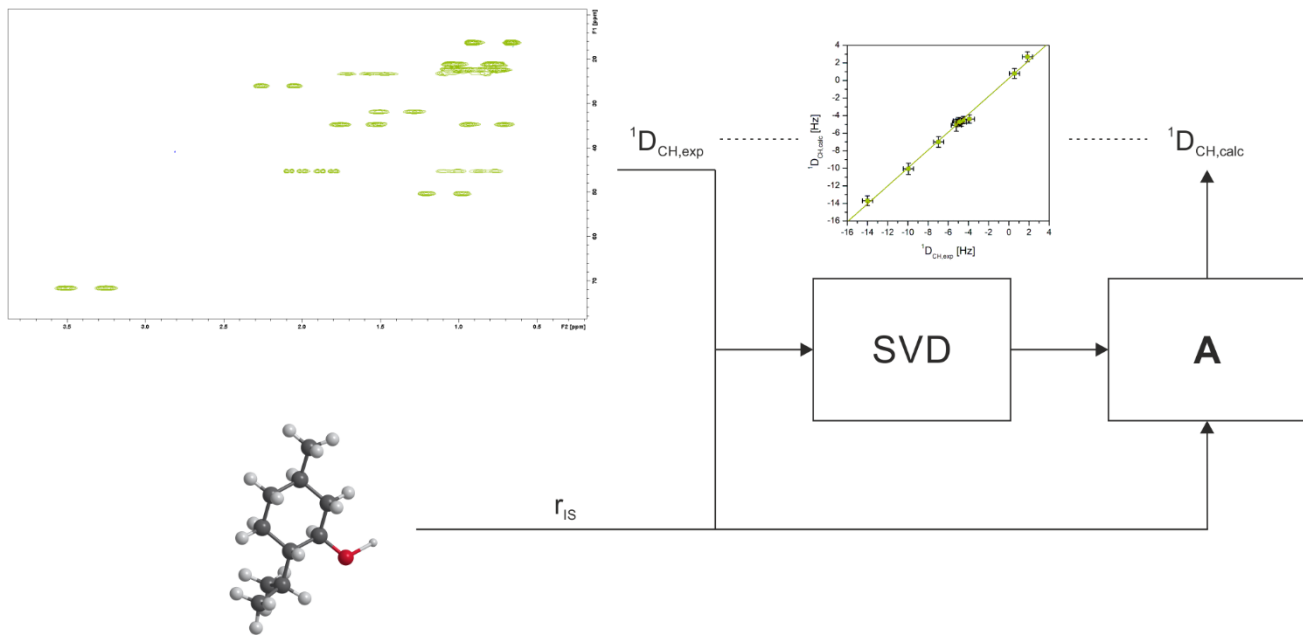
$$\mathbf{A} = \mathbf{P} - \frac{1}{3} \mathbf{1} \quad 2.7$$

Die dipolare Kopplung  $D_{IS}$  ergibt sich dann nach Gleichung 2.8 bzw. im Hauptachsensystem nach Gleichung 2.9.

$$\overline{D_{IS}} = \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \left\langle \frac{1}{r_{IS}^3} (\vec{r}^T \mathbf{A} \vec{r}) \right\rangle \quad 2.8$$

$$\overline{D_{IS}} = \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \left\langle \frac{1}{r_{IS}^3} (A_{\tilde{x}} r_{\tilde{x}}^2 + A_{\tilde{y}} r_{\tilde{y}}^2 + A_{\tilde{z}} r_{\tilde{z}}^2) \right\rangle \quad 2.9$$

Wie der Wahrscheinlichkeitstensor  $\mathbf{P}$  ist auch der Alignmentstensor  $\mathbf{A}$  eine reelle, spurlose (3x3)-Matrix und kann durch fünf linear unabhängige RDCs vollständig beschrieben werden. Die Berechnung des Alignment-Tensors erfolgt üblicherweise mittels Singulärwertzerlegung (SVD, *singular value decomposition*) aus den experimentellen RDCs sowie einem Strukturvorschlag. Über den Alignment-Tensor können wiederum theoretische RDCs berechnet werden, die mit den experimentellen Werten verglichen werden können, um die Güte des Strukturvorschlags abzuschätzen. Werden nur fünf RDCs in die Analyse miteinbezogen, wird immer eine perfekte Korrelation zwischen experimentellen und theoretischen Daten erhalten. Erst wenn das Gleichungssystem überbestimmt ist und mehr als eine Lösung gefunden werden kann, können Aussagen über die Güte des Strukturvorschlags getroffen werden. Das Vorgehen ist in Abbildung 2.8 schematisch skizziert.



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der SVD-basierten Strukturanalyse.

Für die Beurteilung der Qualität des Strukturvorschlags werden im Rahmen dieser Arbeit drei statistische Parameter herangezogen. Zum einen wird der Regressionskoeffizient  $R$  bzw.  $R^2$  nach PEARSON betrachtet (Gleichung 2.10).  $R^2$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei eine gute Korrelation durch einen Korrelationskoeffizient nahe 1 angezeigt wird.

$$R = \frac{\frac{1}{n} \sum^n [(D_{\text{exp}} - \overline{D_{\text{exp}}}) \cdot (D_{\text{calc}} - \overline{D_{\text{calc}}})]}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum^n (D_{\text{exp}} - \overline{D_{\text{exp}}})^2 \cdot (D_{\text{calc}} - \overline{D_{\text{calc}}})^2}} \quad 2.10$$

Da der Korrelationskoeffizient nicht die Streuung der Messwerte miteinbezieht, wurde zusätzlich der RMSD (*root mean square deviation*) betrachtet (Gleichung 2.11). Bei niedriger Streuung ist auch die Korrelation der experimentellen und theoretischen Werte höher.

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{\text{exp}} - D_{\text{calc}})^2} \quad 2.11$$

Eine niedrige Streuung kann allerdings auch darauf zurückzuführen sein, dass die Messwerte generell klein sind. Der von BAX *et al.* eingeführte Q-Faktor betrachtet die Relation zwischen der Streuung und der Größenordnung der Messwerte, wodurch auch Messungen mit Datenpunkten unterschiedlicher Größenordnung miteinander verglichen werden können (Gleichung 2.12). Ein niedriger Q-Faktor  $< 0.1$  steht dabei für eine gute Korrelation.<sup>[35]</sup>

$$Q = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{\text{exp}} - D_{\text{calc}})^2}}{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{\text{exp}})^2}} \quad 2.12$$

Das Ergebnis der Strukturanalyse ist stark von der Qualität des vorgegebenen Strukturvorschlags abhängig. Eine hohe Korrelation zwischen experimentellen und theoretischen RDCs muss deshalb nicht zwingend bedeuten, dass der Strukturvorschlag korrekt ist. Dagegen können Strukturvorschläge durch eine niedrige Korrelation falsifiziert werden.

Bisher wurden nur Moleküle betrachtet, die als starr angenommen werden können und deshalb durch einen einzigen Alignment-Tensor beschrieben werden können (SCST, *single-conformer-single-tensor*). Für flexible Moleküle kann der internukleare Vektor nicht mehr als konstant angenommen werden, wodurch Gleichung 2.8 angepasst werden muss. Die einfachste Methode dafür stellt der *multi-conformer-single-tensor* Fit (MCST) dar. Dazu wird die konformationelle Flexibilität eines Moleküls als gemittelttes Konformerensemble mit einem gemeinsamen Alignment-Tensor beschrieben. Die Methode ist deshalb vor allem für Analyten geeignet, deren Konformere strukturell ähnlich sind und sich nicht zu stark in ihrer Vorzugsorientierung unterscheiden. Die gemittelten dipolaren Kopplungen ergeben sich demnach nach Gleichung 2.13 als Summe der Beiträge der Konformere zur dipolaren Kopplung. Für jedes Konformer müssen vorab die Strukturkoordinaten bestimmt werden. Die optimale Konformerpopulation  $p_i$  wird durch sukzessive Variation der Konformerenzusammensetzung und Minimierung des Q-Faktors bestimmt.<sup>[36]</sup>

$$\bar{D}_{\text{IS}}^{\text{MCST}} = \sum_{i=1}^n p_i \frac{\hbar \gamma_I \gamma_S \mu_0}{16\pi^2} \frac{1}{r_{i,\text{IS}}^3} (\hat{r}_i^T \mathbf{A} \hat{r}_i) \quad 2.13$$

Unterscheiden sich Moleküldomänen stark in ihrer Vorzugsorientierung, ist die Beschreibung der Orientierung mit nur einem Alignment-Tensor nicht mehr möglich. Für jede Domäne ist dann ein eigener Alignment-Tensor nötig (MCMT, *multi-conformer-multi-tensor*), der in die Berechnung miteinbezogen werden muss (Gleichung 2.14).

$$\bar{D}_{\text{IS}}^{\text{MCMT}} = \sum_{i=1}^n p_i \frac{\hbar \gamma_I \gamma_S \mu_0}{16\pi^2} \frac{1}{r_{i,\text{IS}}^3} (\hat{r}_i^T \mathbf{A}_i \hat{r}_i) \quad 2.14$$

Im Gegensatz zur SCST- und MCST-Methode wird eine deutlich größere Anzahl an RDCs benötigt. Bereits für nur zwei Konformere enthält Gleichung 2.14 elf Unbekannte, da jeder Alignment-Tensor erst durch fünf linear unabhängige RDCs definiert ist und zudem die Konformerpopulation definiert werden muss. Mit steigender Flexibilität steigt auch die Anzahl der zur Beschreibung des Systems benötigten Konformere. Unter Umständen kann die Anzahl an experimentell zugänglichen RDCs eines

---

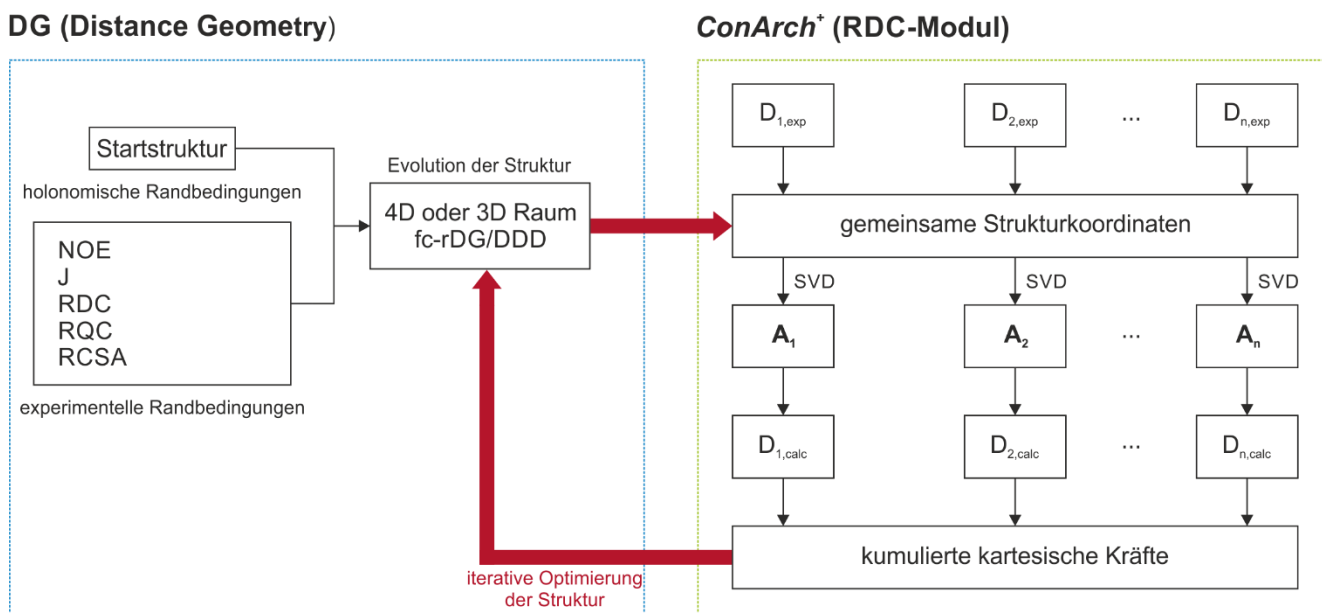
Analyten dann die nötige Anzahl an RDCs übersteigen, sodass die MCMT-Methode nicht angewendet werden kann.<sup>[36]</sup>

Die Orientierung zweier Alignment-Tensoren zueinander kann durch den GCB (*generalized cosine beta*) ausgedrückt werden, der dem normierten Skalarprodukt der beiden Tensoren entspricht (Gleichung 2.15). Parallel ausgerichtete Tensoren ergeben einen GCB von 1, während für orthogonale Tensoren ein GCB von 0 erhalten wird.<sup>[37]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird der GCB einerseits dafür verwendet, die Fähigkeit eines Orientierungsmediums, Enantiomere zu differenzieren, zu beurteilen, indem die Tensoren beider Enantiomere miteinander verglichen werden, andererseits kann die Vorzugsorientierung eines Analyten in verschiedenen Alignmentmedien miteinander verglichen werden.

$$\text{GCB} = \cos \beta = \frac{\langle \mathbf{A}_1 | \mathbf{A}_2 \rangle}{|\mathbf{A}_1| |\mathbf{A}_2|} \quad 2.15$$

Mittlerweile existieren diverse Software-Pakete, die zur Berechnung des Alignment-Tensors und dessen Eigenschaften mittels des in Abbildung 2.8 skizzierten Vorgehens verwendet werden können.<sup>[38-40]</sup> Als problematisch stellt sich dabei heraus, dass alle Ergebnisse auf den vorgegebenen Strukturvorschlägen beruhen. Dadurch beruht die Strukturbestimmung immer auf einem Falsifikations- und nicht eines Verifikationsverfahrens. Zusätzlich kann abhängig von der Fragestellung der RDC-Analyse eine große Anzahl an Strukturvorschlägen notwendig sein. Um die Relativkonfiguration einer Verbindung mit  $n$  stereogenen Zentren zu bestimmen, kann es beispielsweise nötig sein, bis zu  $2^{n-1}$  diastereomere Strukturen abzufragen, wenn einzelne Strukturen nicht schon durch andere experimentelle Daten ausgeschlossen werden können. Deshalb wird eine modellfreie Strukturanalyse angestrebt, die keine Strukturvorschläge mehr benötigt, sondern allein auf experimentellen Daten beruht. Im Programm TITANIA von THIELE *et al.* werden auf Basis von RDC-Vektoren Strukturen mit der korrekten Relativkonfiguration und Konformation konstruiert. Dafür sind allerdings mindestens fünf linear unabhängige Datensätze notwendig.<sup>[41]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde das kürzlich von REGGELIN *et al.* entwickelte Programm *ConArch*<sup>+</sup> (*Configurational/Conformational Architect*)<sup>[42]</sup> verwendet, welches automatisiert Strukturen über *floating chirality-restrained distance geometry* Rechnungen (fc-rDG-Rechnungen) generiert. Bereits 1992<sup>[43]</sup> und 1994<sup>[44]</sup> wurden von REGGELIN *et al.* DG-Rechnungen für die Bestimmung von Relativkonfigurationen verwendet, allerdings auf Basis von NOE-Daten und nicht anisotropen NMR-Parametern. *ConArch*<sup>+</sup> kann Strukturen generieren, die sowohl geometrische Anforderungen, die sich aus der Konstitution einer Verbindung ergeben, als auch die durch die experimentellen Daten gegebenen Anforderungen erfüllen. Die Relativkonfiguration, die erhalten wird, basiert nicht auf einem Strukturvorschlag, sondern ist eine Evolution von Strukturen unter dem Einfluss der experimentellen Observablen. In Abbildung 2.9 ist die Vorgehensweise schematisch

dargestellt. Als Input wird zwar eine Startstruktur benötigt, daraus werden allerdings lediglich die holonomischen Randbedingungen, also minimale und maximale Atomabstände, die aus der Konstitution erhalten werden, sowie 1,2- 1,3- und 1,4-Konnektivitäten abgeleitet. Unter Beachtung der holonomischen Restraints und experimentellen Randbedingungen werden im 4D-Raum eine frei wählbare Anzahl (typisch  $10^3 - 10^6$ ) an Strukturen mit beliebiger Konfiguration und Konformation generiert. Zu diesem Zeitpunkt sind unabhängig von der gewählten Startstruktur alle Relativkonfigurationen gleich wahrscheinlich (*uninformed prior*).<sup>[45]</sup> Im RDC-Modul werden die RDCs ausgewertet. Durch Vergleich der experimentellen und berechneten RDCs wird dem DG-Modul eine Rückmeldung über die Güte der Struktur in Form von Pseudoenergien gegeben. Deren Ableitung nach dem Ort liefert Kräfte auf die Atome, woraus sich eine neue Struktur ergibt, die erneut gegen die experimentellen Randbedingungen geprüft wird. Die Strukturen, die am Ende ausgegeben werden, sind nur noch abhängig von experimentellen Observablen.<sup>[42, 46-47]</sup>



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise der RDC-gesteuerten fc-rDG/DDD Rechnungen mit *ConArch+* für einen *single-conformer multi-alignment* (SCMA) Datensatz. Die roten Pfeile kennzeichnen den Austausch zwischen den beiden Modulen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[42]</sup>

Als Input können beliebig viele RDC-Datensätze aus unterschiedlichen Orientierungsmedien einfließen (SCMA, *single-conformer multi-alignment*). Durch die Verwendung solcher *multi-alignment datasets* kann die Wahrscheinlichkeit, die richtige Struktur zu finden, deutlich erhöht werden. Voraussetzung dafür ist, dass in möglichst unterschiedlichen (bzw. orthogonalen) Orientierungsmedien gemessen wird. Die Strukturinformationen, die die unterschiedlichen RDC-Datensätze bieten, fließen simultan in die Evolution der Struktur ein.<sup>[42, 48-49]</sup> Gegenstand aktueller Forschung ist deshalb die Entwicklung möglichst orthogonaler Orientierungsmedien, die für die modellfreie Strukturanalyse eingesetzt werden können. Das folgende Kapitel soll einen Überblick über verfügbare Alignmentmedien geben.

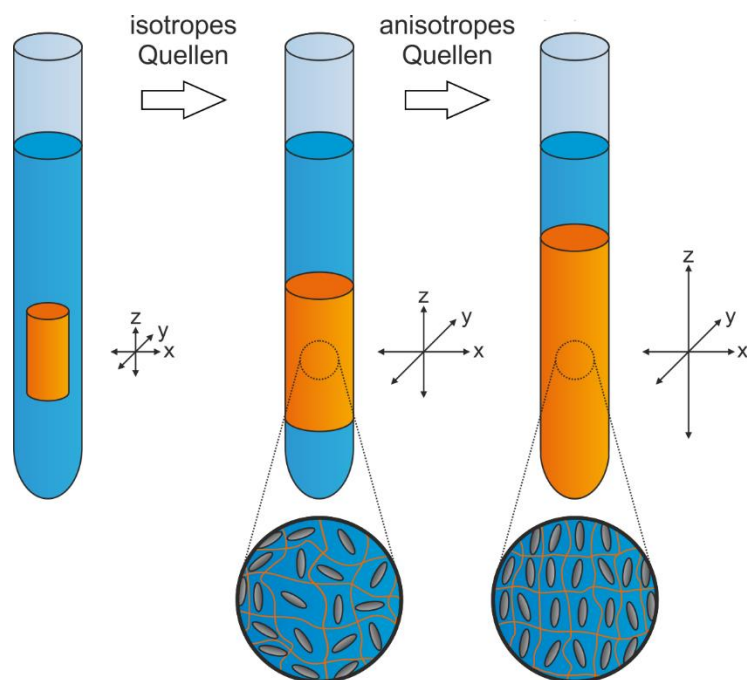
---

## 2.3 Alignmentmedien

Um anisotrope NMR-Parameter detektierbar zu machen, muss der Analyt (partiell) in seiner Bewegungsfreiheit eingeschränkt werden. Dazu wird der Analyt in ein Alignmentmedium eingebracht, das den Analyten so schwach orientiert, dass hochaufgelöste NMR-Spektren erhalten werden können (*weak alignment*). Die ersten Alignmentmedien wurden zur Strukturaufklärung von Biomolekülen eingesetzt, weshalb anfangs vor allem wasserlösliche Orientierungsmedien zur Verfügung standen.<sup>[50-52]</sup> Erst einige Jahre später wurden auch mit organischen Lösungsmitteln kompatible Alignmentmedien entwickelt. Etabliert haben sich vor allem zwei Gruppen an Alignmentmedien: Polymergele, die nach dem SAG-Prinzip (SAG, *strain induced alignment in a gel*) arbeiten, und lyotrope Flüssigkristalle (LLC, *lyotropic liquid crystal*), welche im Folgenden vorgestellt werden.

### 2.3.1 SAG-Medien

Bereits 1981 zeigten DELOCHE und SAMULSKI erstmals, dass durch uniaxiale Quellung eines Gels eine anisotrope Umgebung erzeugt werden kann. Dies ermöglichte es ihnen, quadrupolare Kopplungen zu messen.<sup>[53]</sup> Die ersten mit organischen Lösungsmitteln kompatiblen Polymergele, die kleine Moleküle zufriedenstellend orientieren konnten, gehen auf KESSLER *et al.* zurück.<sup>[54]</sup> Das Prinzip dieser SAG-Medien ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Ein quervernetzter Polymerstick wird in ein NMR-Röhrchen gegeben und mit einer Lösung des Analyten gequollen. Zunächst geschieht der Quellvorgang in alle Raumrichtungen gleichermaßen, wodurch die Analytmoleküle weiterhin frei beweglich sind. Erreicht das Gel die Wand des NMR-Röhrchens, ist ein Quellen nur noch in z-Richtung möglich, wodurch das Gel uniaxial gestreckt wird. Es entstehen prolate Kavitäten, in denen die Bewegungsfreiheit des Analyten partiell eingeschränkt wird und diese folglich in einer anisotropen Umgebung vorliegen. Die Orientierungsstärke, die der Analyt durch das Alignmentmedium erfährt, ist davon abhängig, wie stark das Gel gestreckt wird. Damit ist in erster Linie der Durchmesser des verwendeten NMR-Röhrchens entscheidend für die Orientierungsstärke des Gels.<sup>[9, 55]</sup>



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung des Quellvorgangs eines quervernetzten Polymergels nach dem SAG-Prinzip. Ein trockener Polymerstick wird in einem NMR-Röhrchen mit einer Lösung des Analyten in einem geeigneten Lösemittel überschichtet. Das Polymerstäbchen quillt zunächst isotrop in alle Raumrichtungen, die Analytmoleküle werden in ihrer Beweglichkeit nicht eingeschränkt. Ist die Wand des NMR-Röhrchens erreicht, ist ein Quellen nur noch in z-Richtung möglich, wodurch sich prolate Kavitäten ausbilden, die auf den Analyten eine Vorzugsorientierung induzieren.

Um dennoch die Orientierungsstärke anpassen zu können, wurden Methoden entwickelt, um die Kavitäten durch nachträgliche Stauchung bzw. Streckung variieren zu können. KUCHEL *et al.* entwickelten einen Streckapparat, bei dem das Gel in einen dehnbaren Siliconschlauch eingebracht wird. Durch Dehnung des Siliconschlauchs verengt sich dieser, wodurch das Gel gestreckt wird.<sup>[56]</sup> Der Streckapparat war neben Wasser auch mit DMSO als Lösungsmittel kompatibel. Da der Siliconschlauch allerdings in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform quillt, konnte er dafür nicht genutzt werden.<sup>[57]</sup> LUY *et al.* entwickelten deshalb einen Streckapparat basierend auf einem perfluorierten Elastomer, welcher mit allen gängigen organischen Lösungsmitteln kompatibel war. Da das Material keine Protonen enthält, werden im Gegensatz zum Siliconschlauch keine zusätzlichen Signale in  $^1\text{H}$ -detektierten NMR-Experimenten erzeugt.<sup>[58]</sup> Eine Stauchung von Polymergelen kann durch Ausübung von mechanischem Druck auf ein bereits gequollenes Polymergel beispielsweise mit einem SHIGEMI-Stempel erreicht werden. Dadurch kann die Orientierungsstärke prinzipiell vom isotropen Zustand bis zum Maximum variiert werden, indem der Stempel in der Höhe verstellt wird.<sup>[59]</sup> Neben der Skalierung der Orientierungsstärke durch Strecken bzw. Stauchen des Polymergels kann der Grad der Orientierung auch über den Vernetzungsgrad des Gels im Vorhinein bzw. durch Änderung der Temperatur eingestellt werden.<sup>[54-55, 60-61]</sup> Dies stellt einen großen Vorteil gegenüber flüssigkristallinen Phasen dar, die durch die kritische Konzentration, die zur Ausbildung der flüssigkristallinen Phase benötigt wird, immer eine

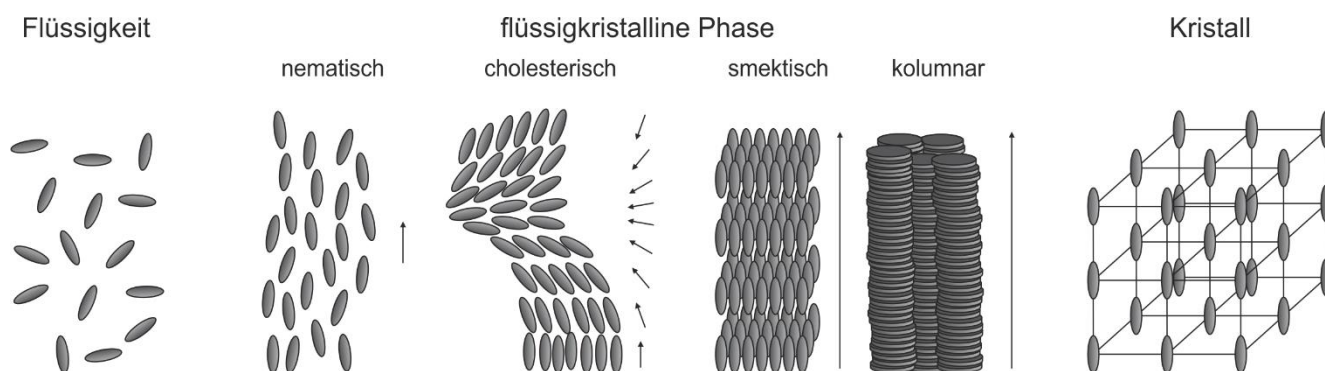
---

minimale Orientierungsstärke besitzen, die nicht unterschritten werden kann. Nachteil der Polymergele sind allerdings ihre teilweise sehr langen Quelldauern. Über die letzten Jahre wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen SAG-Medien, die für die Untersuchung von kleinen organischen Molekülen in den verschiedensten Lösungsmitteln geeignet sind, entwickelt, darunter Polymergele basierend auf Polystyrol (PS)<sup>[54]</sup>, Polyacrylamid (PAA)<sup>[62]</sup>, Polyacrylnitril (PAN)<sup>[60]</sup>, Polyethylenoxid (PEO)<sup>[63]</sup> sowie verschiedenen Methacrylatderivaten<sup>[64-66]</sup>. Durch Einbringen des Analyten in das Alignmentmedium treten Störsignale auf, die sich mit den Signalen des Analyten überlagern können. Dies stellt insbesondere für geringe Konzentrationen des Analyten ein Problem dar. Eine Lösung kann die Verwendung von Polymergelen sein, die Restsignale in Bereichen aufweisen, in denen üblicherweise keine Analytsignale auftreten. Polydimethylsiloxane (PDMS) verursachen lediglich ein Singulett bei etwa 0.1 ppm, welches durch Signalunterdrückung entfernt werden kann.<sup>[67]</sup> Nachteil dabei ist, dass dieses Prinzip nicht ohne Weiteres auf alle Alignmentmedien angewandt werden kann. Eine universellere Methode stellt die Perdeuterierung des Orientierungsmediums dar. Durch die Verwendung eines perdeuterierten PS-Gels, das so gut wie keine Restsignale mehr verursacht, konnten selbst bei sehr niedrigen Analytkonzentrationen noch NMR-Spektren in hoher Qualität erhalten werden.<sup>[68]</sup> Dieses Prinzip wurde anschließend auf bereits etablierte PAN-<sup>[69]</sup> und PMMA-Gele<sup>[31]</sup> übertragen. Bei den bisher vorgestellten Polymergelen handelt es sich um achirale Orientierungsmedien. Soll das SAG-Medium nicht zur generellen Strukturaufklärung einer unbekanntenen Verbindung, sondern zur Differenzierung von Enantiomeren eingesetzt werden, muss es selbst chiral sein, um diastereomorphe Wechselwirkungen möglich zu machen. Das erste chirale Polymergel basierte auf handelsüblicher Gelatine.<sup>[70]</sup> Durch Quervernetzung der Gelatine durch beschleunigte Elektronen konnte die sogenannte e<sup>-</sup>-Gelatine auch bei höheren Temperaturen und mit DMSO als Lösungsmittel eingesetzt werden.<sup>[71]</sup> Wenn auch in den letzten Jahren Bemühungen erfolgten, chirale Polymergele zu synthetisieren, ist ihre Anwendung immer noch begrenzt durch lange Reaktions- bzw. Quellzeiten, aufwändige Monomersynthesen oder geringe Analytkompatibilitäten.<sup>[72-73]</sup>



### 2.3.2 Lyotrope flüssigkristalline Phasen

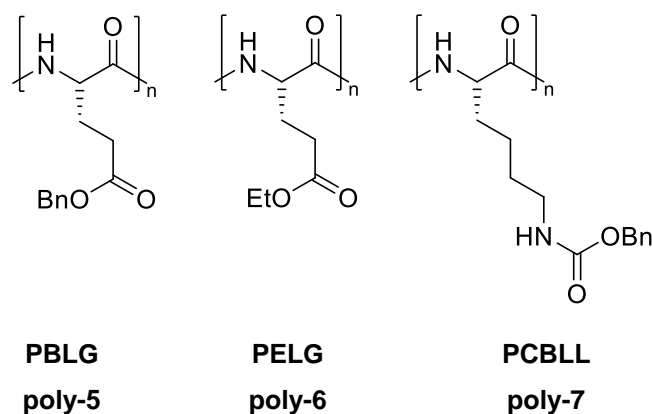
Ein Flüssigkristall beschreibt einen Zustand, der zwischen einem Kristall mit Nah- und Fernordnung und einer Flüssigkeit ohne Positions- und Orientierungsordnung eingeordnet werden kann. Eine flüssigkristalline Phase wird deshalb auch als Mesophase bezeichnet. Thermotrope flüssigkristalline Phasen sind nur in einem bestimmten Temperaturbereich stabil, lyotrope flüssigkristalline Phasen benötigen eine gewisse Mindestkonzentration ( $c_{\text{krit}}$ , kritische Konzentration), um ausgebildet zu werden. Es existieren verschiedene Typen von Flüssigkristallen, die nach ihrem Ordnungsgrad charakterisiert werden können (Abbildung 2.11). In nematischen Phasen besitzen die sogenannten Mesogene wie in isotropen Phasen keine Positionsordnung, sind aber entlang eines Direktors ausgerichtet. Sind die Mesogene chiral, können sie eine helixartige Struktur ausbilden (cholesterische Phase). Smektische Phasen bestehen aus Schichten, in denen die Mesogene im Gegensatz zur nematischen Phase eine Positionsfernordnung aufweisen. Sind die Mesogene nicht stäbchenförmig (kalamitisch) sondern scheibchenförmig (diskotisch), können kolumnare Mesophasen ausgebildet werden, in denen die Mesogene in Form von Stapeln angeordnet sind.<sup>[74]</sup>



**Abbildung 2.11:** Positions- und Orientierungsordnung in Flüssigkeiten, flüssigkristallinen Phasen (nematisch, cholesterisch, smektisch und kolumnar) und Kristallen.

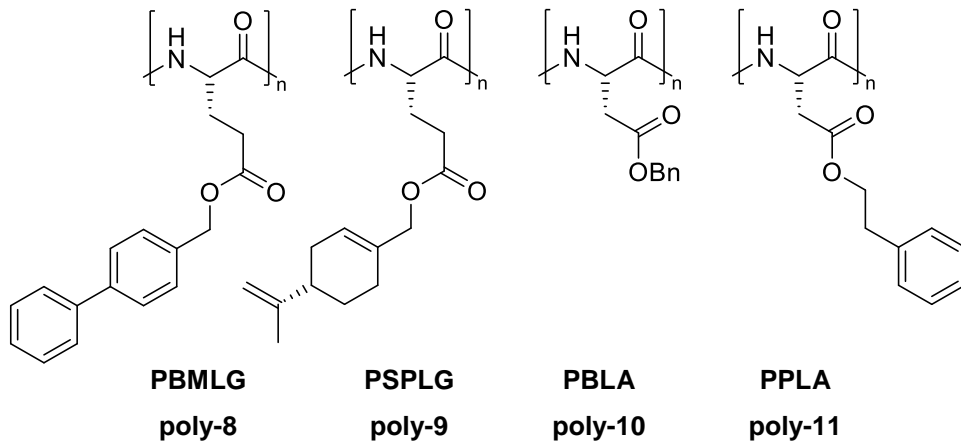
Wechselwirkt ein Analyt mit den Mesogenen einer flüssigkristallinen Phase, kann sich die Anisotropie auf den Analyten übertragen, sodass anisotrope NMR-Parameter gemessen werden können. Schon 1963 stellten SAUPE und ENGLERT fest, dass Benzol in einer nematischen Phase von *p*-Azoxyanisol, einem thermotropen Flüssigkristall, orientiert wird, wodurch nicht wie in isotroper Umgebung nur ein Signal, sondern ein kompliziertes Spektrum bedingt durch die anisotropen Wechselwirkungen von Benzol mit dem Flüssigkristall erhalten wurde.<sup>[75]</sup> Da thermotrope Flüssigkristalle üblicherweise einen deutlich größeren Orientierungsgrad induzieren und dadurch NMR-Spektren verkompliziert werden, werden als Orientierungsmedium üblicherweise lyotrope Flüssigkristalle (LLC) verwendet. Aufgrund des niedrigsten Ordnungsgrads wird meist auf nematische Phasen zurückgegriffen. Das erste derartige Alignmentmedium war Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat (PBLG, **poly-5**), welches oberhalb einer gewissen

kritischen Konzentration in der Lage war, kleine Moleküle schwach zu orientieren.<sup>[76-78]</sup> Insbesondere die Arbeitsgruppe um COURTIEU und LESOT etablierte PBLG als kommerzielles Alignmentmedium zur Strukturaufklärung. Da PBLG ein chirales Orientierungsmedium darstellt, wurde es schon früh dazu genutzt, Enantiomerenüberschüsse zu bestimmen.<sup>[79-83]</sup> In den darauffolgenden Jahren wurden weitere Orientierungsmedien, die auf Homopolypeptiden basieren, entwickelt, darunter Poly- $\gamma$ -ethyl-L-glutamat (PELG, **poly-6**<sup>[84]</sup>) und Poly- $\epsilon$ -carbobenzyloxy-L-lysin (PCBLL, **poly-7**<sup>[84]</sup>) (Abbildung 2.12).



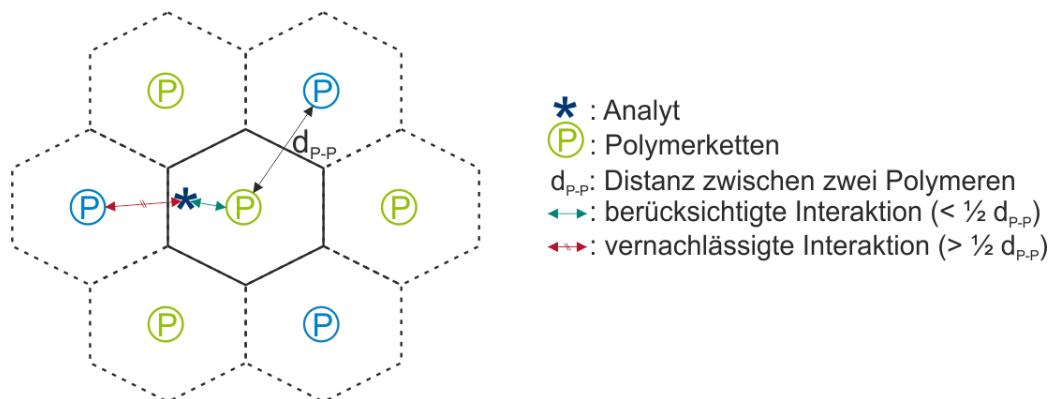
**Abbildung 2.12:** Strukturen von PBLG **poly-5**, PELG **poly-6** und PCBLL **poly-7**, die als enantiodifferenzierende Alignmentmedien eingesetzt werden können.

In einer LLC-Phase von PBLG gelang THIELE und BERGER die Unterscheidung diastereotoper Protonen von Strychnin auf Basis von RDCs.<sup>[85]</sup> Die Orientierungsstärke des verwendeten PBLGs war aber relativ hoch, wodurch die Auswertung der NMR-Spektren erschwert wurde. Eine deutliche Verbesserung stellte PBLG mit einem höheren Molekulargewicht dar, welches eine geringere Orientierungsstärke zeigte, wodurch schmalere Linien im NMR-Spektrum erhalten wurden. Zusätzlich sank dadurch die kritische Konzentration der LLC-Phase.<sup>[86]</sup> Auch heute noch sind Orientierungsmedien auf Basis von Homopolypeptiden Gegenstand aktueller Forschung, um ihr Orientierungsverhalten besser zu verstehen bzw. weiter zu optimieren (Abbildung 2.13). Poly- $\gamma$ -*p*-biphenylmethyl-L-glutamat (PBMLG, **poly-8**) zeigte thermoresponsive Eigenschaften, wodurch zwei verschiedene RDC-Datensätze aus einer Probe extrahiert werden können. Ein solches Verhalten ist besonders interessant für die Generierung von *multi-alignment datasets*, welche präzisere Strukturinformationen liefern.<sup>[87]</sup> Durch Synthese eines Polyglutamats mit einem zusätzlichen stereogenen Zentrum in der Seitenkette (Poly- $\gamma$ -*S*-perillyl-L-glutamat, PSPLG, **poly-9**) und seines Enantiomers PSPDG wurden Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Seitenkette auf die Enantiodifferenzierung vorgenommen.<sup>[88]</sup> Neben Polyglutamaten bilden auch Polyaspartate flüssigkristalline Phasen aus. Sowohl das PBLG-Analogon Poly- $\beta$ -L-aspartat (PBLA, **poly-10**) als auch Poly- $\beta$ -phenethyl-L-aspartat (PPLA, **poly-11**) zeigten thermoresponsives Verhalten.<sup>[89-90]</sup>



**Abbildung 2.13:** Auswahl aktueller Orientierungsmedien auf Basis seitenkettenfunktionalisierter Polyglutamate und -aspartate.

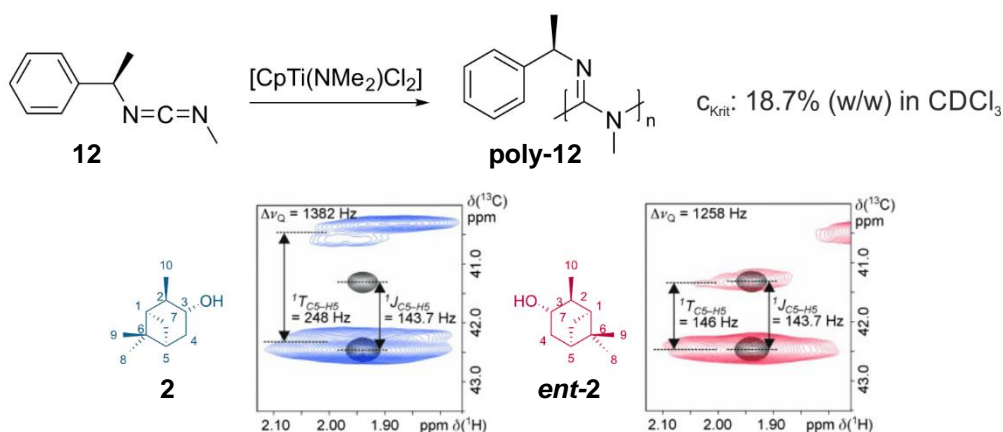
LESOT *et al.* untersuchten Mischphasen aus PBLG und PCBLL und konnten dabei die Affinität verschiedener Analyten zu den beiden Homopolypeptiden quantifizieren. Durch Variation der Anteile der Polymere konnte sowohl die Enantiodiskriminierung als auch die Spektrenqualität verbessert werden, was das Potential von Mischphasen zeigte.<sup>[91]</sup> Zur Beschreibung der Mischung des Analyten und des Flüssigkristalls wurde eine bereits für thermotrope Flüssigkristalle gefundene Theorie weiterentwickelt.<sup>[92-95]</sup> Dafür wird angenommen, dass die Hälfte der Distanz zwischen zwei Polymerhelices immer größer ist als die Reichweite intermolekularer Wechselwirkungen. Dadurch wird nur die Wechselwirkung des Analyten mit der Polymerkette berücksichtigt, alle anderen Wechselwirkungen zwischen Analyt, Polymer und Lösungsmittel werden vernachlässigt. Außerdem wird die Polymerkette als unendlich lang angenommen, wodurch es nicht mehr zu Wechselwirkungen mit dem Kettenende kommen kann. Durch diese Annahmen kann die Mesophase als periodische Anordnung hexagonaler Boxen beschrieben werden, wobei jede Box einen einzigen Polymerstrang enthält (Abbildung 2.14).<sup>[91]</sup>



**Abbildung 2.14:** Modell zur Beschreibung der Interaktionen zwischen Polymer und Analyt in homogenen Mischphasen nach LESOT.<sup>[91]</sup>

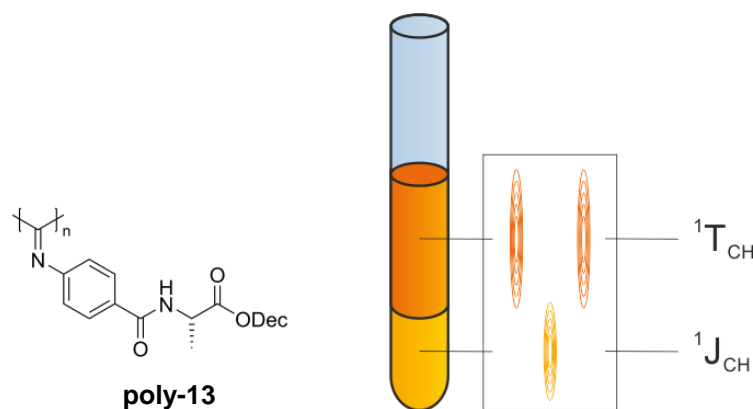
Analyten können nun entweder gleichmäßig zwischen den Boxen verteilt sein. Dieses Szenario ist dann der Fall, wenn kein Polymer durch den Analyten bevorzugt wird (Szenario 1). Eine erhöhte Affinität des Analyten gegenüber einem Polypeptid macht sich hingegen in einer erhöhten Anzahl von Analytmolekülen in der Nähe dieses Polymers bemerkbar (Szenario 2). Für Szenario 1 wird erwartet, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Eigenschaften des Analyten wie beispielsweise RDCs und dem Anteil der Polymere besteht, in Szenario 2 hingegen wird ein hyperbolischer Zusammenhang erwartet.<sup>[91]</sup>

Motiviert durch die guten Orientierungseigenschaften von Homopolypeptiden wurden durch die Arbeitsgruppe um REGGELIN synthetische, helikal-chirale Orientierungsmedien entwickelt und untersucht. Die Fähigkeit verschiedener helikal-chiraler Polymerklassen, darunter Polyisocyanate, Polyguanidine, Polyisocyanide oder Polyacetylene, flüssigkristalline Phasen auszubilden, ist bereits seit einiger Zeit in der Literatur beschrieben.<sup>[96]</sup> Mit dem Polyguanidin-basierten Polymer Poly-(*N*-methyl-*N'*-(*R*-1-phenethyl)guanidin) (*R*-PPEMG, **poly-12**) wurde erstmals auch eine LLC-Phase eines synthetischen Polymers auf seine Eignung als Alignmentmedium untersucht. Die Synthese von PPEMG erfolgte über die lebende Polymerisation des Carbodiimids **12** mit einem Titan-Komplex (Schema 2.1). Das erhaltene Polymer wies eine kritische Konzentration von 18.7% (w/w) in CDCl<sub>3</sub> auf. Obwohl das Alignmentmedium IPC recht stark orientierte, was sich in einer deutlichen Linienverbreiterung widerspiegelte, konnten alle RDCs extrahiert werden. Im Vergleich zu PBLG konnte eine verbesserte Enantiodifferenzierung festgestellt werden.<sup>[97]</sup>



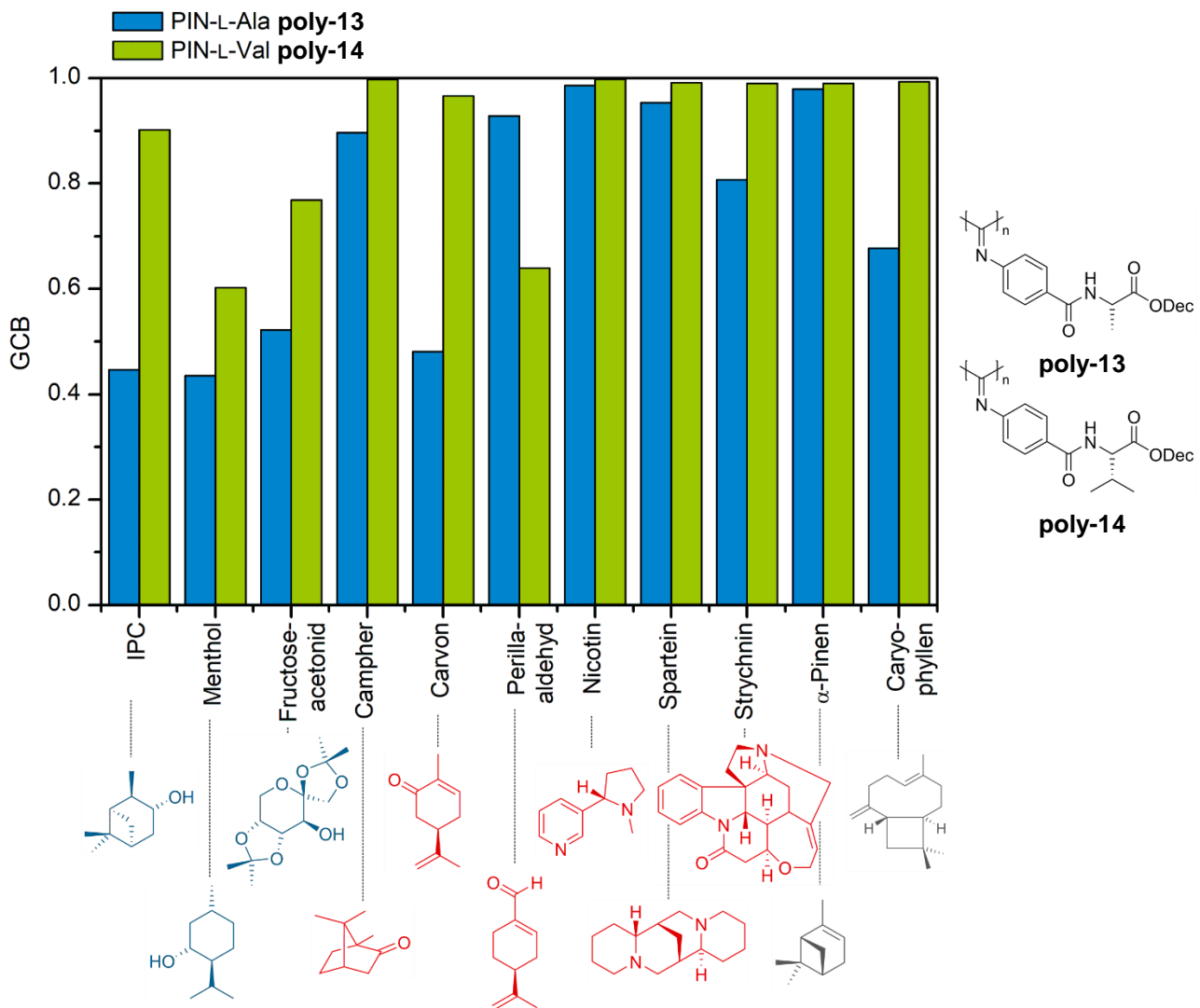
**Schema 2.1:** Polymerisation von PPEMG **poly-12** mittels eines Titan-Komplexes und Ausschnitt aus dem f<sub>1</sub>-gekoppelten HSQC-Spektrum der beiden Enantiomere von IPC **2** in LLC-Phasen von PPEMG. Die erhaltenen Signale sind durch die eher hohe Orientierungsstärke relativ breit. Abbildung teilweise aus Literatur entnommen.<sup>[97]</sup>

Ein weiterer Vertreter der helikal-chiralen Polymere sind die Polyisocyanide, deren helikale Struktur bereits 1979 von DRENTH *et al.* nachgewiesen wurde.<sup>[98-99]</sup> BERGER *et al.* untersuchten erstmals mit dem L-Alanin-basierten Polyisonitril PIN-L-Ala **poly-13**, ein Polyisonitril auf seine Eignung als Alignmentmedium. Dessen Fähigkeit zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen wurde bereits von YASHIMA *et al.* bestätigt.<sup>[100]</sup> Trotz der eher hohen kritischen Konzentration von 17.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub> konnte Strychnin zufriedenstellend durch das Alignmentmedium orientiert werden.<sup>[101]</sup> In späteren Arbeiten der Arbeitsgruppen von REGGELIN bzw. LUY wurde PIN-L-Ala vor seiner Verwendung als Alignmentmedium thermisch nachbehandelt. Durch dieses sogenannte *Annealing* wird die kinetisch kontrollierte Helixkonformation in ihre thermodynamisch bevorzugte Form überführt.<sup>[96, 102]</sup> Dadurch wurde die kritische Konzentration von PIN-L-Ala auf 13.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub> abgesenkt. Bei der Bestimmung der kritischen Konzentration wurde eine interessante Entdeckung gemacht. Knapp unterhalb der kritischen Konzentration (11.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) wurde die Ausbildung eines zweiphasigen Gemisches festgestellt, wobei die obere Phase anisotrop, die untere Phase hingegen isotrop vorlag, was mithilfe eines <sup>2</sup>H-Image-Experiments<sup>[103]</sup> nachgewiesen werden konnte. Dadurch konnten mit dem eigens dafür entwickelten orts aufgelösten HSQC-CLIP-Experiments für IPC sowohl die skalaren J-Kopplungen aus der isotropen Phase als auch die totalen Kopplungen aus der anisotropen Phase bestimmt werden. Hierdurch war es möglich, RDCs durch Messungen an einer einzelnen Probe zu ermitteln (Abbildung 2.15).<sup>[104]</sup>



**Abbildung 2.15:** Ausbildung eines zweiphasigen Systems mit einem isotropen und anisotropen Anteil in einer LLC-Phase von PIN-L-Ala **poly-13**, wodurch die simultane Extraktion der totalen und skalaren Kopplung möglich wird.

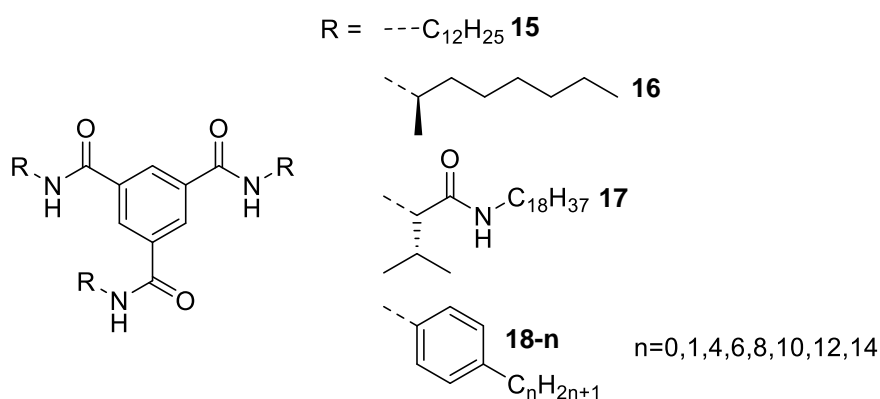
Ausgehend von dieser Arbeit wurde eine Reihe weiterer Polyisonitrile auf Basis von natürlichen Aminosäuren entwickelt und ihre Orientierungseigenschaften untersucht.<sup>[105]</sup> Insbesondere das L-Valin-Analogon PIN-L-Val **poly-14** war in der Lage, eine große Bandbreite unterschiedlicher Analyten teils mit deutlicher Enantiodifferenzierung zu orientieren (Abbildung 2.16). Im Gegensatz zu PIN-L-Val zeigt PIN-L-Ala ein deutlich abweichendes Verhalten.<sup>[106]</sup>



**Abbildung 2.16:** Gegenüberstellung der GCB-Werte für elf verschiedene Analyten, darunter H-Brücken-Donoren (blau), H-Brücken-Akzeptoren (rot) und Analyten ohne derartige Funktionalität (grau) in LLC-Phasen von PIN-L-Ala **poly-13** und PIN-L-Val **poly-14**. Abbildung reproduziert nach Literatur.<sup>[106]</sup>

In der Literatur erfolgt die Polymerisation von Isonitrilen meist mittels Nickel(II)chlorid Hexahydrat als Initiator, allerdings ist auch die Verwendung anderer Katalysatorsysteme möglich. WU *et al.* beschreiben die Verwendung eines Palladium-Alkin-Katalysators, mit dem Polymere mit einer hohen Helixselektivität ohne die Notwendigkeit des *Annealings* erhalten werden können.<sup>[107]</sup> Aktuelle Ergebnisse im AK REGGELIN zeigen, dass mit diesem Initiatorsystem Polymere erhalten werden, die teilweise sowohl in ihren Eigenschaften als auch in ihrem Orientierungsverhalten von den mit Nickel(II)chlorid polymerisierten Analoga abweichen. Dies zeigt umso deutlicher auf, wie wichtig es ist, die Orientierungsmechanismen verschiedener Alignmentmedien aufzuklären.<sup>[108]</sup> Neben den Polyisonitrilen sind helikal-chirale Polyacetylene eine wichtige Klasse von Polymeren, die ebenfalls in der Lage sind, flüssigkristalline Phase auszubilden. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alignmentmedien allesamt auf Polyacetylenen basieren, werden sie in einem eigenen Kapitel (2.4) detailliert behandelt.

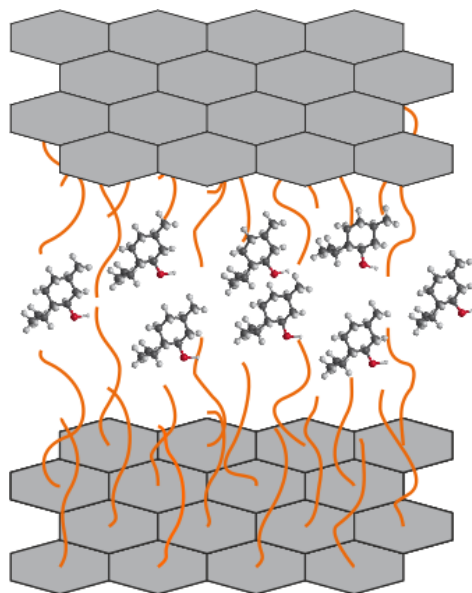
Neben Polymeren eignen sich auch niedermolekulare Verbindungen, die in der Lage sind supramolekulare Strukturen auszubilden, als Orientierungsmedien. Ein Beispiel dafür sind Benzol-1,3,5-tricarboxamide (BTAs), welche über Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -stacking helikale Stapel ausbilden.<sup>[109]</sup> 2017 wurde erstmals ein Dodecylderivat (**15**) vorgestellt, welches in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  stabile Aggregate ausbildete. Durch Zugabe des chiralen mit 2-Octylamin-substituierten BTA **16** konnte demonstriert werden, dass nach dem *sergeant-and-soldier* Prinzip eine flüssigkristalline Phase mit bevorzugter Helixgängigkeit erhalten werden kann. Das Orientierungsmedium wies allerdings eine relativ hohe kritische Konzentration auf und die Aggregate wurden durch die Anwesenheit sehr polarer Analyten gestört.<sup>[110]</sup> Eine Modifikation dieser flüssigkristallinen Phase bestand in der Synthese eines L-Valinooctadecylester-substituierten BTA (**17**). Dadurch wurde zwar eine erhöhte Analytenkompatibilität erreicht, allerdings führte die L-Valineinheit zu Vernetzungen, wodurch das System eher einem Organogel als einem Flüssigkristall ähnelte.<sup>[111]</sup> Die Substitution der BTAs mit Alkylanilinen unterschiedlicher Alkylkettenlänge (**18-n**) führte zwar zu stabilen LLC-Phasen, die erhoffte Erhöhung der Stabilisierung der Aggregate durch zusätzliches  $\pi$ - $\pi$ -stacking und Abschirmung des Zentrums durch die zusätzlichen Aromaten blieb allerdings aus (Abbildung 2.17).<sup>[112]</sup>



**Abbildung 2.17:** Als Orientierungsmedium untersuchte BTA-Strukturen.<sup>[110-112]</sup>

Im Gegensatz zu den SAG-Medien, die mittlerweile eine große Bandbreite an organischen Lösungsmitteln abdecken, gab es lange Zeit keine LLC-Phasen, die mit reinem DMSO kompatibel waren. Gerade Naturstoffe sind aber häufig nur in polaren Lösungsmitteln wie DMSO löslich, weshalb großer Bedarf bestand, solche Systeme zu entwickeln. Das erste derartige Orientierungsmedium basierte auf Graphenoxid (GO). Die GO-Schichten haben eine diskotische Form, wodurch sie flüssigkristalline Phasen mit einer sehr niedrigen kritischen Konzentration ausbilden können. Dadurch sind in den NMR-Spektren praktisch keine Hintergrundsignale zu sehen. Unmodifiziertes GO war zunächst nur in einem Gemisch aus DMSO und Wasser zur Messung von RDCs geeignet.<sup>[113-114]</sup> Durch Anbringen von Poly(trifluoethylmethacrylat)-Ketten (TFMA) durch radikalische Polymerisation ausgehend von der

Oberfläche des Graphenoxids (*grafting onto*) war die Ausbildung einer LLC-Phase in reinem DMSO möglich. Zusätzlich wurden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen des GO mit aromatischen Analyten durch die Polymerketten unterbunden, wodurch auch solche Analyten mit der LLC-Phase kompatibel waren (Abbildung 2.18).<sup>[115]</sup>



**Abbildung 2.18:** Schematische Darstellung der ersten mit reinem DMSO-kompatiblen LLC Phase als Orientierungsmedium basierend auf dem modifizierten Graphenoxid GO-*g*-TFMA, wobei an die GO-Oberfläche TFMA-basierte Polymerbürsten aufgepfropft wurden.<sup>[115]</sup>

2020 konnten die DMSO-kompatiblen LLC-Phasen um Cellulose-Nanokristalle (CNC)<sup>[116]</sup>, an die Polymerbürsten basierend auf Acrylsäure angebracht wurden, und Oligopeptid-Amphiphile (OPA)<sup>[117]</sup> aus L-Valin und L-Lysin erweitert werden.

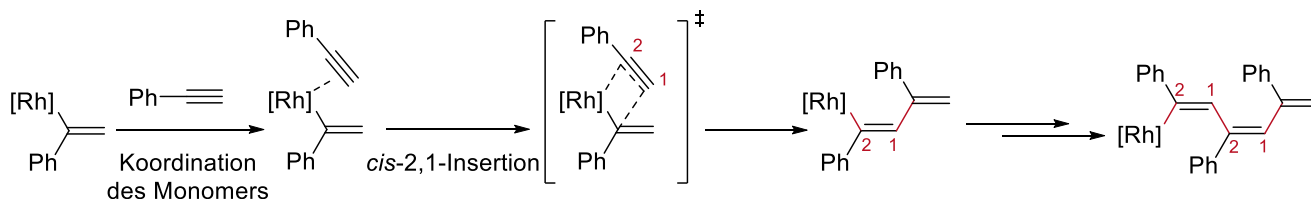
## 2.4 Helikal-chirale Polyphenylacetylene als LLC-Phasenbildner

1958 gelang NATTA erstmals die Polymerisation von unsubstituiertem Acetylen zu Polyacetylen mithilfe eines ZIEGLER-NATTA-Katalysatorsystems.<sup>[118]</sup> Pionierarbeiten im Bereich optisch aktiver Polyacetylene leisteten CIARDELLI *et al.*, die Polymerisation erfolgte dabei über Eisen(III)-Chelatkomplexe.<sup>[119-120]</sup> Um helikale Polyacetylene zu erhalten, ist die Kontrolle der Stereoregularität entscheidend. Die Polymerisation von Acetylderivaten ist durch eine Reihe von Übergangsmetalle wie Wolfram, Molybdän, Niob, Tantal oder Rhodium möglich.<sup>[121]</sup> Abhängig vom verwendeten Übergangsmetall, folgt die Polymerisation entweder einem Insertions- oder Metathesemechanismus (Schema 2.2). Erfolgt die Polymerisation nach dem Insertionsmechanismus, koordiniert das Metall über eine Einfachbindung an eine Monomereinheit. Über eine 2,1-Insertion insertiert das Acetylen in die Alkenyl-Metallbindung, wodurch die Kette wächst. Bedingt durch den Mechanismus entstehen entweder *cis-transoidale* oder

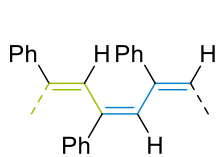
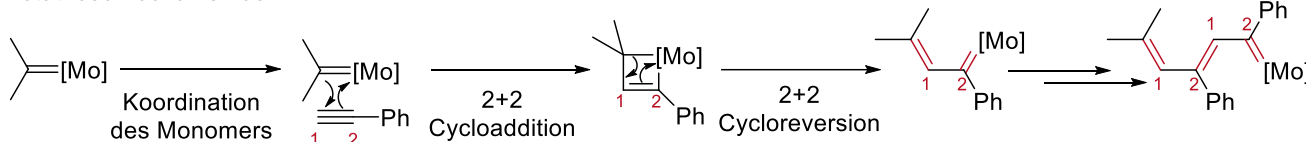


*cis-cisoidale* Polyacetylene. Im Gegensatz dazu erfolgt die Koordination des Metalls für den Metathesemechanismus über eine Doppelbindung. Anschließend folgt eine 2+2-Cycloaddition, wodurch ein Metallacyclobuten entsteht. Dieses öffnet sich durch eine 2+2-Cycloreversion, wodurch die Kette um eine Monomereinheit verlängert wird. Hierbei entstehen entweder *trans-transoidale* oder *trans-cisoidale* Polyacetylene.<sup>[122]</sup> Während die Polymerisation mit Rhodium meist dem Insertionsmechanismus folgt, sind Wolfram oder Molybdän Beispiele für Metathesekatalysatoren.<sup>[121]</sup>

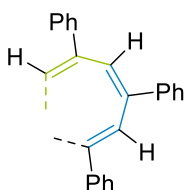
Insertionsmechanismus:



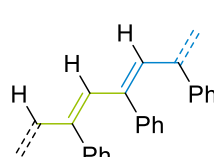
Metathesemechanismus:



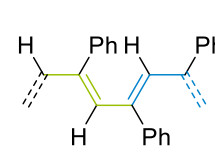
*cis-transoidal*



*cis-cisoidal*



*trans-transoidal*

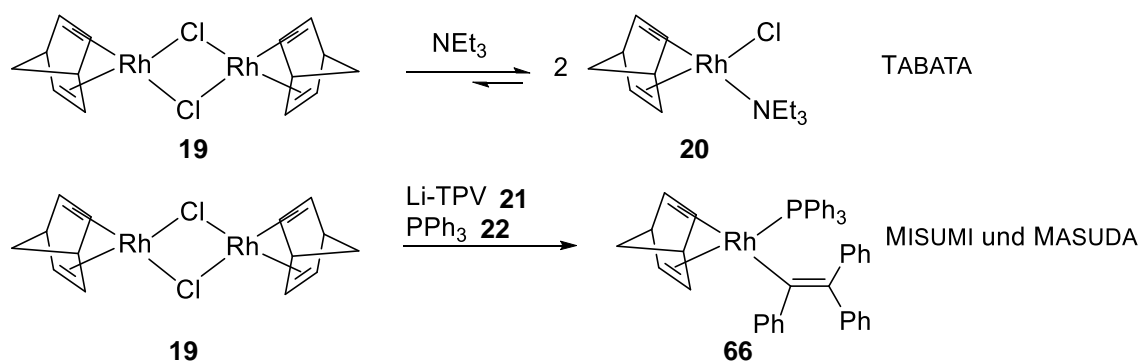


*trans-cisoidal*

**Schema 2.2:** Insertions- und Metathesemechanismus der Polymerisation von Phenylacetylen sowie die vier möglichen Stereoisomere von Polyphenylacetylen.<sup>[122]</sup>

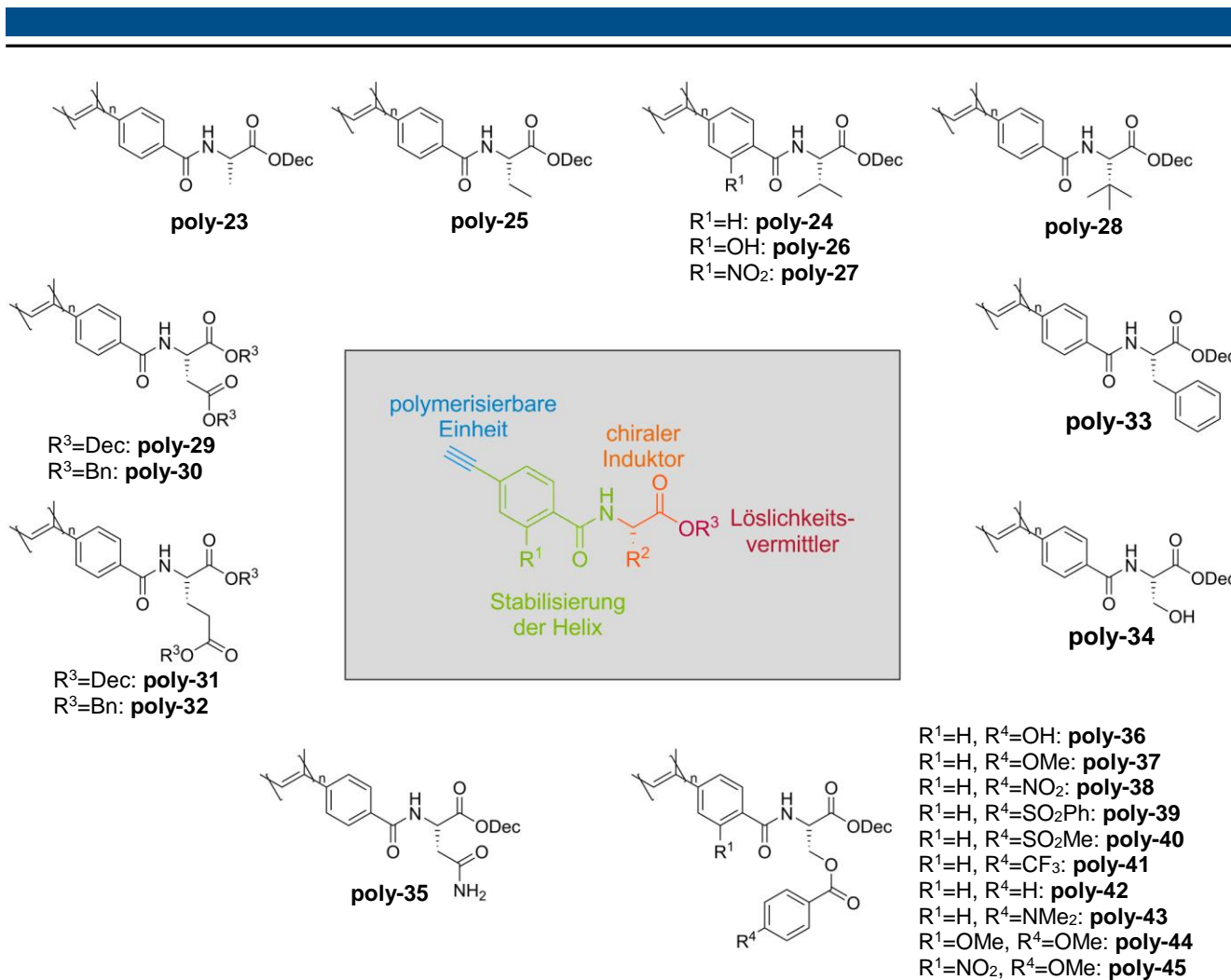
Rhodium-basierte Initiatorsysteme haben eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Übergangsmetallen. Zwar ist mit ihnen lediglich die Polymerisation von monosubstituierten Acetylenen möglich, die erhaltenen Polyacetylene weisen aber eine hohe *cis-transoidale* Stereoregularität auf. Sie haben eine hohe funktionelle Gruppentoleranz und sind sowohl mit unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan als auch mit sehr polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen, Aminen oder sogar Wasser kompatibel. Durch Verwendung eines chiralen Initiatorsystems oder chiraler Monomere werden häufig helikale Überstrukturen ausgebildet, was Rhodium-basierte Initiatoren für die Synthese von Orientierungsmedien besonders interessant macht.<sup>[123]</sup> TABATA *et al.* beschrieben ein Initiatorsystem aus  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  **19** und  $\text{Et}_3\text{N}$  als Cokatalysator. Das Dimer dissoziiert in Triethylamin in die monomere Form **20**, die die aktive Spezies bildet (Schema 2.3).<sup>[124]</sup> Mithilfe dieses Initiatorsystems sind Polyacetylene mit hohem Molekulargewicht möglich. Die Polymerisation verläuft allerdings sehr schnell

(<1 min), wodurch die Reaktion weniger kontrolliert abläuft und Polymere mit eher hoher Polydispersität erhalten werden. Dennoch wurde die im AK REGGELIN hergestellten Polyacetylene lange Zeit mithilfe dieses Systems polymerisiert.<sup>[123]</sup> Es stellte sich jedoch heraus, dass sich die geringe Reaktionskontrolle negativ auf die Eigenschaften der Orientierungsmedien auswirkt und zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt.<sup>[125]</sup> Aus diesem Grund wurde in den Folgejahren auf das ternäre System von MISUMI und MASUDA zurückgegriffen, welches aus  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  **19**, Triphenylvinylolithium **21** und Triphenylphosphan **22** besteht (Schema 2.3). Dieses System ermöglichte ebenso hohe Molekulargewichte allerdings mit deutlich niedrigeren PDIs aufgrund einer hohen Initiatoreffizienz. Auch Block-Copolymere sind aufgrund des lebenden Charakters mit dieser Methode zugänglich.<sup>[126]</sup>



**Schema 2.3:** Initiatorsystem auf Basis von  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  **19** nach TABATA<sup>[124]</sup> bzw. MISUMI UND MASUDA<sup>[126]</sup>.

Das erste helikal-chirale Polyacetylen, das eine LLC-Phase bildete, wurde 2005 von YASHIMA *et al.* vorgestellt. Dabei handelte es sich um das L-Alanin-basierte Polyphenylacetylen **poly-23** (PPA-L-AlaDec).<sup>[127]</sup> Die Helikalität dieses Polyacetylens sowie seine Steifigkeit zeigten eine starke Lösungsmittelabhängigkeit.<sup>[128]</sup> Seine helikale Struktur konnte mittels AFM-Messungen bestätigt werden.<sup>[129]</sup> 2012 publizierten REGGELIN *et al.*<sup>[130]</sup> und BERGER *et al.*<sup>[131]</sup> unabhängig voneinander die erste Verwendung eines Polyacetylens als Orientierungsmedium. Während BERGER Strychnin in Phasen von PPA-L-AlaDec untersuchte, stellten REGGELIN *et al.* mit dem L-Valin-basierten Polyacetylen PPA-L-ValDec **poly-24** einen weiteren LLC-Phasenbildner vor. Diese LLC-Phase zeigte für IPC eine ausgeprägte Enantiodifferenzierung mit einer nahezu orthogonalen Orientierung der Alignmenttensoren. In einer Breitbandstudie mit insgesamt zwölf verschiedenen Analyten konnte die hohe Kompatibilität des Alignmentmediums mit verschiedenen funktionellen Gruppen gezeigt werden.<sup>[132-133]</sup> In den letzten zehn Jahren wurde im AK REGGELIN ein großes Repertoire an verschiedensten Polyphenylacetylen auf Basis von natürlichen Aminosäuren synthetisiert und auf ihre Orientierungseigenschaften hin untersucht. Eine Übersicht über einen Großteil der verfügbaren Orientierungsmedien ist in Abbildung 2.19 dargestellt.



**Abbildung 2.19:** Übersicht über im AK REGGELIN synthetisierte und auf ihre Orientierungseigenschaften untersuchte Polyphenylacetylene auf Basis des in der Mitte gezeigten Monomerdesigns.<sup>[125, 130, 133-137]</sup> Aus Gründen der Übersicht konnten nicht alle verfügbaren Orientierungsmedien dargestellt werden.

Die Monomerstrukturen basieren dabei auf dem in Abbildung 2.19 gezeigten Strukturmotiv. Ein terminales Alkin, welches als polymerisierbare Einheit dient, befindet sich in *para*-Position eines Benzamids. Über die Amidgruppe können zwischen den Seitenketten Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, wodurch die helikale Überstruktur stabilisiert wird. Durch Substitution des Benzolrings durch elektronenschiebende oder -ziehende Substituenten kann deren Einfluss auf die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen und die LLC-Phasenstabilität untersucht werden. Als chiraler Induktor wird üblicherweise auf enantiomerenreine natürliche Aminosäuren zurückgegriffen, die zur Verbesserung der Orientierungseigenschaften noch modifiziert werden können. Diese werden mit einem Alkohol (typischerweise Decanol oder Benzylalkohol) verestert, um eine Löslichkeit in typischen organischen Lösungsmitteln zu erreichen.

---

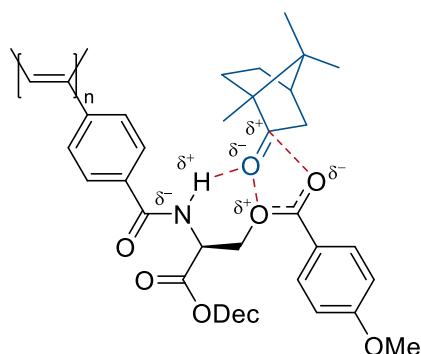
Anfänglich erfolgten strukturelle Veränderungen vor allem durch Variation der Aminosäure. Mit PPA-L-AbsDec **poly-25** und PPA-L-*t*LeuDec **poly-28** wurden zusätzlich zu den bereits vorgestellten Polyacetylenen PPA-L-AlaDec und PPA-L-ValDec zwei weitere Vertreter mit rein aliphatischen Seitenketten mit unterschiedlichem sterischem Anspruch vorgestellt. Mit zunehmend sterischem Anspruch wurde dabei eine Abnahme der helikalen Überstruktur und damit einhergehend eine höhere kritische Konzentration beobachtet. Die Orientierungsstärke wurde hingegen schwächer, je höher der sterische Anspruch der Aminosäureseitenkette war.<sup>[133]</sup>

Für PPA-L-PheDec **poly-33** konnte ein interessantes Temperaturverhalten festgestellt werden. Die temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung zeigte das Vorhandensein von drei verschiedenen Temperaturdomänen. RDC-Messungen von IPC in diesen Domänen ergaben teils deutlich voneinander abweichende Orientierungen des Alignmenttensors, wodurch es möglich ist, aus nur einer Probe drei linear unabhängige RDC-Datensätze zu extrahieren.<sup>[134]</sup> Dieses Polymer wurde allerdings noch mit der Rh/Et<sub>3</sub>N-Methodik hergestellt. Bei Polymerisation mit dem Rh-TPV-Initiatorsystem konnte dieses Temperaturverhalten nicht mehr beobachtet werden, was vermutlich auf die kontrolliertere Polymerisation und engere Molekulargewichtsverteilung zurückzuführen ist.<sup>[125]</sup>

In weiterführenden Arbeiten wurden Orientierungsmedien auf Basis von Asparagin- und Glutaminsäure untersucht. Dabei wurden sowohl die Decyl- als auch die Benzylester hergestellt, die allesamt stabile LLC-Phasen ausbildeten und in der Lage waren IPC enantiodifferenzierend zu orientieren. Der Tensorvergleich von IPC in den verschiedenen Alignmentmedien zeigt, dass sehr unterschiedliche Vorzugsorientierungen erhalten werden, was insbesondere für die Generierung von *multi alignment datasets* entscheidend ist.<sup>[125, 136]</sup>

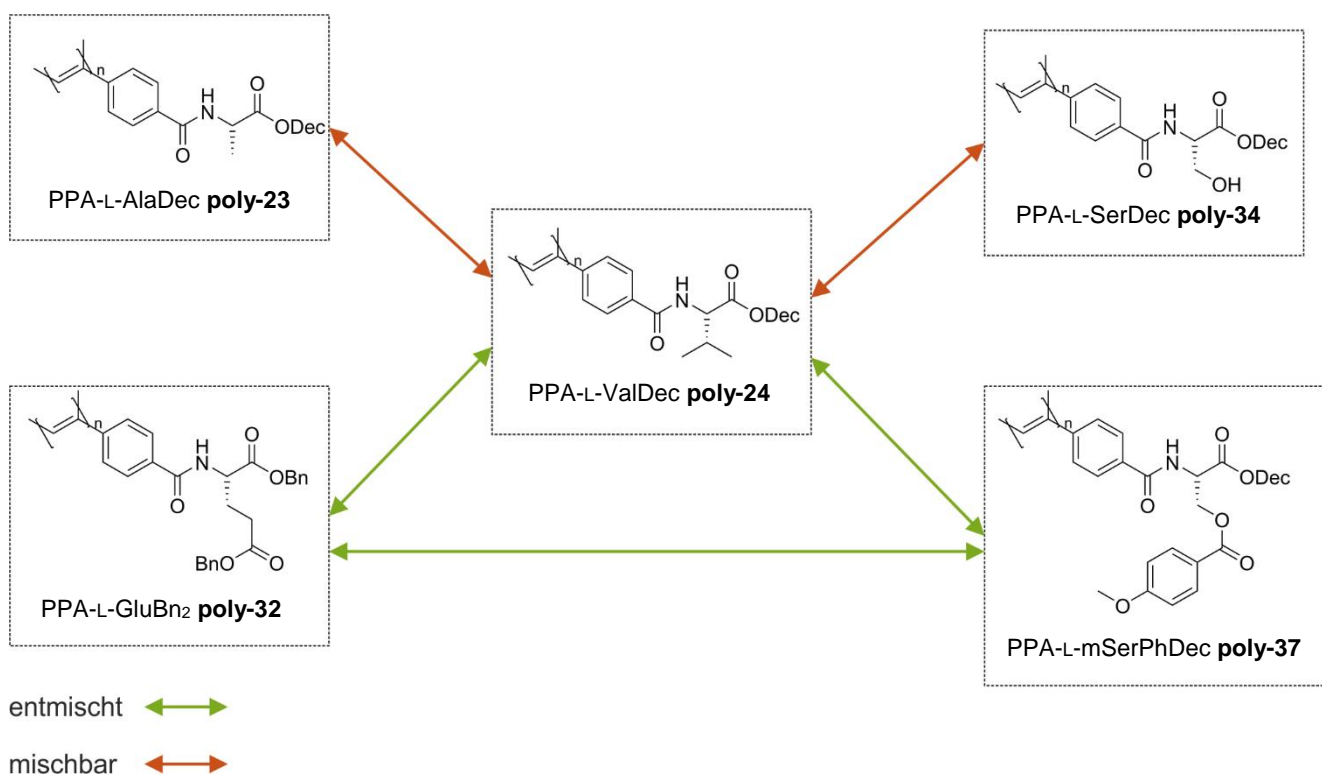
Die bereits erwähnte Breitbandstudie von PPA-L-ValDec **poly-24** mit verschiedenen Analyten zeigte, dass die höchste Enantiodifferenzierung mit H-Brücken-Donoren erreicht wird. Es wurde vermutet, dass durch Einbringen eines H-Brückendonors in die Polymerstruktur auch eine bessere Differenzierung von H-Brücken-Akzeptoren wie Campher möglich sein könnte.<sup>[132-133]</sup> Diese H-Brücken-Hypothese wurde durch Synthese des in *ortho*-Position mit einer Hydroxylgruppe substituierten PPA-L-SalVal **poly-26**, des Serin-Derivats PPA-L-SerDec **poly-34** sowie des modifizierten Serinmonomers PPA-L-Serphenol **poly-36** überprüft. Lediglich für **poly-36** konnte eine deutliche Differenzierung der Enantiomere von Campher beobachtet werden, eine stabile LLC-Phase wurde hierbei allerdings nur in THF ausgebildet.<sup>[137]</sup> Durch Maskierung der phenolischen Hydroxylgruppe mit einer Methylgruppe wurde in folgenden Arbeiten überprüft, ob dadurch die guten enantiodifferenzierenden Eigenschaften von **poly-36** gegenüber Campher aufgehoben werden. Überraschenderweise zeigte dieses modifizierte Polymere PPA-L-*m*SerPhDec **poly-37** sogar eine gegenüber PPA-L-Serphenol erhöhte Enantiodifferenzierung von Campher. Infolgedessen wurde eine Reihe an verwandten Strukturen synthetisiert und untersucht, wie sich diese Modifikationen auf das Orientierungsverhalten auswirken, um so ein besseres Verständnis für

die der Enantiodifferenzierung zugrundeliegenden Mechanismen zu entwickeln. Im Zuge dieser Studie konnte eine Art Bindungstasche postuliert werden, in der die Enantiomere von Campher durch das Zusammenspiel von Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen enantioselektiv orientiert werden (Abbildung 2.20).<sup>[135]</sup>



**Abbildung 2.20:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungen in einer möglichen Bindungstasche für Campher in PPA-L-mSerPhDec **poly-37** nach NOLL<sup>[135]</sup>.

Im Rahmen der Dissertation von WOLF<sup>[138]</sup> wurden basierend auf dem großen Repertoire an unterschiedlichen Orientierungsmedien erste Studien zu deren Mischungsverhalten in Anlehnung an die Arbeiten von LESOT<sup>[91]</sup> (s. Kapitel 2.3.2) durchgeführt (Abbildung 2.21).



**Abbildung 2.21:** Übersicht über die von WOLF<sup>[138]</sup> untersuchten Systeme. Grüne Pfeile signalisieren hierbei die Bildung eines Zwei-Phasen-Systems, während orangene Pfeile für eine homogene Phase stehen.

---

Im Rahmen der eigenen Bachelorarbeit wurde ein System aus PPA-L-ValDec **poly-24** und PPA-L-AlaDec **poly-23**, also zweier sehr ähnlicher Polyacetylene, anhand des unpolaren Analyten  $\alpha$ -Pinen untersucht. Dabei korrelierte die Enantiodifferenzierung linear mit dem Anteil der beiden Polymere in der Mischphase und bestätigte damit, dass keine Präferenz des Analyten gegenüber eines der Polyacetylene vorliegt.<sup>[139]</sup>

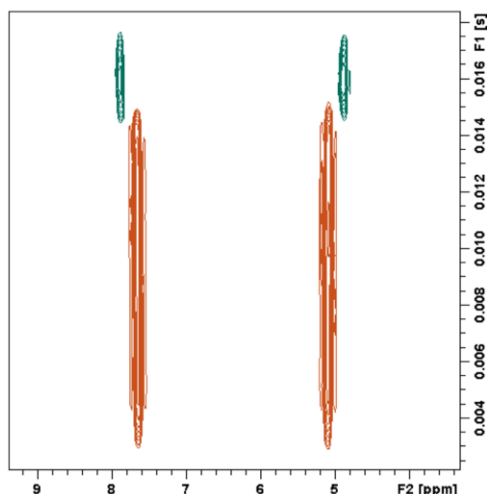
Im nächsten Schritt sollte überprüft werden, ob in Mischphasen des unpolaren PPA-L-ValDec **poly-24** mit dem polaren PPA-L-SerDec **poly-34** ein polarer Analyt eine erhöhte Affinität zum polareren Polyphenylacetylen zeigt. Aufgrund der zu hohen Orientierungsstärke von **poly-34** konnten allerdings keine aussagekräftigen RDCs extrahiert werden.

Bei der Kombination von PPA-L-ValDec **poly-24** mit PPA-L-mSerPhDec **poly-37** wurde wider Erwarten keine homogene Probe, sondern ein zweiphasiges Gemisch erhalten. Zwar wurden mithilfe des ortsaufgelösten HSQC-CLIP-Experiments Versuche unternommen, RDC-Datensätze aus beiden Phasen zu extrahieren, aufgrund der zu starken Orientierung in der **poly-37**-haltigen Phase und dem teils isotropen Charakter der **poly-24**-haltigen Phasen gelang dies allerdings nicht. Mithilfe eines <sup>13</sup>C-Image-Experiments konnte gezeigt werden, dass die Phasen nicht vollständig getrennt sind, sondern Anteile von **poly-24** auch in der **poly-37**-haltigen Phase vorliegen, was damit einhergeht, dass die effektive Konzentration in der **poly-24**-haltigen Phase geringer ist als erwartet, wodurch die Teilphase keine vollständig anisotropen Charakter zeigt.

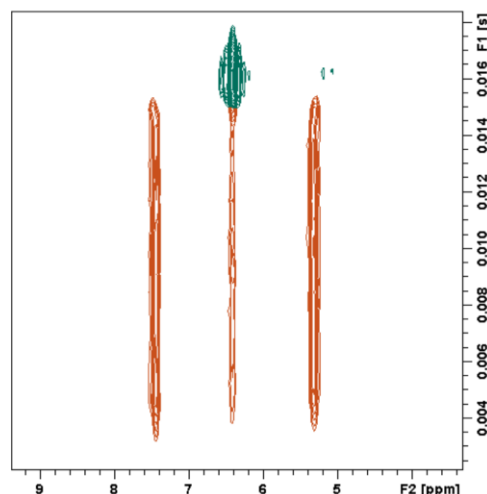
In der Mischphase aus PPA-L-ValDec **poly-24** und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** gelang erstmals die Extraktion aussagekräftiger RDCs aus den beiden Teilphasen allerdings lediglich für (-)-IPC. (+)-IPC wurde in der unteren PPA-L-GluBn<sub>2</sub>-haltigen Phase zu stark orientiert, um die RDCs präzise zu extrahieren. Dennoch konnten somit aus einer einzigen Probe zumindest für (-)-IPC zwei linear unabhängige RDC-Datensätze ermittelt werden.

Für die Mischphase aus PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** wurden zwei Polyacetylene mit ähnlicher kritischer Konzentration ausgewählt, um die zu starke Orientierung des Analyten in einer der Teilphasen zu minimieren. Auch hierbei wurde ein biphasiges Gemisch erhalten. Durch ortsaufgelöste HSQC-CLIP-Messungen gelang es, sowohl für (-)-IPC als auch für (+)-IPC aussagekräftige RDCs aus den Teilphasen zu extrahieren, wodurch jeweils zwei Alignmenttensoren aus nur einer Probe bestimmt werden konnten. Zudem zeigte sich, dass durch Änderung der Temperatur die mLLC-Phase in einen Zustand gebracht werden kann, bei dem die PPA-L-mSerPhDec-haltige Phase isotrop, die PPA-L-GluBn<sub>2</sub>-haltige Phase hingegen anisotrop vorlagen (Abbildung 2.22).

300 K, 9.8% (w/w)

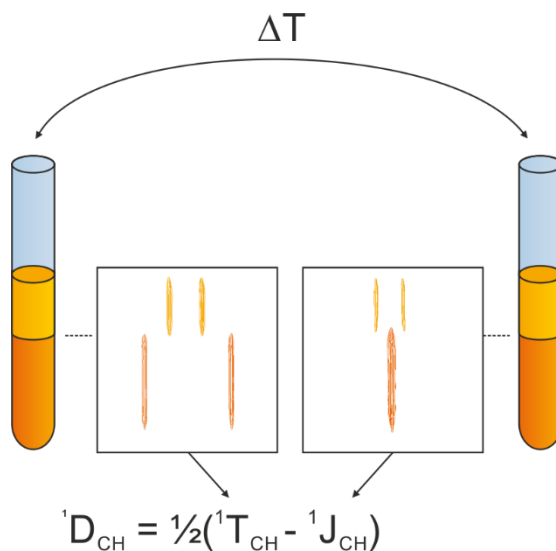


320 K, 9.8% (w/w)



**Abbildung 2.22:**  $^2\text{H}$ -Image einer mLLC-Phase von PPA-L-MSerPhDec **poly-37** (obere Phase) und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** (untere Phase) bei 300 K (links) und 320 K (rechts). Durch Erhöhung der Temperatur wird ein isotroper Zustand in der oberen Phase erhalten. Angepasst nach der Dissertation von Wolf<sup>[138]</sup>.

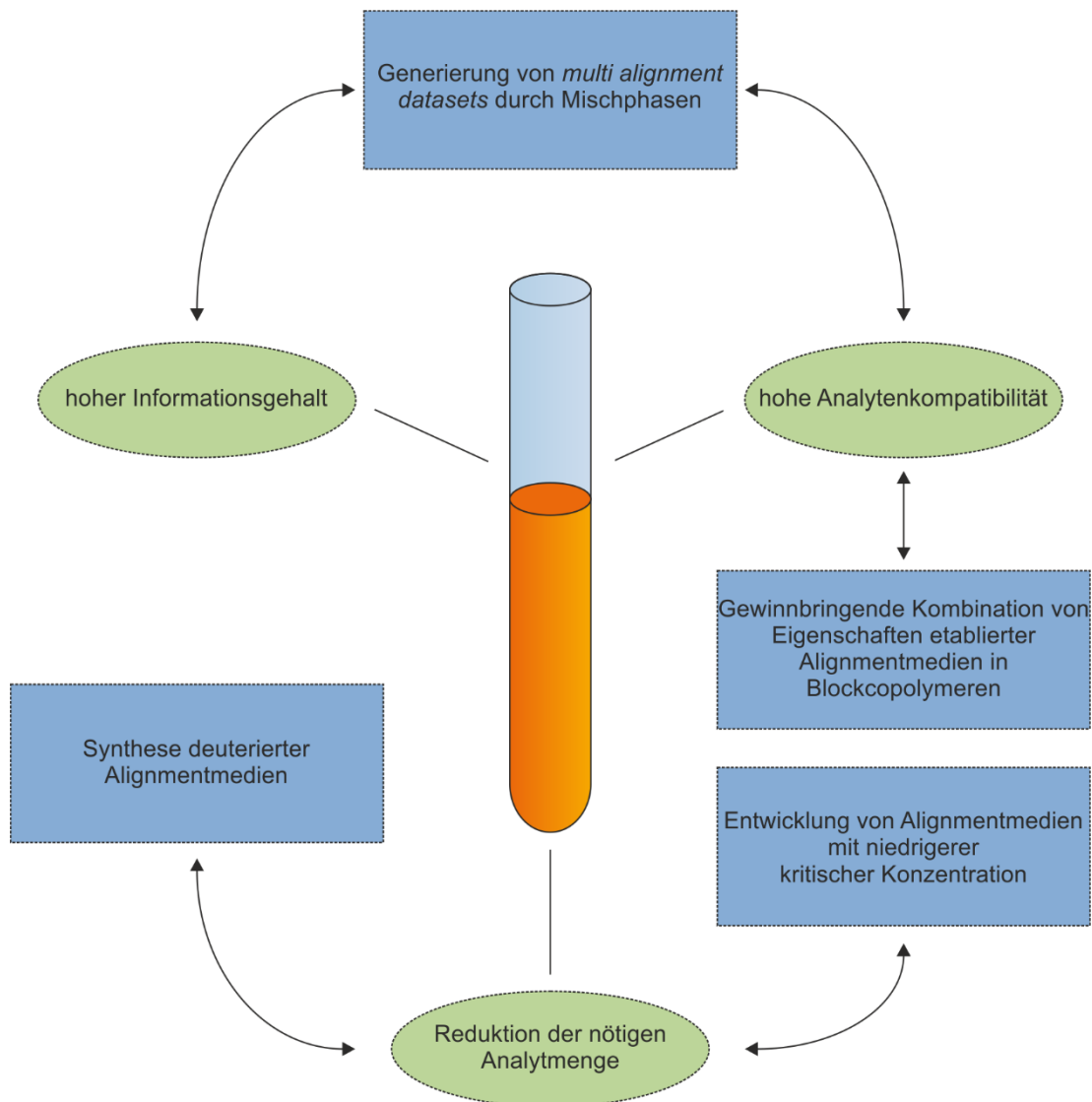
Hierdurch würden die Bestimmung der skalaren Kopplungen und zweier Alignment-Tensoren aus nur einer Probe ermöglicht werden, wie in Abbildung 2.23 schematisch skizziert. Leider konnte dieser Zustand nach Zugabe eines Analyten nicht mehr erreicht werden.



**Abbildung 2.23:** Prinzip der Extraktion zweier Sets an totalen Kopplungen und der skalaren J-Kopplungen zur Bestimmung von zwei RDC-Datensätzen aus einer Probe durch Variation der Temperatur.

### 3 Zielsetzung

In den vorangegangenen Kapiteln konnte bereits das große Potential von Alignmentmedien zur Strukturaufklärung aufgezeigt werden. Damit Orientierungsmedien jedoch eine möglichst breite Anwendung finden können, bestehen gewisse Anforderungen an das optimale Alignmentmedium. So sollte das Orientierungsmedium mit einer möglichst großen Anzahl an Analyten mit den verschiedensten funktionellen Gruppen und Molekülgrößen kompatibel sein. Außerdem sollte durch ein Orientierungsmedium ein möglichst hoher Informationsgehalt erzeugt werden beispielsweise durch *multi-alignment datasets*. Zusätzlich sollte eine möglichst geringe Menge des Analyten für eine Messung ausreichend sein, da gerade unbekannte Substanzen, deren Struktur aufgeklärt werden soll, oft nur in sehr geringer Menge zur Verfügung stehen.



**Abbildung 3.1:** Übersicht über die im Rahmen dieser Dissertation angestrebten Ziele.



---

Aus diesen Anforderungen ergaben sich die in Abbildung 3.1 skizzierten Ziele, die im Rahmen dieser Dissertation bearbeitet werden sollten. WOLF<sup>[138]</sup> konnte bereits in seiner Dissertation das Potential von Mischphasen zeigen. In dieser Arbeit sollte der Fokus auf die Entwicklung von Mischphasen aus Polyacetylenen, die mehrphasige LLCs ausbilden, gelegt werden, um durch orts aufgelöste Messungen mehrere RDC-Datensätze aus einer Probe gewinnen zu können. Wenn möglich, sollten auch die zur Berechnung der RDCs notwendigen skalaren Kopplungen aus isotropen Spektren aus derselben Probe z.B. durch Temperaturänderungen zugänglich gemacht werden. Dadurch werden aus diesen mLLCs mehrere (linear unabhängige) Tensoren gewonnen, die komplementäre Informationen bieten, was die Erzeugung von *multi-alignment datasets* ermöglicht (Kapitel 4.1.2). Zudem sollte ein Verständnis dafür entwickelt werden, welche Polyacetylene mehrphasige Systeme ausbilden und damit für die Extraktion mehrerer Tensoren geeignet sind (Kapitel 4.1.3). Zuletzt sollte durch eine Breitbandstudie sowohl die Kompatibilität verschiedener Analyten mit einer mLLC als auch die Fähigkeit, diese möglichst unterschiedlich zu orientieren und damit wenn möglich orthogonale Tensoren zu generieren, untersucht werden (Kapitel 4.1.4). Neben der Untersuchung von Mischphasen sollten in der vorliegenden Arbeit Block-Copolymere synthetisiert und als Orientierungsmedien eingesetzt werden (Kapitel 4.2). Ziel dabei war es, die Eigenschaften bereits etablierter Alignmentmedien insbesondere bezüglich ihrer Fähigkeit zur Enantiodifferenzierung verschiedener Analyten in einem Block-Copolymer gewinnbringend miteinander zu kombinieren. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob die Block-Copolymere durch die Präsentation strukturell verschiedener Polymerabschnitte zur spezifischen Orientierung verschiedener funktioneller Gruppen geeignet sind. Um die für die Messung von RDCs notwendige Probenmenge zu reduzieren, wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Einerseits sollten deuterierte Alignmentmedien entwickelt werden, um den Anteil an störenden Polymerrestsignalen, die sich mit Analytsignalen überlagern können, in <sup>1</sup>H-detektierten NMR-Spektren zu verringern (Kapitel 4.3). Andererseits sollten Alignmentmedien mit niedrigerer kritischer Konzentration entwickelt werden (Kapitel 4.4). Da dadurch für die Präparation einer Probe weniger Polymer notwendig ist, wird auch der Anteil an Polymerrestsignalen im Spektrum verringert und auch für geringere Analytmengen kann eine hohe Spektrenqualität erzielt werden.

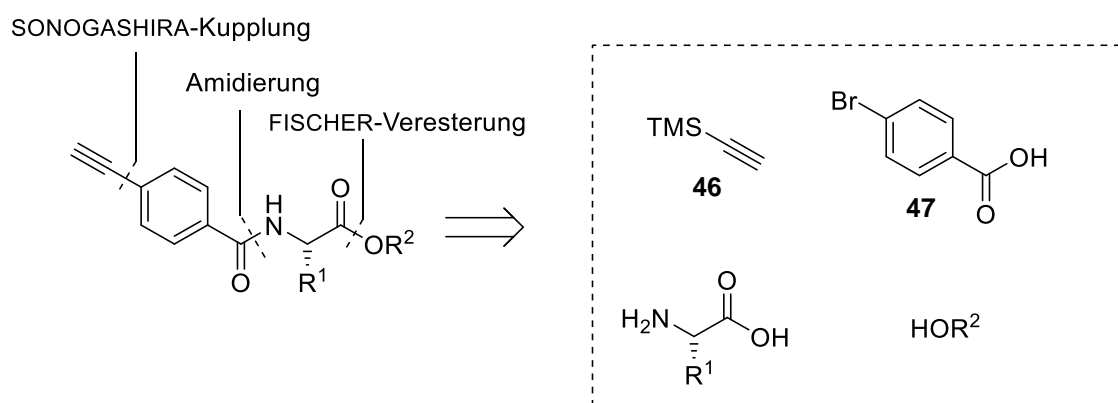
## 4 Ergebnisse

### 4.1 Mehrphasige LLC-Systeme auf Polyphenylacetylen-Basis

Zu Beginn dieser Arbeit existierten im AK REGGELIN schon eine Vielzahl an verschiedenen Polyacetylenen auf Aminosäure-Basis. Diese unterscheiden sich teilweise stark in ihren Eigenschaften als Alignmentmedien, also beispielsweise in der Höhe der kritischen Konzentration  $c_{\text{Krit}}$  oder den Orientierungseigenschaften für verschiedene Analyten. WOLF konnte bereits zeigen, dass beim Mischen einiger Polyphenylacetylene Zwei-Phasen-Systeme erhalten werden können, wodurch es möglich wird, aus einer einzigen Probe zwei RDC-Datensätze zu erzeugen.<sup>[138]</sup> Ziel dieser Arbeit war es nun, (zunächst auf Basis der in AK REGGELIN bereits etablierten Polyphenylacetylene) Polymersysteme zu entwickeln, bei denen eine Simultanbestimmung mehrerer (linear unabhängiger) Alignment-Tensoren aus einer Probe möglich ist. Wenn möglich sollte durch Änderung der Temperatur eine Schaltbarkeit zwischen isotropen und anisotropen Verhalten möglich sein, um auch die skalaren Kopplungen aus der gleichen Probe extrahieren zu können. Außerdem sollte ein Verständnis dafür entwickelt werden, welche Kriterien ausschlaggebend dafür sind, dass zwei oder mehr Homopolymere ein Mehr-Phasen-System bilden und die Eigenschaften der einzelnen Polyphenylacetylen-Homopolymere möglichst gewinnbringend miteinander kombiniert werden.

#### 4.1.1 Synthese und Polymerisation literaturbekannter Polyphenylacetylene

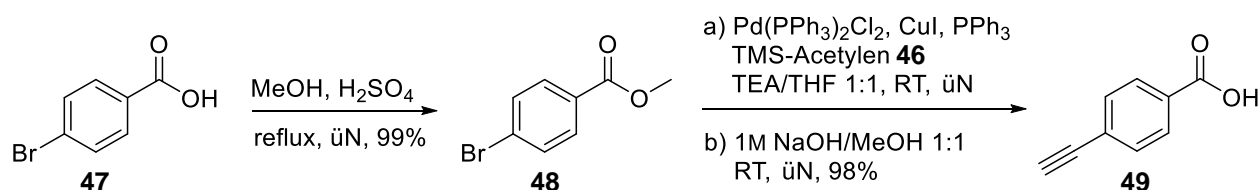
Die Synthesen der meisten in dieser Arbeit eingesetzten Monomere sind bereits in der Literatur beschrieben. Dennoch sollen sie an dieser Stelle kurz gezeigt werden. In Schema 4.1 ist die retrosynthetische Zerlegung der verwendeten Monomere dargestellt.



Schema 4.1: Retrosynthetische Zerlegung der eingesetzten Monomere.

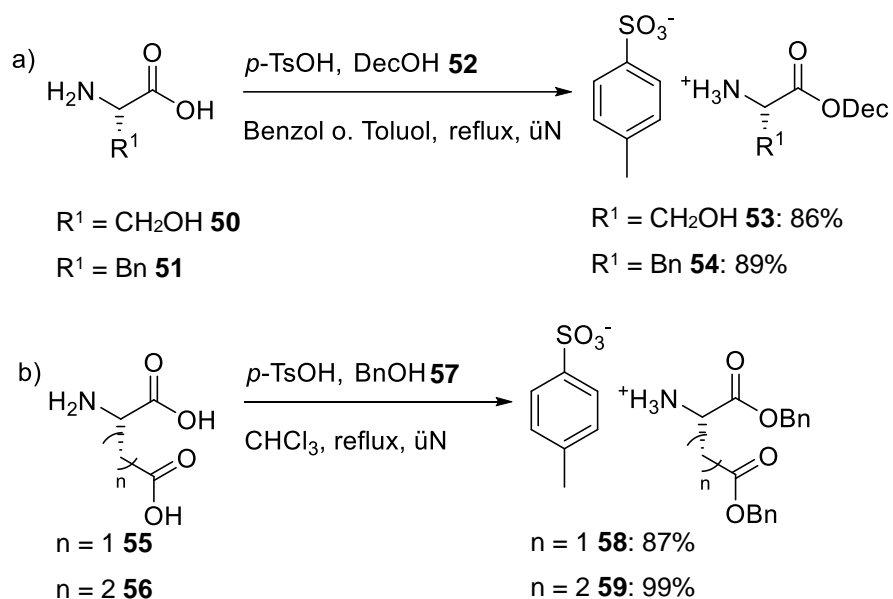
Als Polymerisationseinheit dient in allen Fällen eine Acetylengruppe. Diese wird über eine SONOGASHIRA-Kupplung des TMS-geschützten Acetylens **46** mit den Brom-substituierten Benzoesäurederivat **47** in das Molekül eingeführt. Für eine einheitliche Konfiguration der Monomere wird auf den *chiral pool* zurückgegriffen und natürliche Aminosäuren eingesetzt. Diese werden mit dem entsprechenden Alkohol, der als Löslichkeitsvermittler dient, FISCHER-verestert und anschließend mit dem Acetylenbaustein zum gewünschten Monomer gekuppelt.

Als gemeinsamer Ausgangsstoff aller in diesem Kapitel verwendeten Monomere dient *p*-Ethynylbenzoesäure **49**. Diese wurde über drei Stufen aus *p*-Brombenzoesäure **47** in einer Gesamtausbeute von 97% erhalten. Zunächst wurde *p*-Brombenzoesäure **47** Säure-katalysiert über eine FISCHER-Veresterung zu *p*-Brombenzoesäuremethylester **48** umgesetzt. Durch die anschließende SONOGASHIRA-Kupplung mit TMS-Acetylen **46** und basische Entschützung bzw. Verseifung des Methylesters wurde die gewünschte Acetylenkomponente **49** erhalten (Schema 4.2).



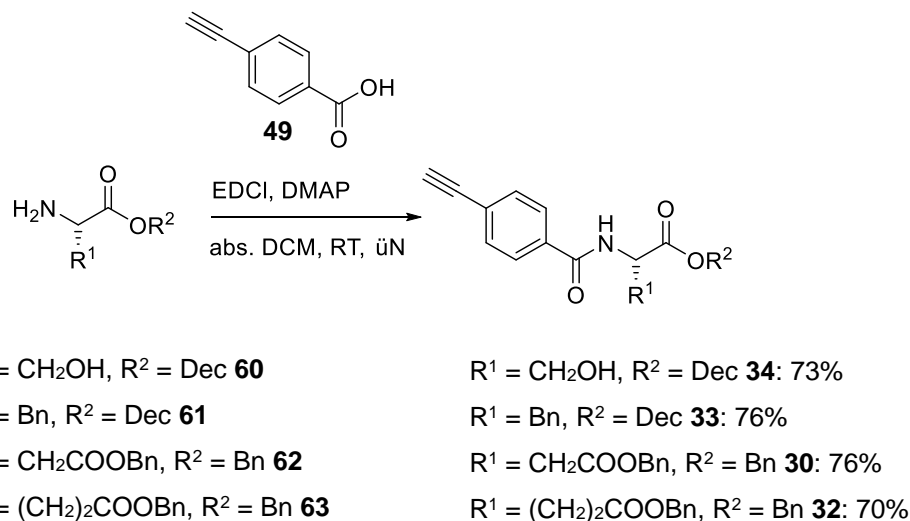
**Schema 4.2:** Synthese des Acetylenbausteins **49** über eine FISCHER-Veresterung von *p*-Brombenzoesäure **47** und anschließende SONOGASHIRA-Kupplung mit TMS-Acetylen **46**.

Die Monomere basierend auf L-Serin **50** und L-Phenylalanin **51** wurden mit einem Decylrest als Löslichkeitsvermittler synthetisiert. Dazu wurde die entsprechende Aminosäure mit Decanol **52** am Wasserabscheider FISCHER-verestert. Als Katalysator diente dabei *p*-Toluolsulfonsäure, die in einem leichten Überschuss eingesetzt wurde, da sie mit den Aminosäuren zunächst das Tosylatsalz bildet. Entsprechend wurden auch die Aminosäuredecylester als Ammoniumtosylate (**53** und **54**) isoliert (Schema 4.3a). Dies führt zur Kristallisierbarkeit und dadurch einer verbesserten Aufreinigung und Lagerstabilität der Verbindungen. Die Decylester konnten elementaranalysenrein in Ausbeuten von 86-89% erhalten werden. L-Asparaginsäure **55** und L-Glutaminsäure **56** hingegen wurden als Benzylester dargestellt. Da beide Aminosäuren eine zusätzliche Carboxylgruppe in der Seitenkette aufweisen, wurde ein deutlicher Überschuss an Benzylalkohol **57** verwendet (10.0 eq.). Analog der Decylester wurden auch die Benzylester als Ammoniumtosylate (**58** und **59**) in hohen Ausbeuten von 87% bzw. 99% elementaranalysenrein erhalten (Schema 4.3b).



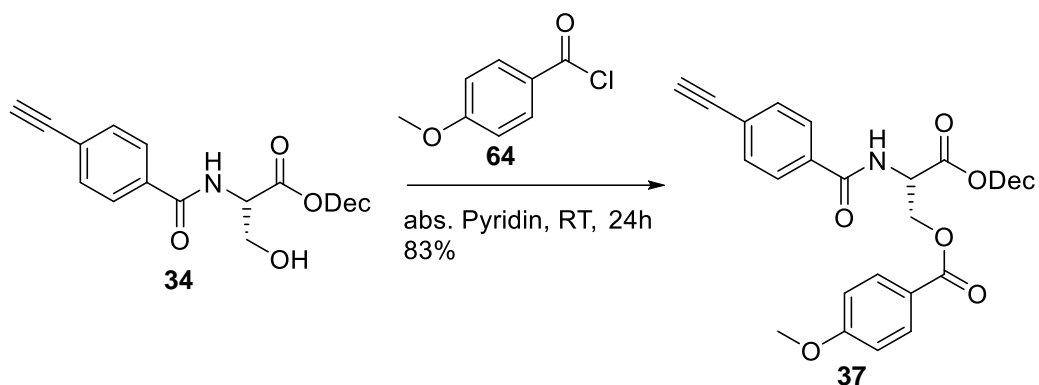
**Schema 4.3:** a) FISCHER-Veresterung der Aminos\u00e4uren **50** und **51** mit Decanol **52** zu den Ammoniumtosylaten **53** und **54**.  
 b) FISCHER-Veresterung der Aminos\u00e4uren **55** und **56** mit Benzylalkohol **57** zu den Ammoniumtosylaten **58** und **59**.

Im Anschluss wurden die Aminos\u00e4urealkylester \u00fcber eine EDCl-vermittelte Amidkupplung mit *p*-Ethynylbenzoes\u00e4ure **49** zu den Monomeren umgesetzt (Schema 4.4). Dazu wurden die Ammoniumtosylate zun\u00e4chst durch basische Extraktion mit w\u00e4ssriger  $\text{NaHCO}_3$ -L\u00f6sung in die freien Amine **60** – **63** \u00fcberf\u00fchrt. Nach s\u00e4ulenchromatographischer Aufreinigung und Kristallisation konnten die Phenylacetylene **30** und **32** – **34** elementaranalysenrein in Ausbeuten von 70-76% erhalten werden.



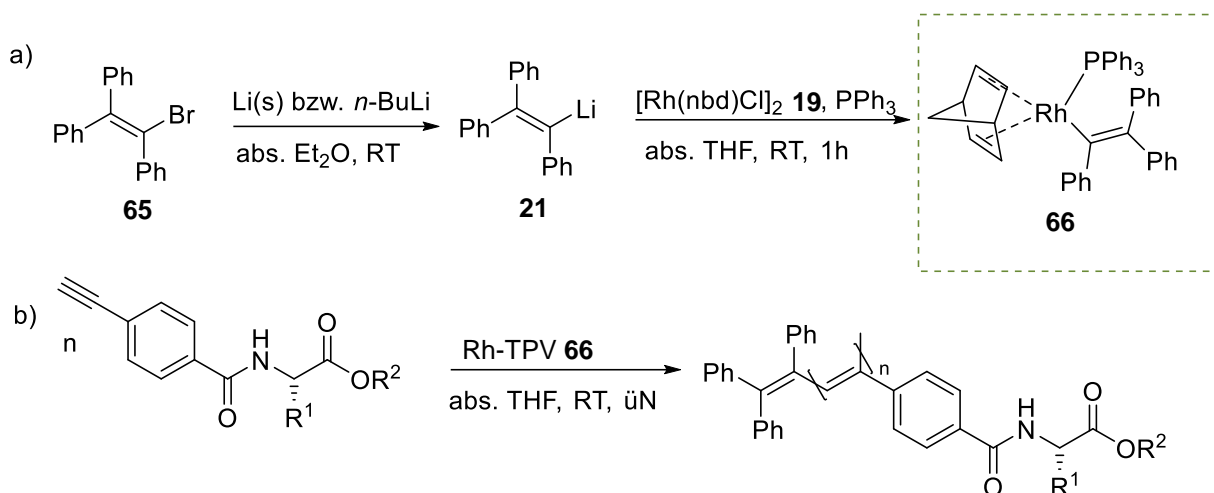
**Schema 4.4:** EDCl-vermittelte Amidkupplung der freien Amine **60** – **63** zu den Monomeren **30** und **32** – **34**.

PA-L-SerDec **34** wurde anschlie\u00dfend in der Seitenkette mit *p*-Anisoylchlorid **64** \u00fcber die EINHORN-Variante der SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion in Pyridin als L\u00f6sungsmittel verestert (Schema 4.5). PA-L-mSerPhDec **37** konnte so nach s\u00e4ulenchromatographischer Aufreinigung und Kristallisation elementaranalysenrein in einer Ausbeute von 83% erhalten werden.



**Schema 4.5:** Veresterung von PA-L-SerDec **34** mit *p*-Anisoylchlorid **64** über die EINHORN-Variante der SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion zum Monomer PA-L-mSerPhDec **37**.

Die Polymerisation der Monomere erfolgte koordinativ mit dem von MASUDA *et al.*<sup>[126]</sup> vorgestellten und von KREITER<sup>[125]</sup> optimierten Polymerisationsprotokoll, wodurch Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung und reproduzierbaren Orientierungseigenschaften erhalten werden.

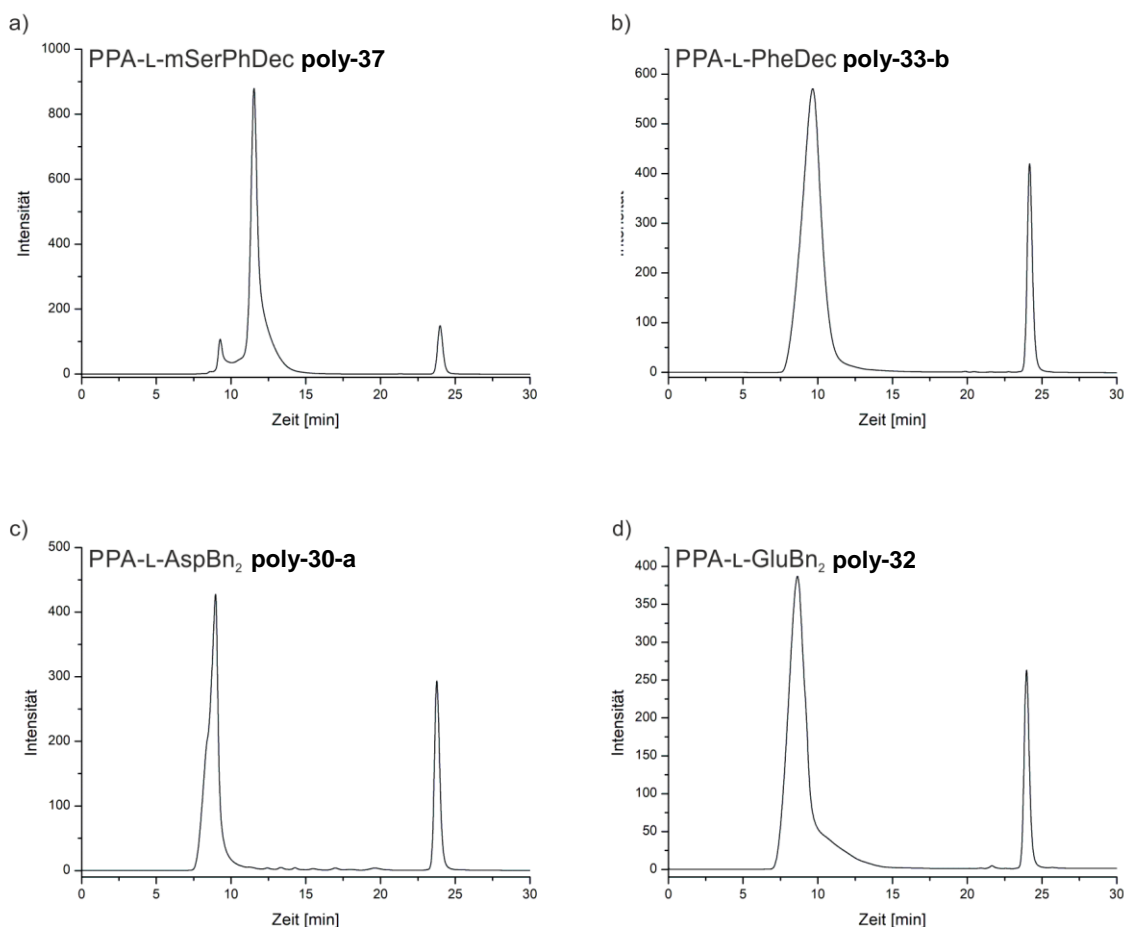


#	Monomer	Polymercharge	Ausbeute
1	PA-L-mSerPhDec <b>37</b>	poly-37	95%
2	PA-L-PheDec <b>33</b>	poly-33-a	98%
		poly-33-b	95%
		poly-33-c	96%
		poly-33-d	95%
3	PA-L-AspBn <sub>2</sub> <b>30</b>	poly-30-a	99%
		poly-30-b	94%
4	PA-L-GluBn <sub>2</sub> <b>32</b>	poly-32	88%

**Schema 4.6:** Rh-TPV initiierte Polymerisation der Phenylacetylene und Ergebnisse der Polymerisationen. Unterschiedliche Polymerchargen ausgehend von dem gleichen Monomer sind alphabetisch gekennzeichnet.

Hierfür wird ein ternäres System aus  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ ,  $\text{PPh}_3$  und Li-TPV (1:6:4) eingesetzt. Li-TPV **21** wird zunächst durch den Halogen-Metall-Austausch von TPV-Bromid **65** hergestellt. Als Lithiumquelle diente entweder elementares Lithium oder eine Lösung von *n*-BuLi in Hexan. *n*-BuLi hat hierbei den Vorteil, dass es sich bei der Lithiierung im Gegensatz zu elementarem Lithium nicht um eine Oberflächenreaktion handelt. Dies führt dazu, dass der Halogen-Metall-Austausch einerseits schneller abläuft und andererseits eine deutlich geringere Menge der Lithiumquelle (10 eq. Lithium vs. 1 eq. *n*-BuLi) benötigt wird. Über eine Transmetallierung zwischen Li-TPV **21** und  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  **19** wird schließlich das Katalysatorsystem Rh-TPV **66** erhalten (Schema 4.6a). Die Katalysatorlösung wurde dann zum Initiieren der Polymerisationen eingesetzt, wobei für alle Polymerisationen ein Monomer-Initiator-Verhältnis von 500:1 gewählt wurde (Schema 4.6b). Alle Polymere konnten in hohen Ausbeuten von >94% erhalten werden. Lediglich die Polymerisation von PA-L-GluBn<sub>2</sub> **32** lieferte eine Ausbeute von nur 88%. Da der vollständige Umsatz der Monomere mittels Dünnschichtchromatographie überprüft wird, ist dies vermutlich der Aufarbeitung des Polymers geschuldet. Beim Fällen des Polymers in Methanol entstanden teilweise sehr feine Polymerflocken, die beim Abdekantieren des Lösungsmittels zu Ausbeuteverlusten geführt haben könnten. Alle Polymere wurden mittels GPC auf ihre Molekulargewichtsverteilung untersucht. Hierbei ist zu beachten, dass die Polymere mit einem knäuel förmigen Polystyrol-Standard verglichen werden, der ein anderes hydrodynamisches Volumen aufweist als die stäbchen förmigen Polyacetylene. Der Erfolg der Polymerisation wird deshalb vorrangig qualitativ anhand der erhaltenen Chromatogramme abgeschätzt. Angestrebt wird hierbei eine unimodale, möglichst enge Molekulargewichtsverteilung. Stellvertretend wird an dieser Stelle nur das GP-Chromatogramm jeweils einer Polymercharge gezeigt und diskutiert, die GP-Chromatogramme der anderen Chargen sind in Kapitel 6.16 zu finden. Alle GP-Chromatogramme weisen einen Hauptpeak bei etwa 9-11 min auf, was grundsätzlich für eine kontrollierte Polymerisation mit wenigen Kettenabbrüchen spricht. Das Chromatogramm von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** weist neben dem Hauptpeak noch einen kleinen vorgelagerten Peak bei <10 min auf, was auf einen kleinen Anteil von Ketten mit höherem Molekulargewicht, Aggregation oder Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial hindeuten könnte (Abbildung 4.1a). Studien in vorangegangenen Arbeiten haben tatsächlich gezeigt, dass letzteres der Fall ist. Durch Zugabe von TBAB konnten diese Wechselwirkungen aufgehoben werden und eine unimodale Verteilung detektiert werden.<sup>[135]</sup> Mit einem PDI von 1.4 weist **poly-37** eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Auch die GP-Chromatogramme der Phenylalanin- und Asparaginsäure-basierten Polymere **poly-33-b** und **poly-30-a** deuten auf eine kontrolliert abgelaufene Polymerisation mit nur wenigen Kettenabbrüchen hin (Abbildung 4.1b und c). Da beide Peaks unterhalb des *molecular weight cut-off* (MWC) der verwendeten GPC-Säule liegen, kann allerdings keine Aussage über das Molekulargewicht bzw. den PDI der Polymere getroffen werden. Der Elutionspeak im Chromatogramm von PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** zeigt ein deutliches *tailing*, was darauf hindeutet, dass bei

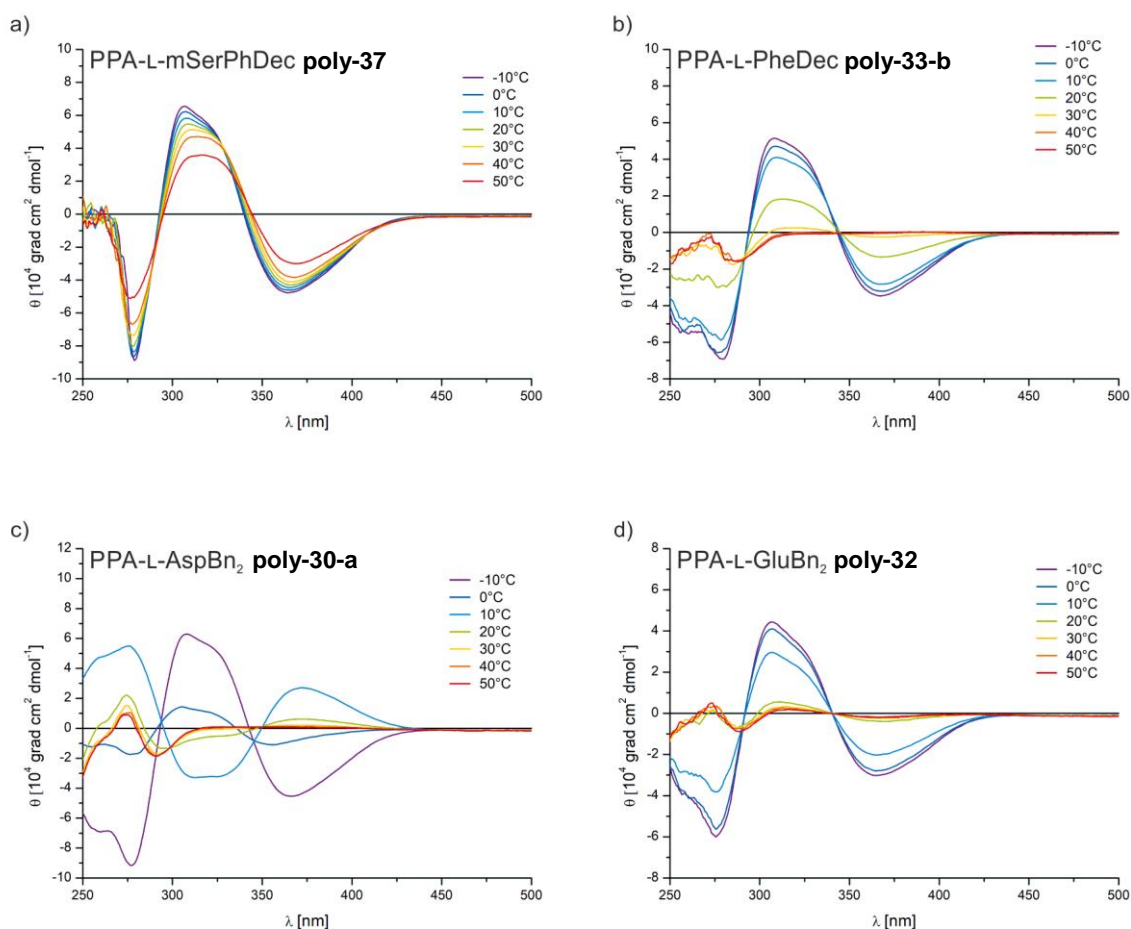
dieser Polymerisation vermehrt Kettenabbrüche stattgefunden haben (Abbildung 4.1d). Da die Orientierungseigenschaften des Polymers allerdings vergleichbar waren mit den Eigenschaften vorhergehender Polymerchargen, wurde auf eine erneute Polymerisation verzichtet.



**Abbildung 4.1:** GP-Chromatogramme von a) PPA-L-mSerPhDec **poly-37**, b) PPA-L-PheDec **poly-33-b**, c) PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30-a** und d) PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** mit THF als Eluent. Der Peak bei ca. 24 min wird durch die Referenzsubstanz Toluol verursacht.

Zur Überprüfung, ob die Polymere eine helikale Struktur mit bevorzugter Gangrichtung aufweisen und es während der Polymerisation zu keiner Racemisierung gekommen ist, wurden die Polymere mittels CD-Spektroskopie untersucht. Zur Bewertung der Helixgängigkeit der Polymere wird üblicherweise der erste COTTON-Effekt bei  $\lambda \approx 365$  nm herangezogen. AFM-Messungen von YASHIMA *et al.*<sup>[129]</sup> sowie der Vergleich von experimentellen und theoretisch berechneten ECD-Spektren durch FREIERE *et al.*<sup>[140-141]</sup> zeigten, dass ein negativer erster COTTON-Effekt auf eine linksgängige (M)-Helix hinweist, während ein positiver COTTON-Effekt einer rechtsgängigen (P)-Helix zuzuordnen ist. Für PPA-L-mSerPhDec **poly-37**, PPA-L-PheDec **poly-33-b** und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** (Abbildung 4.2a, b und d) ist der erste COTTON-Effekt negativ, was einer (M)-Helix entspricht. In Abhängigkeit der Temperatur ist zu erkennen, dass die molare Elliptizität mit zunehmender Temperatur abnimmt, die Helikalität der Polymere also geringer wird. Grund dafür könnte sein, dass bei höheren Temperaturen Wechselwirkungen, die die Helix stabilisieren (vor allem Wasserstoffbrückenbindungen), aufgehoben werden, wodurch die helikale

Überstruktur verloren geht. Während für **poly-37** auch bei 50°C noch ein deutlich ausgeprägter COTTON-Effekt vorhanden ist, wird für **poly-33b** ab 30°C, bei **poly-32** bereits ab 20°C nur noch ein vernachlässigbar kleiner COTTON-Effekt beobachtet. Ab dieser Temperatur ist also keine helikale Überstruktur mehr vorhanden.



**Abbildung 4.2:** Temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  von a) PPA-L-mSerPhDec **poly-37**, b) PPA-L-PheDec **poly-33-b**, c) PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30-a** und d) PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32**.

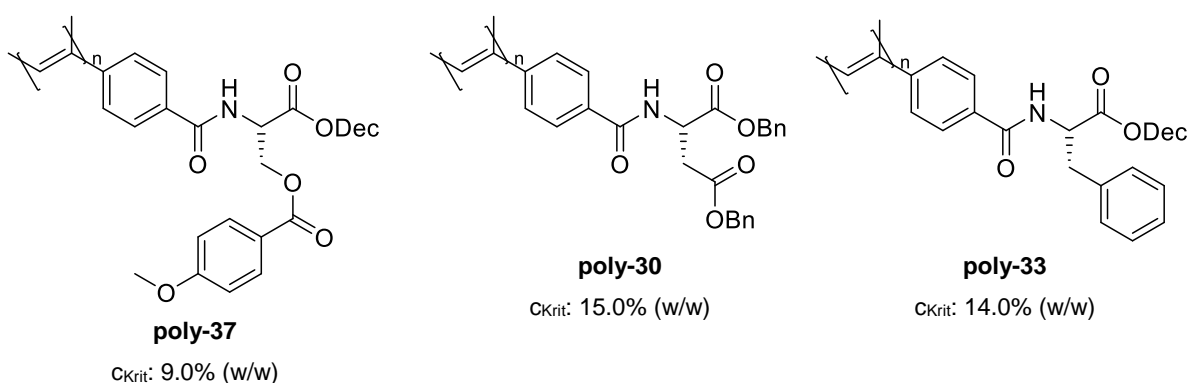
PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30-a** (Abbildung 4.2c) weist für Temperaturen zwischen  $-10^\circ\text{C}$  und  $0^\circ\text{C}$  einen negativen ersten COTTON-Effekt auf, der wiederum einer linksgängigen Helix zuzuordnen ist. Mit steigender Temperatur ist zunächst eine Helixinversion zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $10^\circ\text{C}$  zu beobachten. Anschließend zeigt das CD-Spektrum die typische Abnahme der molaren Elliptizität aufgrund abgeschwächter Helix-stabilisierender Wechselwirkungen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die CD-Spektren in Polymerlösungen sehr viel niedrigerer Konzentration aufgenommen wurden, als die LLC-Phasen bei den NMR-Messungen tatsächlich vorliegen ( $\sim 0.01\%$  (w/w) vs. 10-20% (w/w)). Ob die hier beobachteten Effekte auch in den LLC-Phasen auftreten, ist deshalb nicht gesichert.



Insgesamt konnten alle Polymere erfolgreich entsprechend der Literatur<sup>[125, 135]</sup> hergestellt werden. Die weitestgehend kontrollierte Polymerisation konnte mittels GPC bestätigt und eine helikale Überstruktur mittels CD-Spektroskopie nachgewiesen werden, sodass die Polymere als LLC-Phasenbildner eingesetzt werden können.

#### 4.1.2 Kombinationen literaturbekannter Polyphenylacetylene

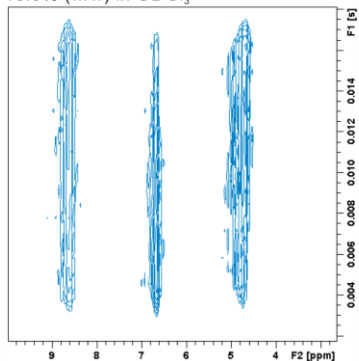
Im Rahmen der Dissertation von WOLF<sup>[138]</sup> stellte es sich als wichtig heraus, dass die kritische Konzentration der verwendeten Polyacetylene möglichst nah beieinander liegt, damit der Analyt in keiner der Phasen zu stark orientiert wird. Um zusätzlich eine Schaltbarkeit zwischen isotropen und anisotropen Verhalten durch eine möglichst geringe Temperaturänderung zu ermöglichen, sollten die Polyphenylacetylene bereits knapp über ihrer kritischen Konzentration eine ausreichende Orientierungsstärke aufweisen. Aus diesem Grund wurden die in Abbildung 4.3 dargestellten Polyacetylene PPA-L-mSerPhDec **poly-37**, PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** und PPA-L-PheDec **poly-33** ausgewählt, die in mLLCs miteinander kombiniert werden sollten.



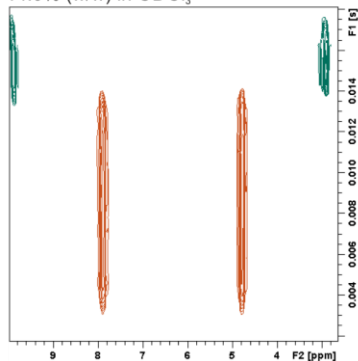
**Abbildung 4.3:** Strukturen von den in diesem Kapitel relevanten Polyacetylenen PPA-L-mSerPhDec **poly-37**, PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** und PPA-L-PheDec **poly-33**.

Zwar liegt die kritische Konzentration von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** (9.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) deutlich unter der kritischen Konzentration von PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (15.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) und PPA-L-PheDec **poly-33** (14.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), allerdings konnten auch schon in vorausgehenden Arbeiten<sup>[135]</sup> eine Vielzahl von Analyten in **poly-37** bei deutlich höheren Konzentrationen vermessen werden, ohne dass die Spektrenqualität durch eine zu starke Orientierung des Analyten abnahm. Zunächst wurden von allen drei Systemen analytfreie Proben in CDCl<sub>3</sub> angesetzt und ein <sup>2</sup>H-Image aufgenommen, um zu überprüfen, ob sich ein Zwei-Phasen-System ausbildet (Abbildung 4.4). Die angegebene Konzentration (auch für alle folgenden Proben) bezieht sich immer auf die gesamte Polymermenge, wobei ein 50:50 Massenverhältnis der beiden Polymere angestrebt wurde.

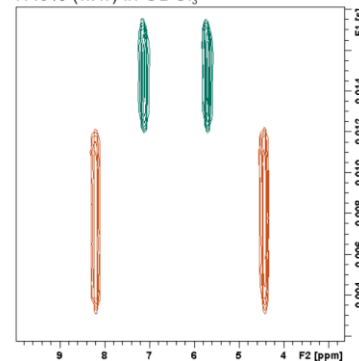
PPA-m-L-mSerPhDec-L-PheDec (**M1**)  
15.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>



PPA-m-L-mSerPhDec-L-AspBn<sub>2</sub> (**M2**)  
14.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>



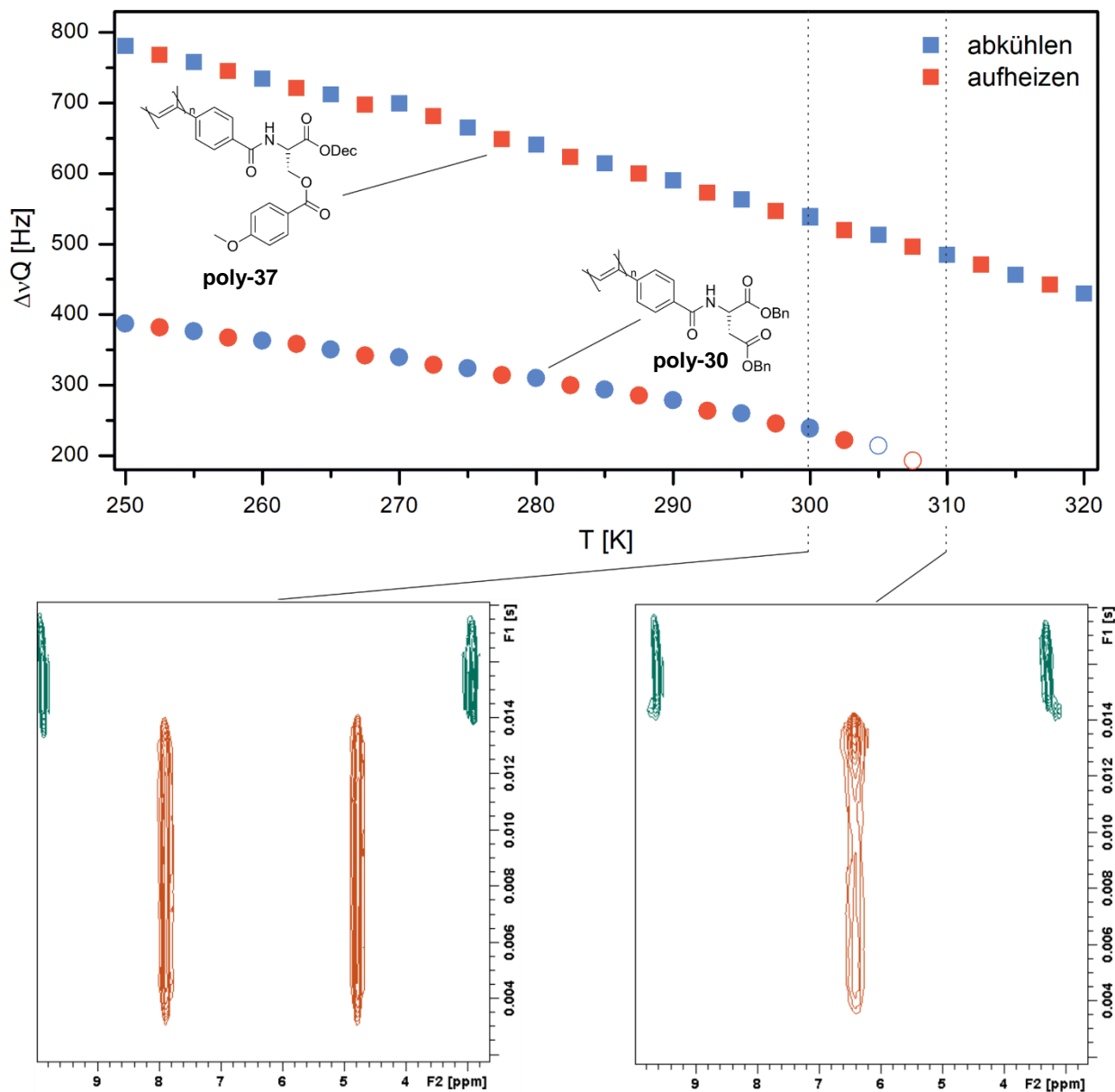
PPA-m-L-PheDec-L-AspBn<sub>2</sub> (**M3**)  
17.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>



**Abbildung 4.4:** <sup>2</sup>H-Image (76 MHz, 300 K) der mLLC-Phasen (**M1**, **M2**, **M3**) von PPA-L-mSerPhDec **poly-37**, PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** und PPA-L-PheDec **poly-33**. Das Polymer, das die obere Phase bildet, ist bei zweiphasigen Systemen an erster Stelle genannt. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.14 bis Tabelle 6.16.

Schon beim Homogenisieren der Probe von **M1** wurde deutlich, dass die beiden Polymere mischbar sind, da eine homogene Probe ohne Phasengrenze erhalten wurde. Dies wird auch durch das <sup>2</sup>H-Image bestätigt. Da das Ziel dieser Arbeit vorrangig darin bestand, mehrere linear unabhängige Tensoren aus einer Probe zu gewinnen, wurden keine weiteren Untersuchungen mit dieser Probe vorgenommen. Die Mischphasen **M2** und **M3** bildeten hingegen ein Zwei-Phasen-System aus, wobei jeweils beide Teilphasen vollständig anisotrop vorlagen. PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** bildete in beiden Mischphasen die untere Teilphase. Beide Systeme sind folglich prinzipiell für die Extraktion mehrerer RDC-Datensätze aus einer Probe geeignet. Um die optimale Temperatur zu finden, bei der die beiden Mischphasen zwischen isotropen und anisotropen Verhalten geschaltet werden können, wurden <sup>2</sup>H- und <sup>2</sup>H-Image-Spektren zwischen 250 K und 320 K aufgenommen. Für die Mischphase **M2** ist die obere Phase über den ganzen Temperaturbereich stabil (Abbildung 4.5). Die Orientierungsstärke kann über den betrachteten Temperaturbereich linear mit der Temperatur skaliert werden. Bei der unteren Phase treten ab 305 K isotrope Anteile auf, ab 310 K ist sie vollständig isotrop. Dies ermöglicht das Messen von zwei anisotropen Spektren zur Extraktion von RDCs sowie die Bestimmung der skalaren Kopplungen aus dem isotropen Spektrum nach geringfügiger Erhöhung der Temperatur.

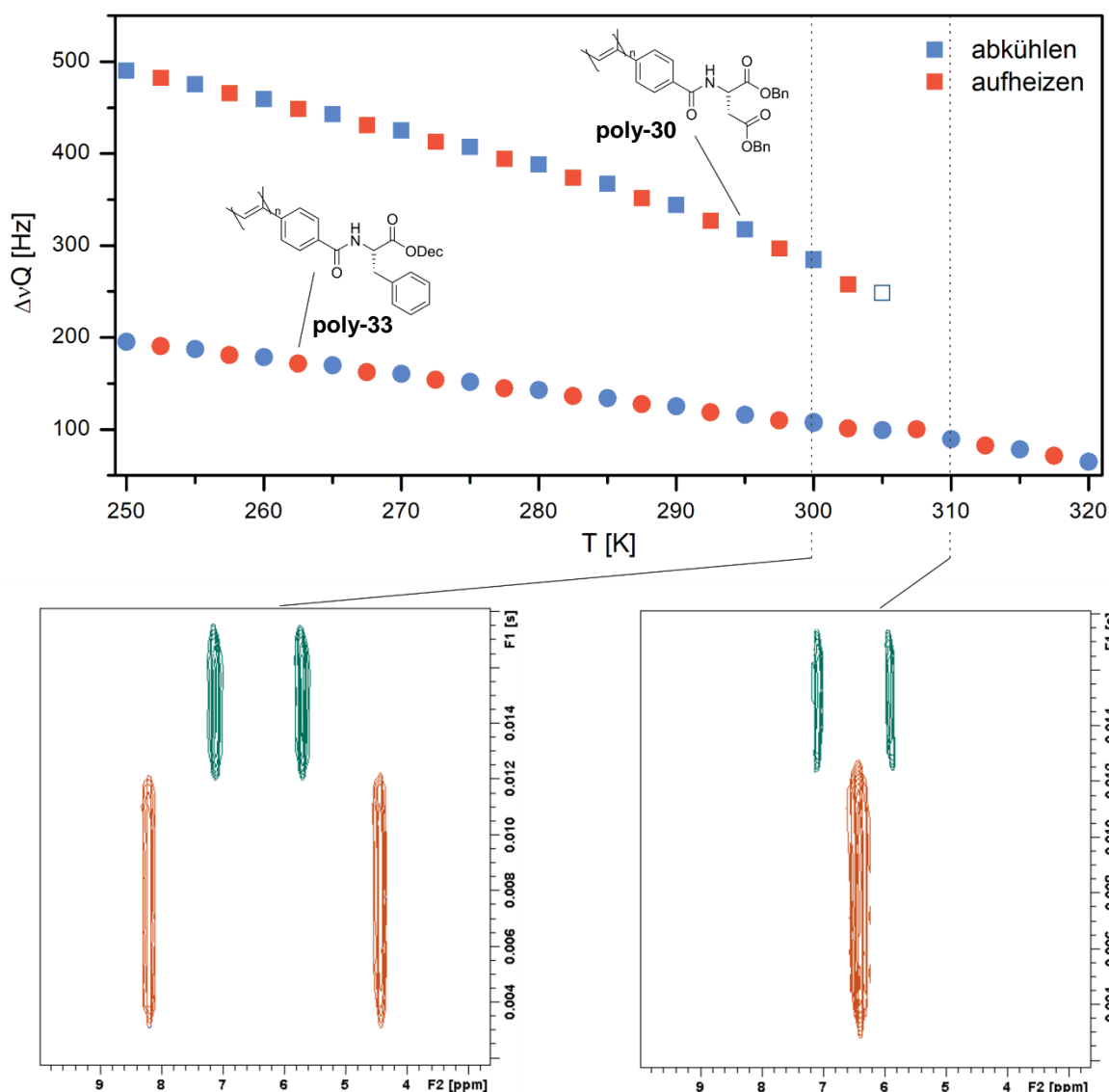
## M2



**Abbildung 4.5:** Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur (250 – 320 K) in einer mLLC-Phase (M2) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (14.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) und  $^2\text{H}$ -Image (76 MHz) bei 300 K und 310 K. Nicht ausgefüllte Symbole stehen dafür, dass auch isotrope Anteile vorlagen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.14.

In der Mischphase M3 ist die obere Phase ebenfalls über den gesamten betrachteten Temperaturbereich anisotrop (Abbildung 4.6). Die untere Phase weist ab 305 K isotrope Anteile auf und wird dann vollständig isotrop. Damit können wiederum bei 300 K zwei anisotrope RDC-Datensätze, sowie ein isotroper Datensatz bei 310 K extrahiert werden.

### M3

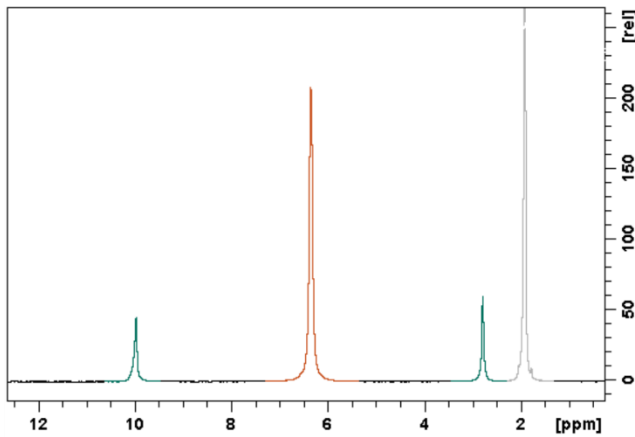


**Abbildung 4.6:** Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur (250 – 320 K) in einer mLLC-Phase (M3) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (17.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) und  $^2\text{H}$ -Image (76 MHz) bei 300 K und 310 K. Nicht ausgefüllte Symbole stehen dafür, dass auch isotrope Anteile vorlagen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

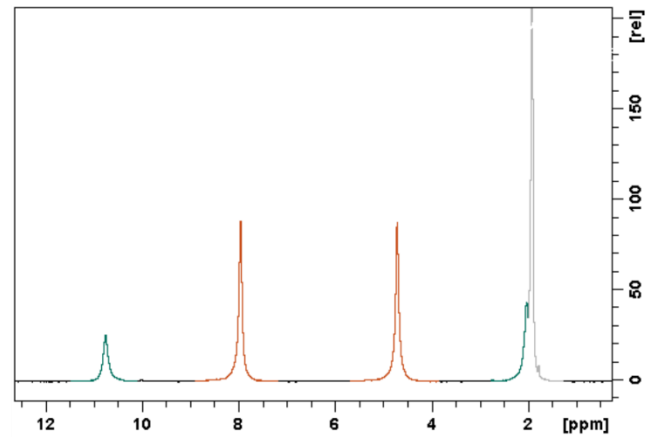
Um zu überprüfen, ob sich dieses Verhalten auch auf eine analythaltige Phase übertragen lässt, wurden Mischphasen mit jeweils einem der beiden Enantiomere von IPC angesetzt. Auffällig ist, dass in der mLLC M2 die untere Phase bereits bei 300 K vollständig isotrop vorliegt, der Analyt scheint die Phase also zu destabilisieren (Abbildung 4.7). Durch Absenken der Temperatur auf 280 K konnte allerdings in beiden Teilphasen ein vollständig anisotroper Zustand erreicht werden. Somit können bei 300 K die skalaren Kopplungen aus der unteren Phase und ein anisotroper RDC-Datensatz aus der oberen Phase extrahiert werden. Ein weiterer anisotroper Datensatz kann bei 280 K aus der unteren Phase erhalten werden.

## M2

300 K, 13.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>, (-)-IPC



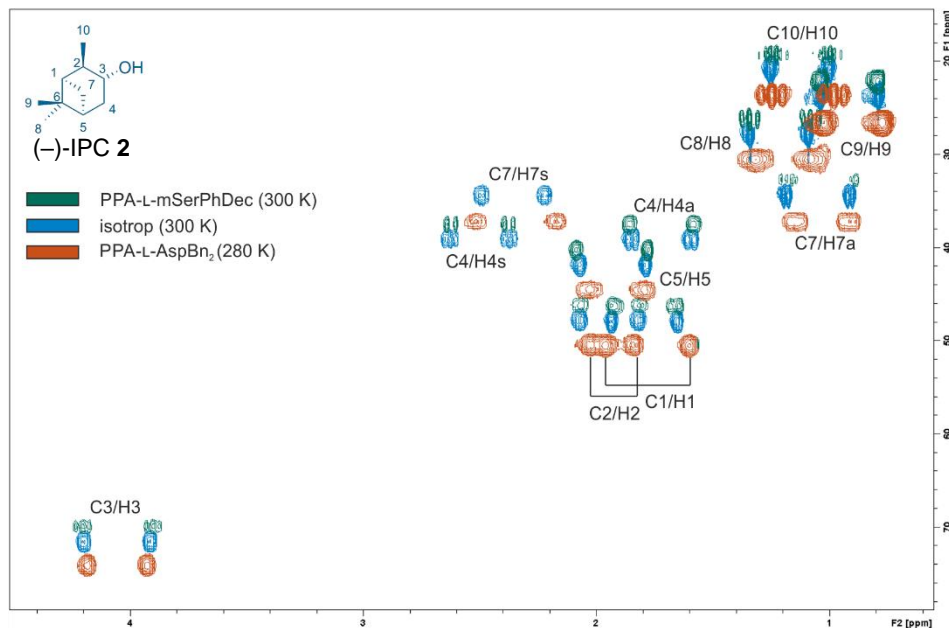
280 K, 13.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>, (-)-IPC



**Abbildung 4.7:** <sup>2</sup>H-Spektrum (76 MHz) einer (-)-IPC-haltigen mLLC-Phase (**M2**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (13.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) bei 300 K und 280 K. Das grau eingefärbte Signal wird durch die zum Locken zugegebene CD<sub>3</sub>CN-Kapillare verursacht. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.14.

Für die Mischphase **M3** wurde hingegen das gleiche Verhalten wie in der analytfreien mLLC beobachtet. In beiden Mischphasen wurden für beide Enantiomere von IPC jeweils drei HSQC-CLIP-Slice Spektren (zwei in den anisotropen Teilphasen, eins in der isotropen Teilphase) aufgenommen. Alle Spektren konnten in hoher Qualität erhalten werden. Stellvertretend ist an dieser Stelle das Spektrum von (-)-IPC **2** in der mLLC **M2** gezeigt (Abbildung 4.8). Alle anderen Spektren befinden sich im Anhang (Kapitel II.4).

## M2



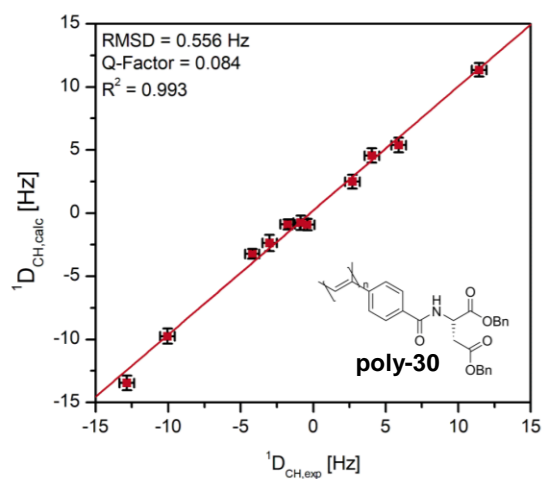
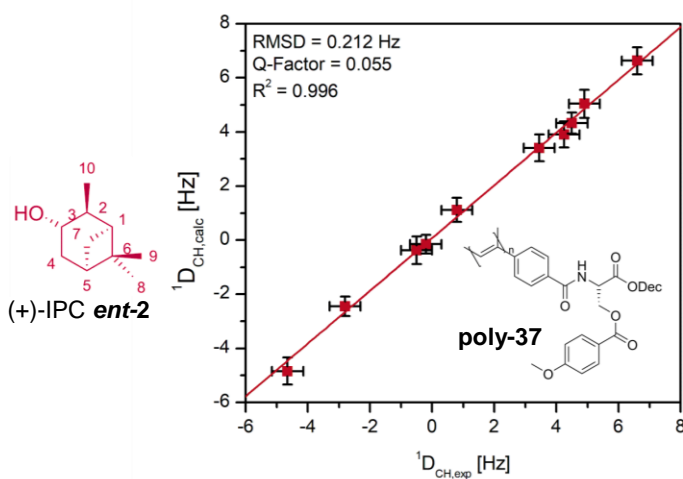
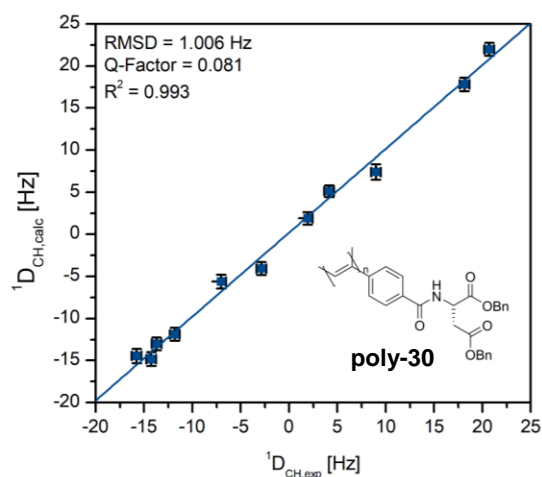
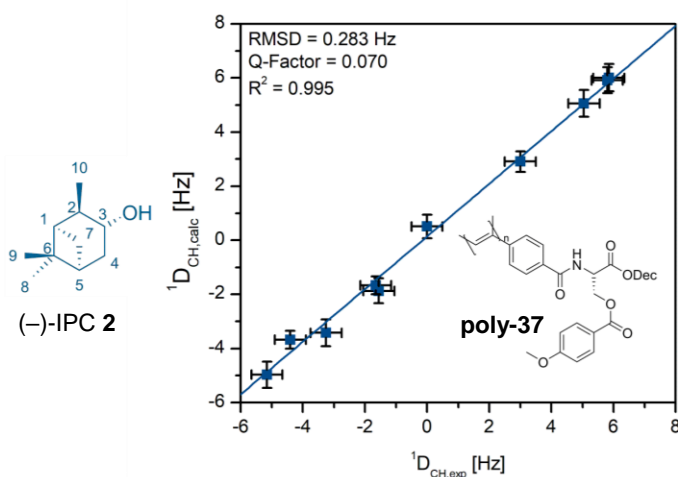
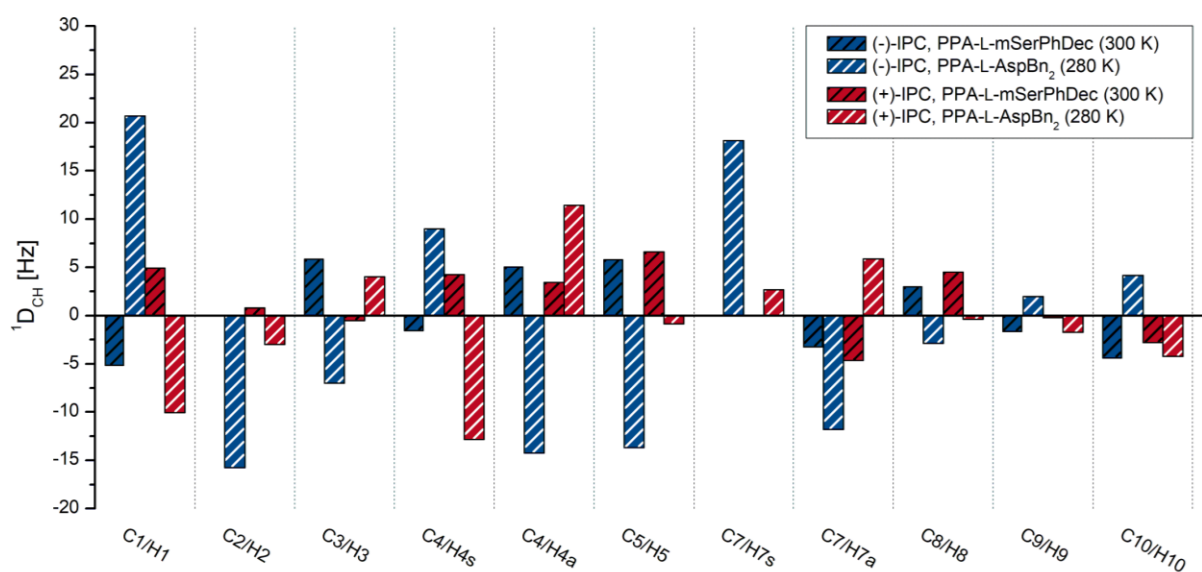
**Abbildung 4.8:** Überlagerung der ortsaufgelösten HSQC-CLIP-Slice Spektren (500 MHz) bei 280 K und 300 K von (-)-IPC in einer mLLC (**M2**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (13.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Das isotrope Spektrum wurde referenziert, die anderen Spektren sind für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.14.

Im Folgenden werden nun zunächst die Ergebnisse der RDC-Analyse der Mischphase **M2** aus PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** vorgestellt. Sowohl die skalaren Kopplungen als auch die totalen Kopplungen aus der PPA-L-AspBn<sub>2</sub>-haltigen Phase konnten für beide Enantiomere vollständig extrahiert werden. In der oberen auf PPA-L-mSerPhDec-basierenden Teilphase kam es für das Kopplungspaar C7/H7s sowohl für (-)-IPC als auch für (+)-IPC zu einer starken Signalverbreiterung, sodass die dazugehörigen Kopplungen nicht mit ausreichender Genauigkeit extrahiert werden konnten. Dennoch steht mit 10 extrahierten Kopplungen immer noch eine ausreichende Anzahl an RDCs für die Berechnung des Alignment-Tensors zur Verfügung. Die experimentell bestimmten RDCs bewegen sich in der PPA-L-AspBn<sub>2</sub>-Phase in einem Bereich von  $|^1D_{CH}| = 20.70$  Hz für (-)-IPC und 12.85 Hz für (+)-IPC (Tabelle 4.1). Der Vergleich der experimentellen und aus dem Alignment-Tensor rückgerechneten Kopplungen ergab eine sehr gute Korrelation wie anhand der in Abbildung 4.9 gezeigten Gegenüberstellung deutlich wird. PPA-L-mSerPhDec orientierte IPC insgesamt etwas schwächer wodurch die bestimmten RDCs in einem Bereich von  $|^1D_{CH}| = 5.85$  Hz für (-)-IPC und 6.60 Hz für (+)-IPC lagen. Auch hier wurde für beide Enantiomere eine sehr gute Korrelation zwischen den experimentellen und theoretisch berechneten RDCs erhalten.

**Tabelle 4.1:** Ergebnisse der RDC-Analyse von IPC in einer mLLC (**M2**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30**. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.14.

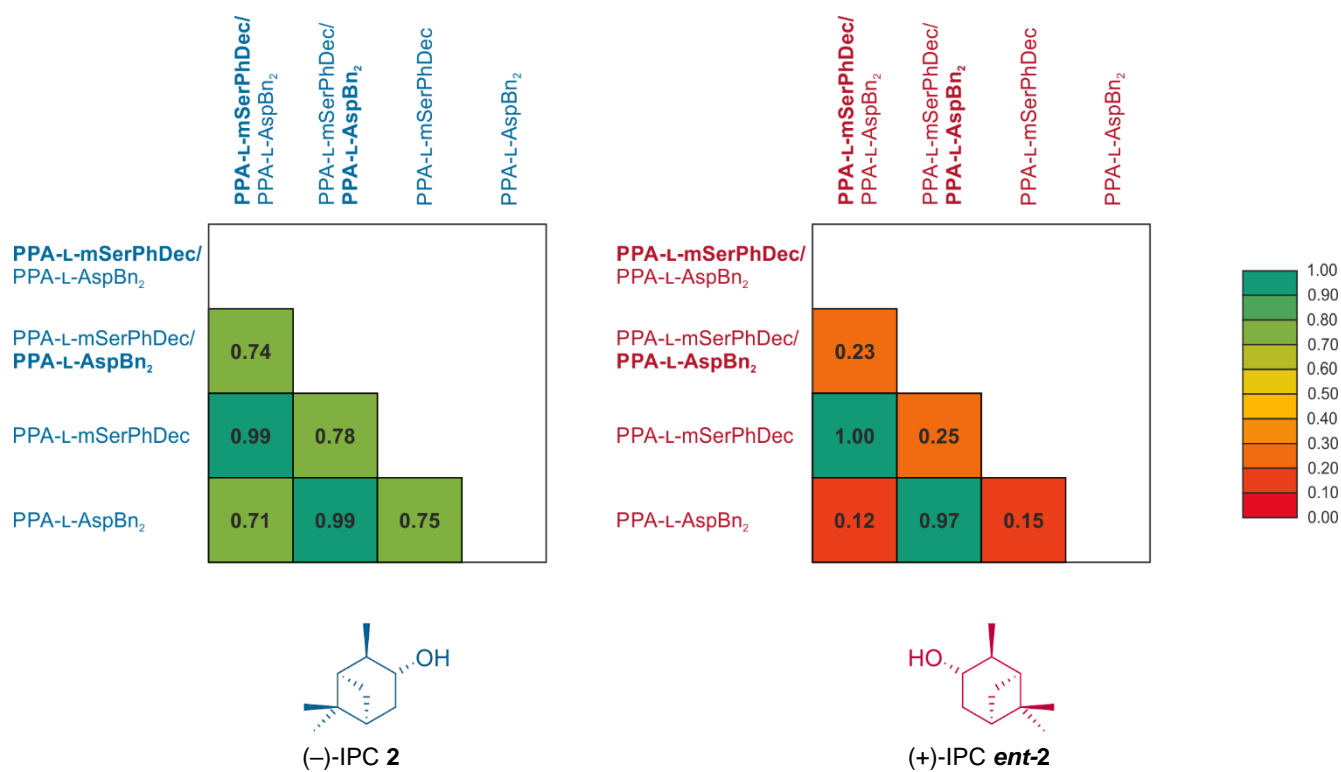
#	Teilphase	Analyt	wt <sup>[a]</sup> [%]	T [K]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	$^1D_{CH,min}$ [Hz]	$^1D_{CH,max}$ [Hz]
1	PPA-L-mSerPhDec	(-)-IPC	13.9	300	551.9	-5.15	5.85
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			280	249.7	-15.75	20.70
2	PPA-L-mSerPhDec	(+) -IPC	13.9	300	519.6	-4.65	6.60
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			280	237.0	-12.85	11.45

[a] Es wurde ein Massenverhältnis von 50:50 der beiden Polymere angestrebt.



**Abbildung 4.9:** Experimentell bestimmte RDCs von IPC in einer mLLC-Phase (**M2**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** bei 280 K und 300 K (blau schraffiert: (-)-IPC **2**, 13.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>; rot schraffiert: (+)-IPC **ent-2**, 13.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>†</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.14.

Die zur Berechnung der RDCs benötigten skalaren Kopplungen konnten aus der gleichen Probe bestimmt werden, was mit einem geringeren Zeitaufwand durch nur eine Probenpräparation und einer Reduktion der benötigten Probenmenge einhergeht. Insgesamt konnten zwei unterschiedliche RDC-Datensätze extrahiert werden. Die experimentell bestimmten RDCs geben bereits erste Hinweise darauf, dass die beiden Enantiomere in den beiden Teilphasen unterschiedlich orientiert werden, da für einige Kopplungen beispielsweise ein Vorzeichenwechsel zu beobachten ist. Quantifizieren lässt sich der Unterschied in der Orientierung des Analyten durch den GCB (*generalized cosine beta*, s. Kapitel 2.2). Liegen Unterschiede in der Vorzugsorientierung des Analyten in den beiden Teilphasen vor, sind auch die zugehörigen Alignment-Tensoren unterschiedlich ausgerichtet. Je größer der Unterschied ist, desto näher liegt der GCB bei 0. Im Extremfall einer identischen Orientierung wird ein GCB von 1 erhalten. Mittels *ConArch*<sup>+</sup> wurde für jedes Enantiomer der GCB der Alignment-Tensoren der oberen und unteren Phase sowie der Reinphase von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** berechnet. In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse dargestellt.

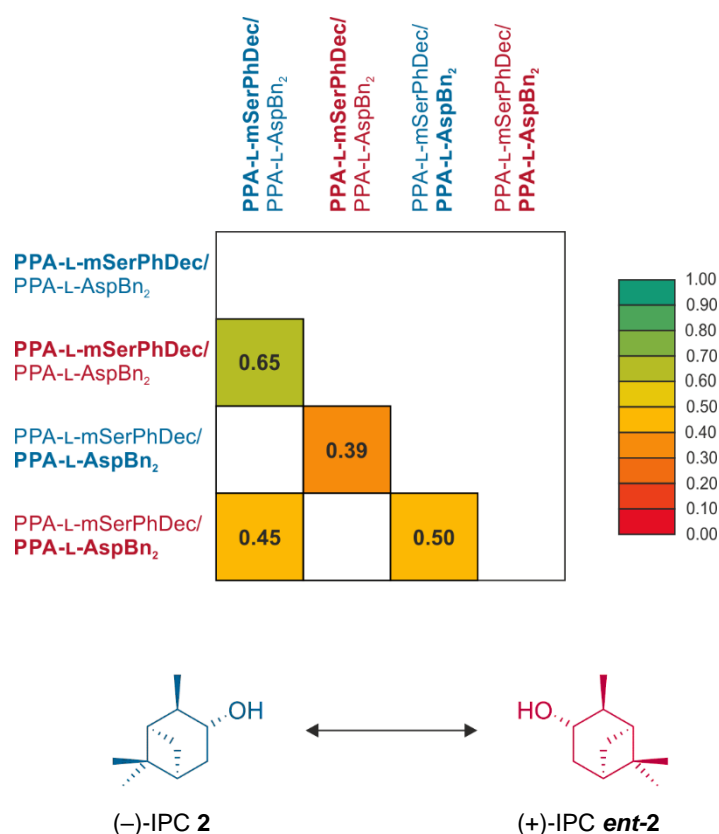


**Abbildung 4.10:** GCB-Matrix des homochiralen Vergleichs der Enantiomere von IPC in der oberen und unteren Teilphase einer mLLC (**M2**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (13.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) sowie den Homopolymere PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30**. Die Teilphase mit deren Alignment-Tensor der GCB bestimmt wurde, ist fett markiert. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.14.

Zunächst wird deutlich, dass die Orientierung von IPC in den Mischphasen der Orientierung in den korrespondierenden Reinphasen entspricht (GCB = 0.97 – 1.00 ±0.01). Dies zeigt, dass die Phasen



vollständig entmischt sind. Aus dieser Mischphase wird also der Informationsgehalt gewonnen, für den sonst mindestens zwei Proben notwendig wären. Für den Tensorvergleich der oberen und unteren Phase wird für (-)-IPC ein GCB von  $0.74 \pm 0.04$  erhalten. Der Analyt wird also in beiden Phasen unterschiedlich orientiert. Auch dieses Verhalten entspricht dem der Reinphasen. Für (+)-IPC ist der Unterschied in der Orientierung des Analyten deutlich größer. Hier wird ein GCB von  $0.23 \pm 0.06$  für den Vergleich zwischen der oberen und unteren Phase erhalten. Die RDC-Datensätze, die aus den beiden Phasen gewonnen werden, bieten also komplementäre Informationen und ermöglichen damit die Generierung von *multi-alignment datasets*, da die Tensoren aus den beiden Phasen linear unabhängig voneinander sind. Die Fähigkeit der Mischphase, zwischen Enantiomeren zu differenzieren, sollte anhand des heterochiralen Vergleichs zwischen den Enantiomeren untersucht werden. Hierzu wurde jeweils der GCB für die Tensoren zwischen der (-)- und (+)-IPC-haltigen Phase berechnet.



**Abbildung 4.11:** GCB-Matrix des heterochiralen Vergleichs der Enantiomere von IPC in der oberen und unteren Teilphase einer mLLC (**M2**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (13.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Die Teilphase mit deren Alignment-Tensor der GCB bestimmt wurde, ist fett markiert. Blaue Schrift steht für den Tensor aus einer (-)-IPC haltigen Probe, rote Schrift symbolisiert, dass der Tensor aus einer (+)-IPC-haltigen Phase gewonnen wurde. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.14.

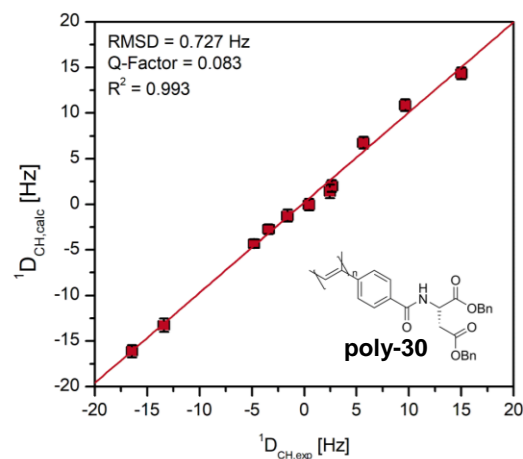
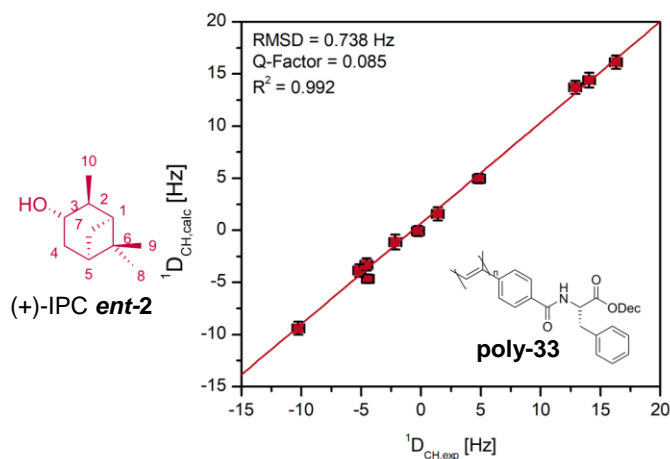
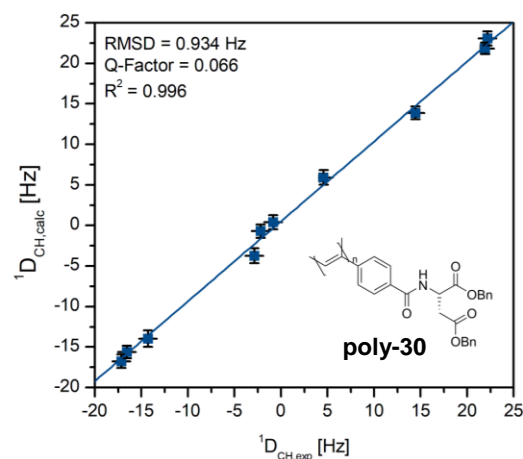
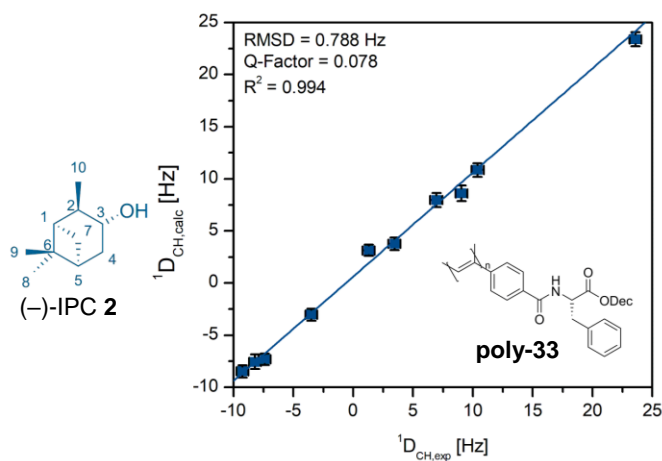
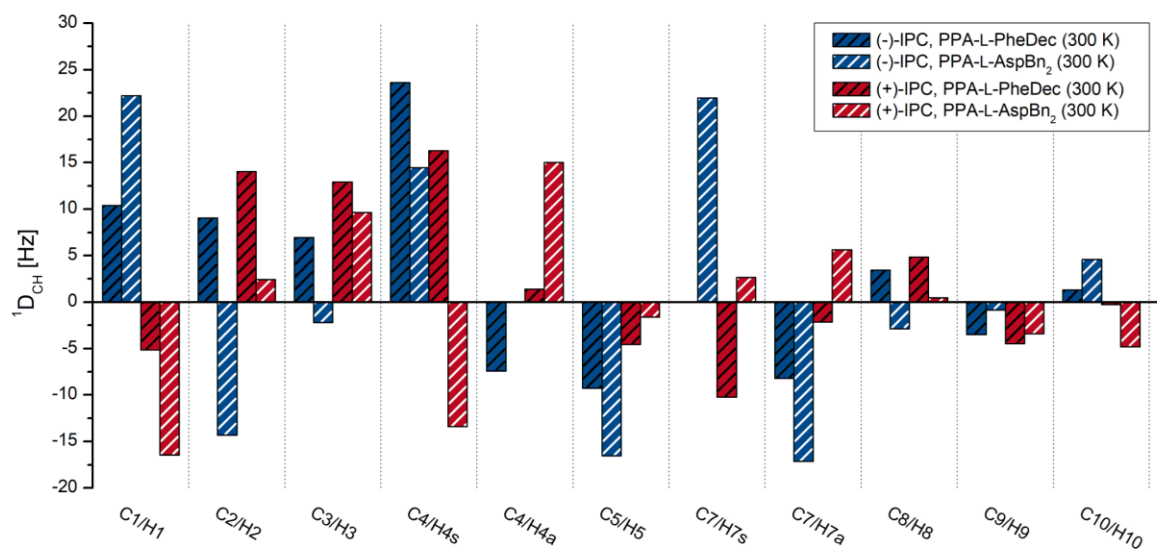
Die GCB-Matrix des heterochiralen Vergleichs in Abbildung 4.11 zeigt, dass beide Teilphasen bereits für sich eine gute Enantiodifferenzierung für IPC zeigen. Für die PPA-L-mSerPhDec-haltige Phase wird ein GCB von  $0.65 \pm 0.06$  erhalten, für die PPA-L-AspBn<sub>2</sub>-haltige Phase sogar ein GCB von  $0.50 \pm 0.05$ . Auch der Vergleich zwischen den beiden Phasen zeigt einen deutlichen Unterschied in der Orientierung der beiden Enantiomere von IPC, wie anhand des GCB von  $0.45 \pm 0.06$  bzw.  $0.39 \pm 0.05$  deutlich wird. Aktuell ist eine Zuordnung der Enantiomere ausgehend von RDC-Datensätzen nicht möglich. Sollte in Zukunft aber die Berechnung des theoretischen Alignment-Tensors möglich sein, ist es von Vorteil, wenn die Tensoren möglichst unterschiedlich ausgerichtet sind, um auch mit groben Modellen eine Vorhersage treffen zu können. Diese Mischphase bietet insgesamt vier Tensoren – zwei Tensoren pro Enantiomer – die dafür zur Verfügung stehen. Alle Tensoren erfüllen die Voraussetzung eines signifikanten Unterschieds in der Orientierung.

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse der Mischphase **M3** aus PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** vorgestellt. Aufgrund von Signalverbreiterungen und -asymmetrien konnten für (-)-IPC jeweils nur 10 der 11 möglichen RDCs mit ausreichender Genauigkeit erhalten werden. Die RDCs in beiden Phasen liegen in einer ähnlichen Größenordnung von bis zu  $|^1D_{CH}| = 23.60$  Hz (Tabelle 4.2). Für (+)-IPC konnten alle 11 Kopplungen extrahiert werden. Hierbei wurden RDCs von bis zu  $|^1D_{CH}| = 16.45$  Hz erhalten. Die Gegenüberstellung der experimentellen und theoretisch berechneten dipolaren Kopplungen in Abbildung 4.12 zeigt für beide Enantiomere eine gute Übereinstimmung. Damit bietet auch diese Mischphase die Möglichkeit, aus nur einer Probe zwei RDC-Datensätze zu erhalten, wobei die zur Berechnung der dipolaren Kopplungen benötigten skalaren Kopplungen ebenfalls aus der gleichen Probe erhalten werden können.

**Tabelle 4.2:** Ergebnisse der RDC-Analyse von IPC in einer mLLC (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30**. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

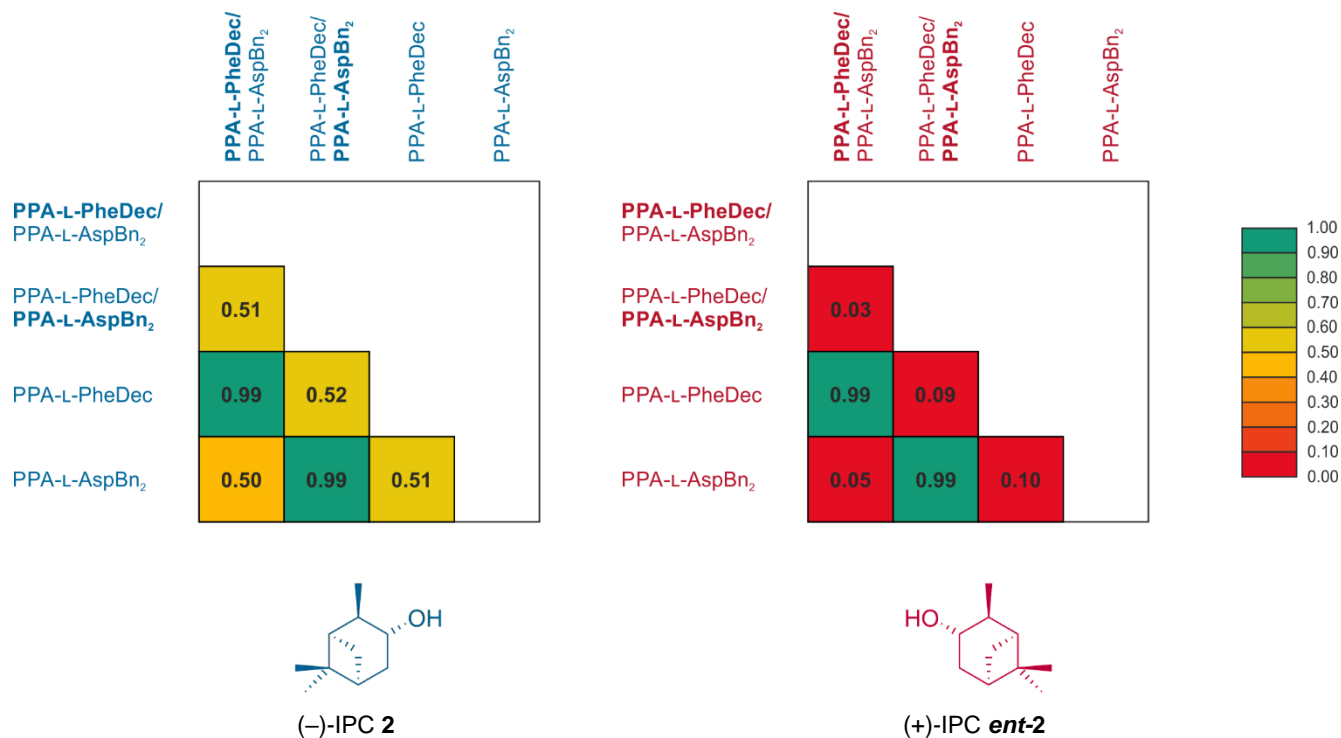
#	Teilphase	Analyt	wt <sup>[a]</sup> [%]	T [K]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	$^1D_{CH,min}$ [Hz]	$^1D_{CH,max}$ [Hz]
1	PPA-L-PheDec	(-)-IPC	16.9	300	115.5	-9.25	23.60
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>				255.4	-17.15	22.20
2	PPA-L-PheDec	(+) -IPC	16.9	300	122.2	-10.25	16.30
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>				294.7	-16.45	15.00

[a] Es wurde ein Massenverhältnis von 50:50 der beiden Polymere angestrebt.



**Abbildung 4.12:** Experimentell bestimmte RDCs von IPC in einer mLLC-Phase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** bei 300 K (blau schraffiert: (-)-IPC **2**, 16.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>; rot schraffiert: (+)-IPC **ent-2**, 16.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

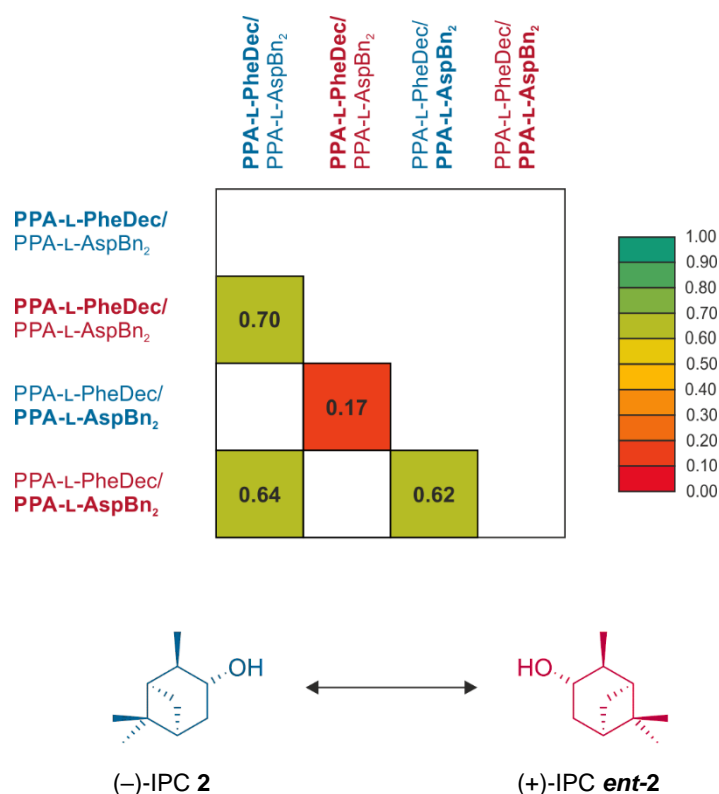
Um zu quantifizieren, inwieweit sich die Orientierung von IPC in den Teilphasen unterscheidet, wurde für jedes Enantiomer der GCB für den Alignment-Tensor aus den beiden Teilphasen sowie den entsprechenden Reinphasen berechnet (Abbildung 4.13).



**Abbildung 4.13:** GCB-Matrix des homochiralen Vergleichs der Enantiomere von IPC in der oberen und unteren Teilphase einer mLLC (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (16.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) sowie den Homopolymere PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30**. Die Teilphase mit deren Alignment-Tensor der GCB bestimmt wurde, ist fett markiert. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

Der Tensorvergleich zwischen der Teilphase mit der jeweiligen Reinphase macht deutlich, dass die Phasen vollständig getrennt sind, da die Alignment-Tensoren identisch orientiert sind (GCB = 0.99 ± 0.01). Für (-)-IPC wird für den Vergleich zwischen der oberen und unteren Phase ein GCB von 0.51 ± 0.05 erhalten, was einen signifikanten Unterschied in der Orientierung des Analyten in den zwei Phasen impliziert. Für (+)-IPC ist der Unterschied sogar noch deutlicher. Mit einem GCB von 0.03 ± 0.04 ist (+)-IPC in den beiden Phasen maximal unterschiedlich orientiert. Damit hat diese Mischphase hohes Potential zur Generierung von *multi-alignment datasets* für die modellfreie Strukturaufklärung, da sie komplementäre Strukturinformationen liefert.

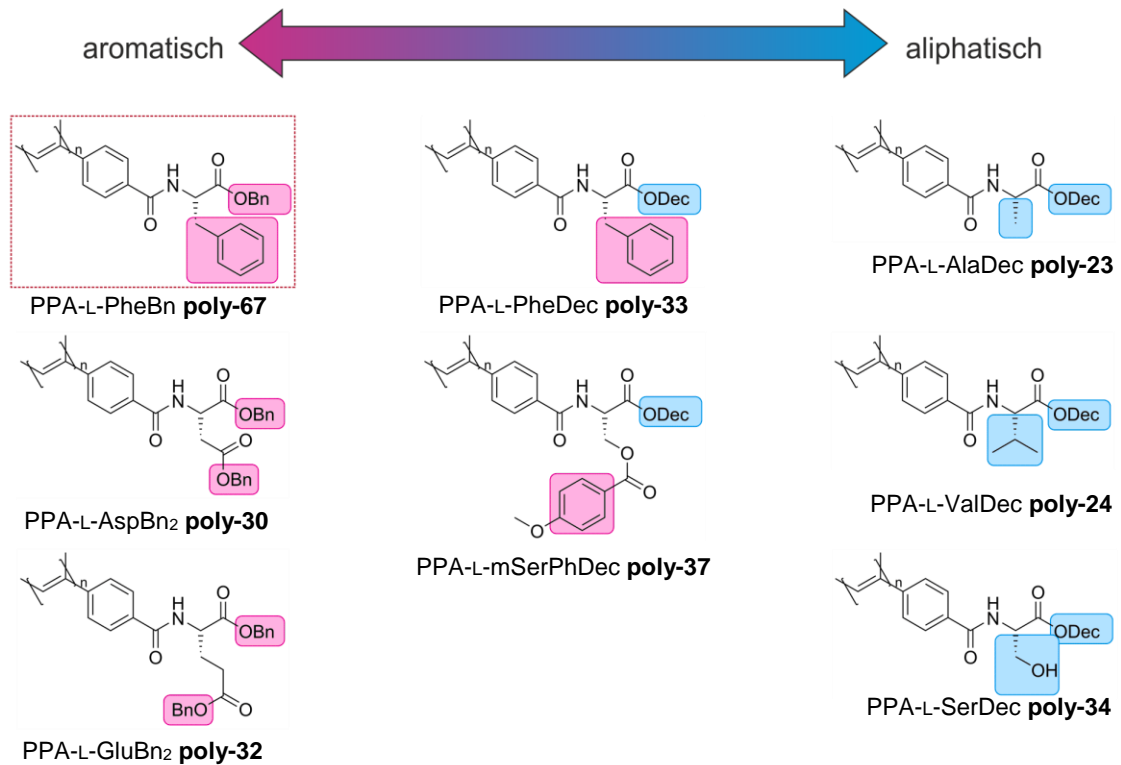
Der heterochirale Tensorvergleich zur Beurteilung der Fähigkeit zur Enantiodifferenzierung der Mischphase in Abbildung 4.14 zeigt, dass beide Teilphasen für sich bereits eine gute Enantiodifferenzierung aufweisen (GCB =  $0.70 \pm 0.04$  bzw.  $0.62 \pm 0.04$ ). Zusätzlich besteht aber ein enormer Unterschied insbesondere in der Orientierung von (-)-IPC in der PPA-L-AspBn<sub>2</sub>-haltigen Phase und (+)-IPC in der PPA-L-PheDec basierenden Phase (GCB =  $0.17 \pm 0.05$ ). Für den Fall, dass in Zukunft theoretische Tensoren berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen werden können, um so Enantiomere nicht nur differenzieren, sondern auch zuordnen zu können, könnte sich dieser deutliche Unterschied in der Orientierung der beiden Enantiomere zu Nutze gemacht werden.



**Abbildung 4.14:** GCB-Matrix des heterochiralen Vergleichs der Enantiomere von IPC in der oberen und unteren Teilphase einer mLLC von PPA-L-mPheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (16.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Die Teilphase mit deren Alignment-Tensor der GCB bestimmt wurde, ist fett markiert. Blaue Schrift steht für den Tensor aus einer (-)-IPC haltigen Probe, rote Schrift symbolisiert, dass der Tensor aus einer (+)-IPC-haltigen Phase gewonnen wurde. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

### 4.1.3 Einfluss des Löslichkeitsvermittlers und der Aminosäureseitenkette auf die Mischbarkeit

In Abbildung 4.15 ist eine Übersicht über die bisher untersuchten Kombinationen an Polyacetylenen dargestellt. Hierbei fällt auf, dass beispielsweise das polar substituierte Polyacetylen PPA-L-SerDec **poly-34** und PPA-L-ValDec **poly-24** mit unpolarer Aminosäureseitenkette mischbar sind, wohingegen der benzylische Ester PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** nicht mit PPA-L-ValDec mischbar ist. Die Polarität der Seitenkette scheint nicht entscheidend für die Mischbarkeit von Polyacetylenen zu sein. Dagegen könnte die Art des Löslichkeitsvermittlers bzw. der Aminosäureseitenkette einen Einfluss auf die Mischbarkeit haben. PPA-L-ValDec ist sowohl mit PPA-L-SerDec als auch PPA-L-AlaDec mischbar. Alle drei Polyacetylene tragen einen Decylester und haben eine aliphatische Aminosäureseitenkette. PPA-L-mSerPhDec hingegen trägt zwar auch einen Decylrest als Löslichkeitsvermittler, die Aminosäureseitenkette ist allerdings aromatisch substituiert. Eine Mischphase aus diesem Polymer mit PPA-L-ValDec entmischt sich. Möglicherweise ist die Art der verfügbaren Wechselwirkungen entscheidend für die Mischbarkeit der Polyacetylene. Während sich die aliphatischen Löslichkeitsvermittler bzw. Aminosäureseitenketten über VAN DER WAALS-Kräfte stabilisieren, ist zwischen den Benzylresten bzw. aromatischen Aminosäureseitenketten eine Wechselwirkung durch  $\pi$ - $\pi$ -stacking möglich. Wird beispielsweise ein Polyacetylen mit einem Benzylrest als Löslichkeitsvermittler mit einem Decyl-substituierten Polyacetylen gemischt, so könnte der aliphatische Rest die Stabilisierung über  $\pi$ - $\pi$ -stacking stören und es kommt zur Entmischung. Besitzt ein Polyacetylen zwar einen Decylrest, zusätzlich aber einen aromatischen Anteil in der Seitenkette wie in der Mischphase **M1** aus PPA-L-mSerPhDec und PPA-L-PheDec so besteht weder eine Mischbarkeit mit „rein-aromatischen“ noch mit „rein-aliphatischen“ Polyacetylenen. Um diese These zu überprüfen, sollte PPA-L-PheBn **poly-67** hergestellt werden. Strukturell leitet sich dieses Polyacetylen vom bereits untersuchten PPA-L-PheDec **poly-33** ab. Lediglich der Löslichkeitsvermittler wurde gegen einen Benzylrest ausgetauscht. Erwartet wird also, dass sich PPA-L-PheBn mit den beiden benzylierten Estern PPA-L-AspBn<sub>2</sub> und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> mischt, mit PPA-L-PheDec und PPA-L-mSerPhDec hingegen Entmischung auftritt. Im Folgenden soll kurz die Monomersynthese und Polymerisation von PA-L-PheBn **67** sowie das generelle Phasenverhalten des literaturunbekannten Polymers beschrieben werden. Anschließend sollen Phasen mit den eben genannten Polyacetylenen angesetzt und untersucht werden, um die aufgestellte Hypothese zu überprüfen.



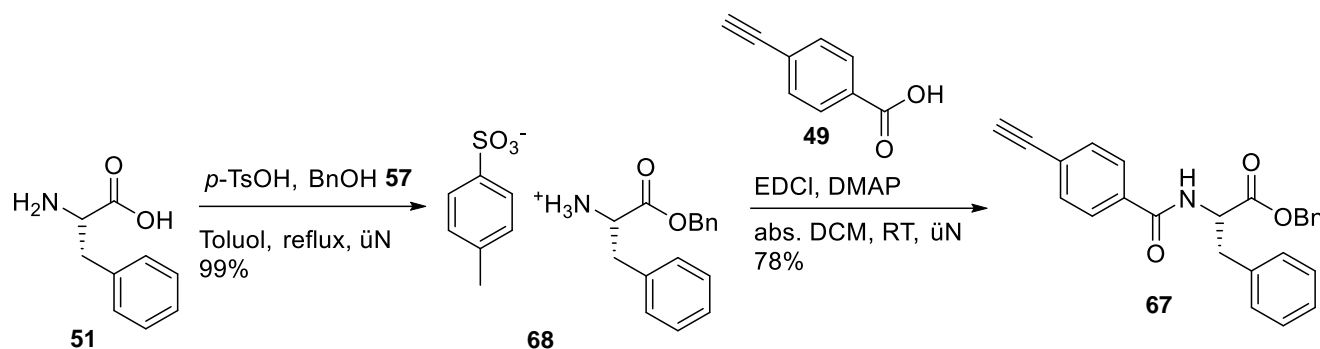
		aromatisch			gemischt		aliphatisch		
		PPA-L-PheBn	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>	PPA-L-GluBn <sub>2</sub>	PPA-L-PheDec	PPA-L-mSerPhDec	PPA-L-AlaDec	PPA-L-ValDec	PPA-L-SerDec
aromatisch	PPA-L-PheBn								
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>	M4							
	PPA-L-GluBn <sub>2</sub>	M5	M6						
gemischt	PPA-L-PheDec	M8	M3	X					
	PPA-L-mSerPhDec	M7	M2		M1				
aliphatisch	PPA-L-AlaDec	X	X	X	X	X			
	PPA-L-ValDec	X	X		X	X			
	PPA-L-SerDec	X	X	X	X	X	X		

- entmischt
- mischbar
- zu untersuchen
- X nicht untersucht

**Abbildung 4.15:** Übersicht über die bisher betrachteten Systeme. Aromatische Löslichkeitsvermittler/Aminosäuresideketten sind rosa markiert, aliphatische blau. In der Matrix signalisieren grüne Kästen die Bildung eines Zwei-Phasen-Systems, während orangene Kästen für eine homogene Phase stehen. Blassere Kästen symbolisieren Mischphasen, die bereits durch WOLF<sup>[138]</sup> untersucht wurden. Nach Synthese des rot markierten Polyacetylen PPA-L-PheBn **poly-67** soll die aufgestellte Hypothese bezüglich der Mischbarkeit von Polyacetylenen anhand der in der Matrix grau markierten Kombinationen überprüft werden.

#### 4.1.3.1 Synthese und Orientierungsverhalten von PPA- L-PheBn

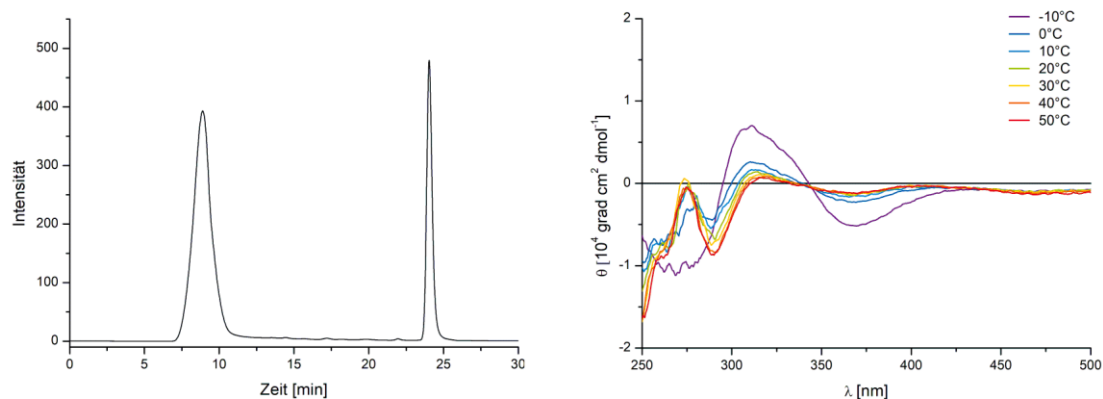
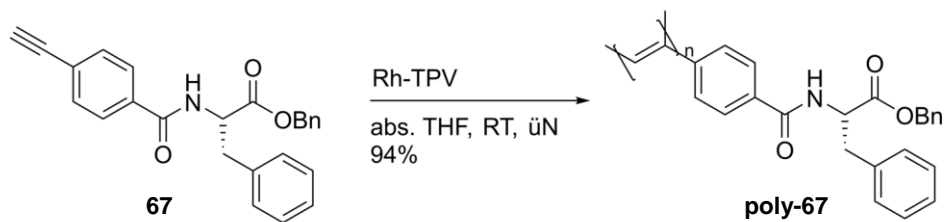
Die Monomersynthese folgt der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Syntheseroute. Zunächst wird L-Phenylalanin **51** mit Benzylalkohol **57** zum Tosylatsalz **68** umgesetzt. Hierbei konnte eine quantitative Ausbeute erzielt werden. Anschließend erfolgte die EDCI-vermittelte Kupplung mit *p*-Ethinylbenzoesäure **49** zum Monomer **67** (Schema 4.7). PPA-L-PheBn **67** wurde elementaranalysenrein in einer Ausbeute von 78% erhalten.



Schema 4.7: Synthese von PA-L-PheBn **67** ausgehend von L-Phenylalanin **51** und *p*-Ethinylbenzoesäure **49**.

PA-L-PheBn **67** wurde anschließend erfolgreich mit dem Rh-TPV-Initiatorsystem polymerisiert (Schema 4.8). Die Charakterisierung des Polyacetylen erfolgte mittels GPC und CD-Spektroskopie. Das GP-Chromatogramm zeigt einen schmalen, unimodalen Elutionspeak, was für eine kontrollierte Polymerisation ohne signifikante Kettenabbrüche spricht. Das Polymer weist einen COTTON-Effekt bei  $\lambda \approx 365$  nm auf, allerdings ist er im Gegensatz zu den bisher betrachteten Polymeren nur schwach ausgeprägt. Dies spricht dafür, dass das Polymer unter diesen Messbedingungen keine Helix bzw. keine deutlich bevorzugte Gangrichtung der Helix besitzt. Eine vollständige Racemisierung des Monomers während der Polymerisation kann ausgeschlossen werden, da das Polymer einen deutlich von null verschiedenen Drehwert aufweist (s. Kapitel 6.16.5). Dennoch liegen auch die ORD-Messungen von **poly-67** in der Größenordnung des Monomers **67** und nicht im üblichen Bereich der bisher untersuchten Polyacetylene. Sowohl die CD-spektroskopische Analyse des Polymers als auch die ORD-Messungen wurden allerdings mit einer deutlich geringeren Polymerkonzentration durchgeführt, als sie üblicherweise in einer LLC-Phase vorliegen. Es ist also trotzdem möglich, dass bei höheren Konzentrationen eine helikale Überstruktur ausgebildet wird.





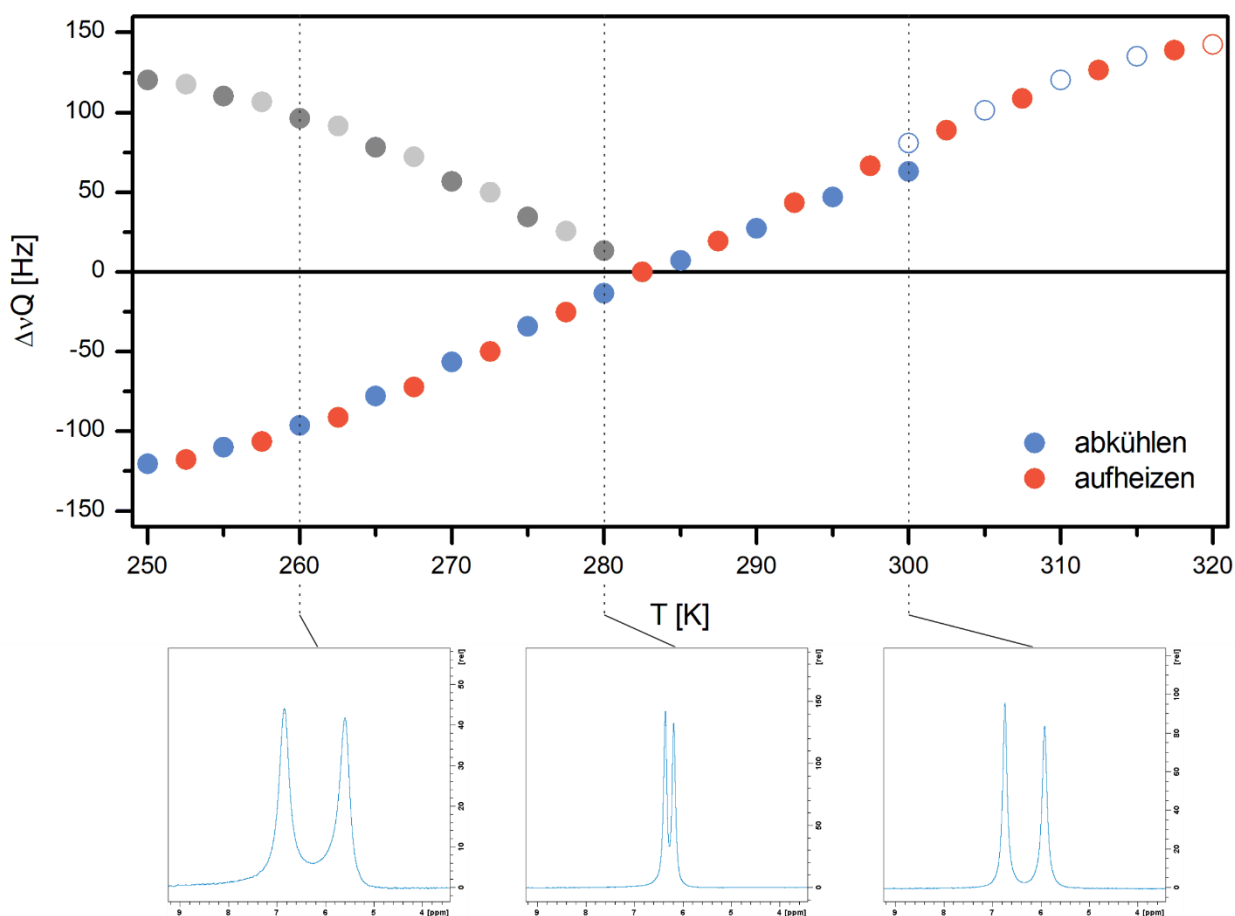
**Schema 4.8:** Polymerisation von PA-L-PheBn **67**, sowie GP-Chromatogramm (links) und CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) des erhaltenen Polymers **poly-67**.

Trotz der vermutlich geringeren Helikalität des Polymers unter den gewählten Messbedingungen konnte die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase von **poly-67** oberhalb einer kritischen Konzentration von 14.5% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  beobachtet werden. Anschließend wurde die Temperaturabhängigkeit der LLC-Phase anhand der Quadrupolaufspaltung über einen Temperaturbereich von 250 K–320 K untersucht (Abbildung 4.16). Dabei schien die Quadrupolaufspaltung zunächst von 250 K bis 282.5 K abzunehmen und anschließend bis 320 K wieder zuzunehmen. Aufgrund des ungewöhnlichen Verlaufs wurde vermutet, dass es stattdessen zu einem Nulldurchgang der Quadrupolaufspaltung kommt, weshalb analog zur Literatur<sup>[142]</sup> das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung bestimmt wurde. Hierzu wird angenommen, dass der Quotient aus der quadrupolaren Kopplung  $\Delta\nu_Q$  und der dipolaren Kopplung  ${}^1D_{\text{CH}}$  für  $\text{CDCl}_3$  nach Gleichung 4.1 eine Konstante ist.

$$\frac{\Delta\nu_Q}{{}^1D_{\text{CH}}} = -\frac{24 \cdot \pi^3 \cdot q_{\text{CD}} \cdot r_{\text{CH}}^3}{\mu_0 \cdot \gamma_C \cdot \gamma_H \cdot h} \quad 4.1$$

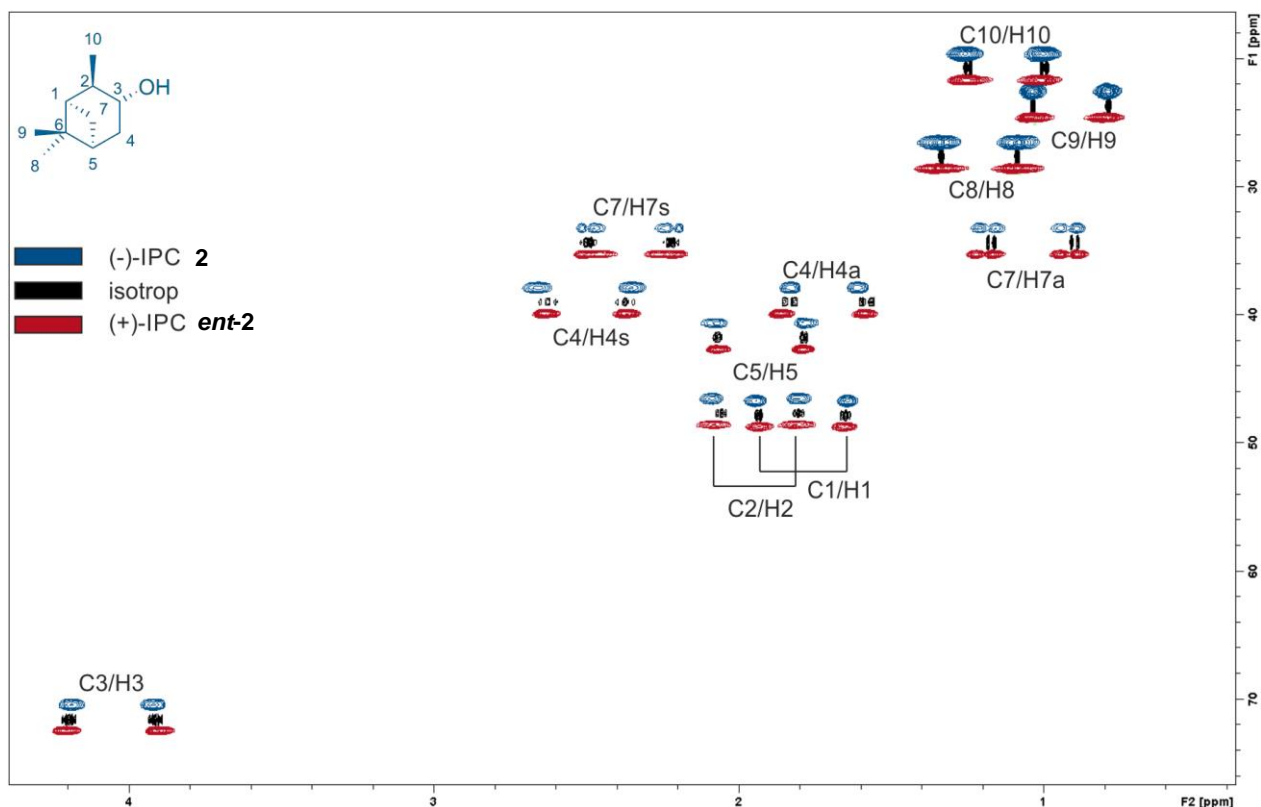
$q_{\text{CD}}$	quadrupolare Kopplungskonstante	$\gamma_i$	gyromagnetisches Verhältnis des Kerns $i$
$r_{\text{CH}}$	Bindungsabstand	$h$	Planck-Konstante
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante		

Für Chloroform ergibt sich ein Wert von  $-11.08$ . Um das Vorzeichen zu bestimmen, wurden neben  $^2\text{H}$ -Spektren zur Bestimmung der Quadrupolaufspaltung HSQC-CLIP-Spektren bei 260 K, 280 K und 300 K aufgenommen, um die totale Kopplung  $^1T_{\text{CH}}$  für Chloroform zu extrahieren. Mit der skalaren Kopplung von Chloroform ( $^1J_{\text{CH}} = 209.0 \text{ Hz}$ ), konnte nach Gleichung 2.2 die dipolare Kopplung und damit das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung bestimmt werden. Dadurch ergibt sich der in Abbildung 4.16 gezeigte Verlauf, wobei die Quadrupolaufspaltung zwischen 250 K und 280 K ein negatives Vorzeichen hat, bei 282.5 K einen Nulldurchgang aufweist und anschließend bis 320 K mit einem positiven Vorzeichen weiter steigt.



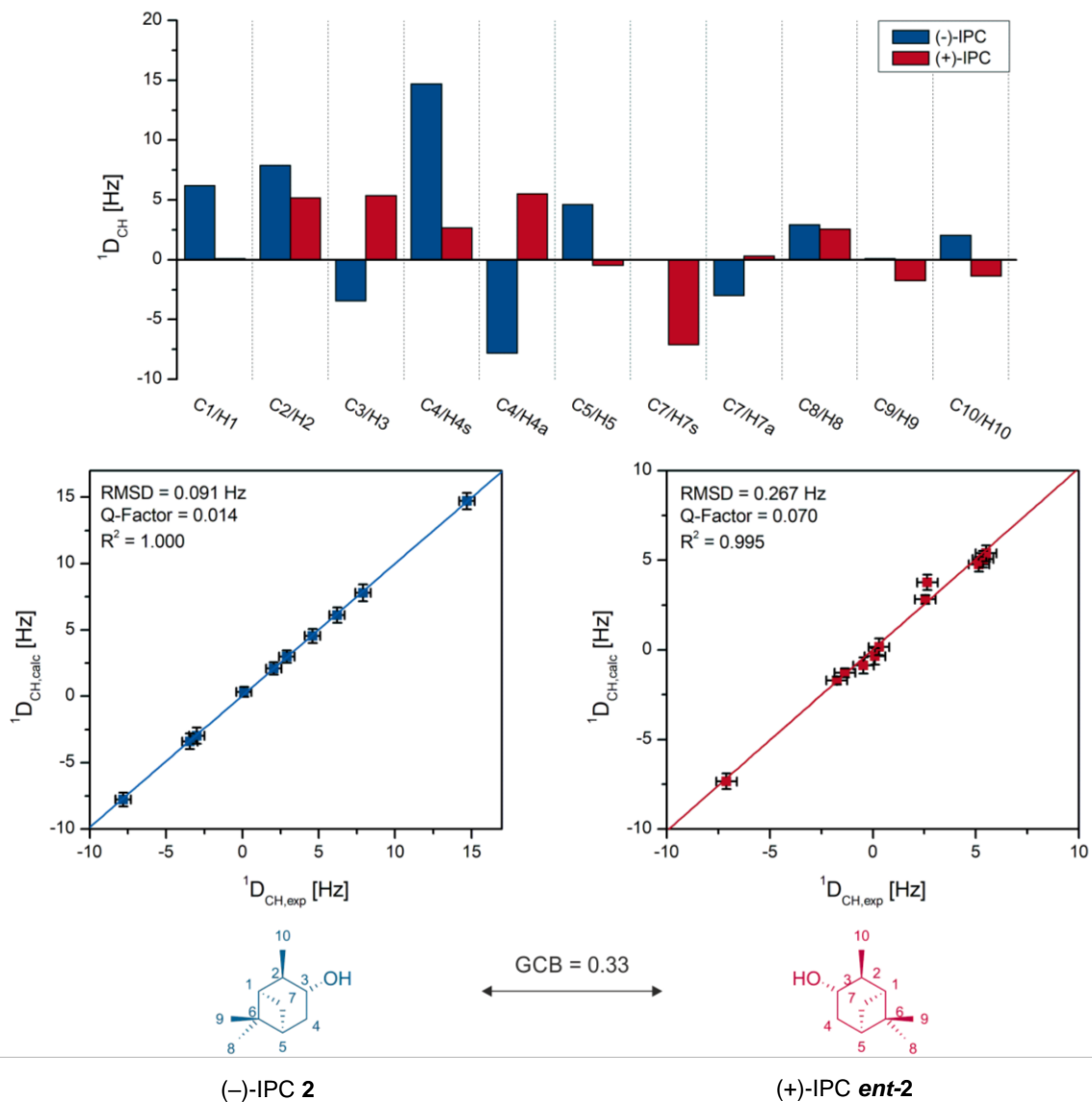
**Abbildung 4.16:** Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur (250 – 320 K) in einer LLC-Phase von PPA-L-PheBn **poly-67** (15.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ) und  $^2\text{H}$ -Spektrum (76 MHz) bei 260 K, 280 K und 300 K. Nicht ausgefüllte Symbole stehen dafür, dass auch isotope Anteile vorlagen. Graue Datenpunkte symbolisieren die aus den  $^2\text{H}$ -Spektren extrahierte Quadrupolaufspaltung ohne Vorzeichenkorrektur. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.17.

Das Orientierungsverhalten von PPA-L-PheBn **poly-67** wurde anhand der Enantiomere von IPC untersucht. Auffällig ist dabei zunächst, dass das Orientierungsmedium den Analyten vergleichsweise stark zu orientieren scheint, was zu einer deutlichen Signalverbreiterung führt (Abbildung 4.17).



**Abbildung 4.17:** Überlagerung der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von (-)-IPC (blau) und (+)-IPC (rot) in einer LLC-Phase von PPA-L-PheBn **poly-67** (16.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Das isotrope Spektrum (schwarz) wurde referenziert, die anderen Spektren sind für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.17.

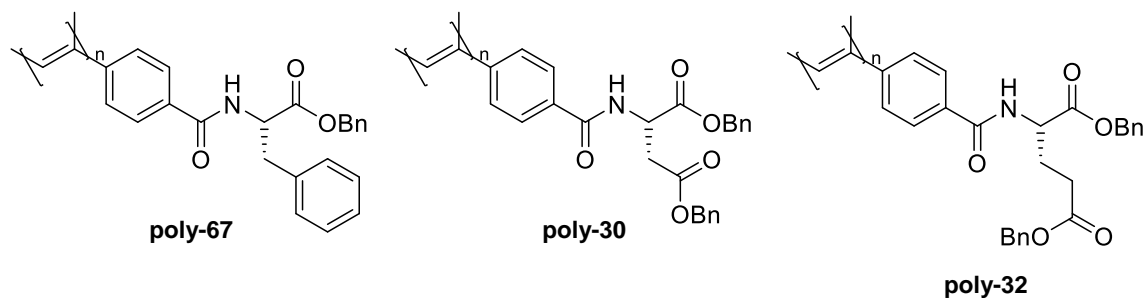
Dennoch konnten für beide Enantiomere für die entsprechenden Kernpaare die totalen Kopplungskonstanten extrahiert und mittels Gleichung 2.2 die residualen Restkopplungen berechnet werden. Lediglich die dipolare Restkopplung von Kernpaar C7/H7s in (-)-IPC konnte aufgrund von zu starker Asymmetrie des Signals nicht bestimmt werden. Somit konnten für (-)-IPC nur zehn der elf möglichen RDCs ermittelt werden. Die RDCs lagen für beide Enantiomere in einem Bereich von  $-7.80$  bis  $14.70$  Hz. Die Gegenüberstellung der ermittelten RDCs in Abbildung 4.18 zeigt bereits, dass sich die RDCs der beiden Enantiomere signifikant unterscheiden. So tritt beispielsweise für sechs der Kernpaare ein Vorzeichenwechsel auf. Diese Beobachtung wird durch den heterochiralen Tensorvergleich, der einen GCB von  $0.33 \pm 0.06$  ergibt, unterstützt. Damit besitzt das LLC-Medium PPA-L-PheBn **poly-67** eine ausgeprägte Fähigkeit zur Enantiomerendifferenzierung von IPC. Im Vergleich zum Decyl-substituierten Analogon PPA-L-PheDec **poly-33** ( $\text{GCB} = 0.76 \pm 0.03$ ) konnte sogar eine deutliche Verbesserung der Enantiomerendifferenzierung erzielt werden. Als nächstes wurden nun Mischphasen mit PPA-L-PheBn **poly-67** angesetzt, um den Einfluss des Benzylrestes auf die Mischbarkeit mit anderen Polyacetylenen zu untersuchen.



**Abbildung 4.18:** Experimentell bestimmte RDCs von IPC in einer LLC-Phase von PPA-L-PheBn **poly-67** (16.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.17.

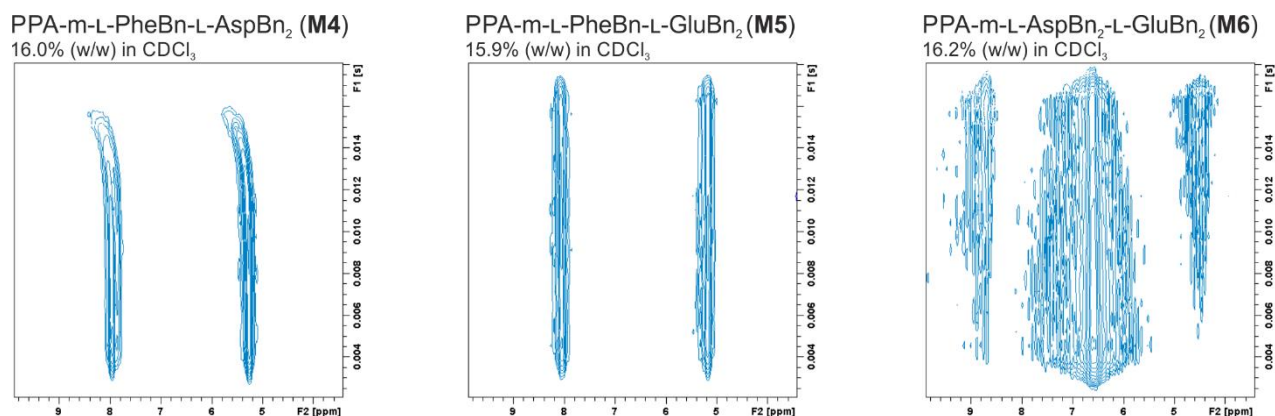
### 4.1.3.2 Mischphasen aus *aromatischen* Polyphenylacetylenen

Zunächst wurden Mischphasen mit den Polyacetylenen mit aromatischer Seitenkette und Löslichkeitsvermittler PPA-L-PheBn **poly-67**, PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** angesetzt (Abbildung 4.19). Nach der aufgestellten Hypothese sollte die Kombination dieser Polyacetylene homogene LLC-Phasen ergeben.



**Abbildung 4.19:** Strukturen von den in diesem Kapitel relevanten Polyacetylenen PPA-L-PheBn **poly-67**, PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32**.

Bereits optisch war zu erkennen, dass alle drei Mischphasen tatsächlich eine homogene Probe bilden. Auch das <sup>2</sup>H-Image (Abbildung 4.20) bestätigt, dass kein zweiphasiges Gemisch vorliegt, da die Quadrupolaufspaltung über die gesamte Probenlänge konstant ist.

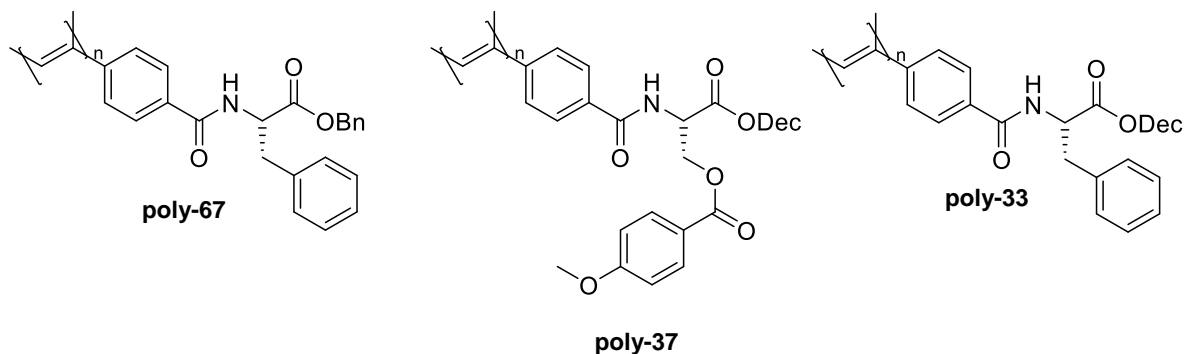


**Abbildung 4.20:** <sup>2</sup>H-Image (76 MHz, 300 K) der mLLC-Phasen (**M4**, **M5**, **M6**) von PPA-L-PheBn **poly-67**, PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32**. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.20 bis Tabelle 6.22.

Alle drei Systeme bestätigen folglich die Hypothese, dass Polyacetylene mit gleichartigem Löslichkeitsvermittler und Aminosäureseitenkette vollständig miteinander mischbar sind.

### 4.1.3.3 Mischphasen von PPA-L-PheBn mit *gemischten* Polyacetylenen

Als nächstes sollte auch die Kombination des *aromatischen* PPA-L-PheBn **poly-67** mit den beiden *gemischten* Polyacetylenen PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-PheDec **poly-33** betrachtet werden.

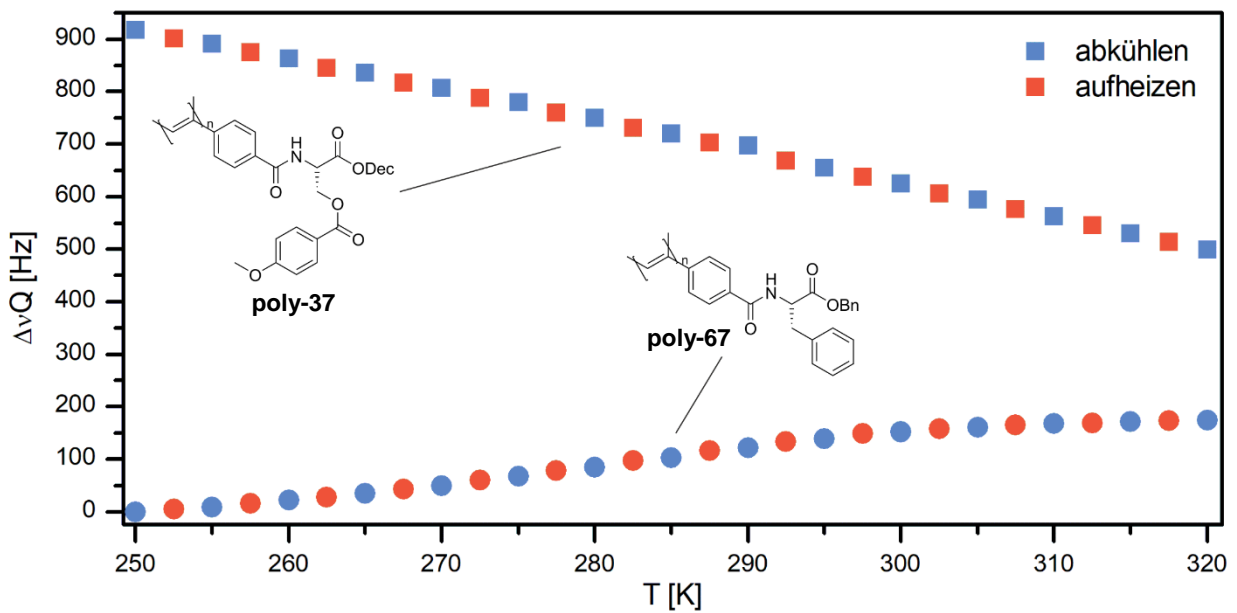


**Abbildung 4.21:** Strukturen von den in diesem Kapitel relevanten Polyacetylenen PPA-L-PheBn **poly-67** , PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-PheDec **poly-33**.

Tatsächlich wurde für beide Mischphasen ein biphasiges Gemisch erhalten, wobei sich PPA-L-PheBn jeweils in der unteren Phase befand. Diese Beobachtung stützt die in Kapitel 4.1.3 vorgestellte Hypothese, dass der aromatische bzw. aliphatische Charakter der Aminosäureseitenkette bzw. des Löslichkeitsvermittlers einen großen Einfluss auf die Mischbarkeit der Polyacetylene hat.

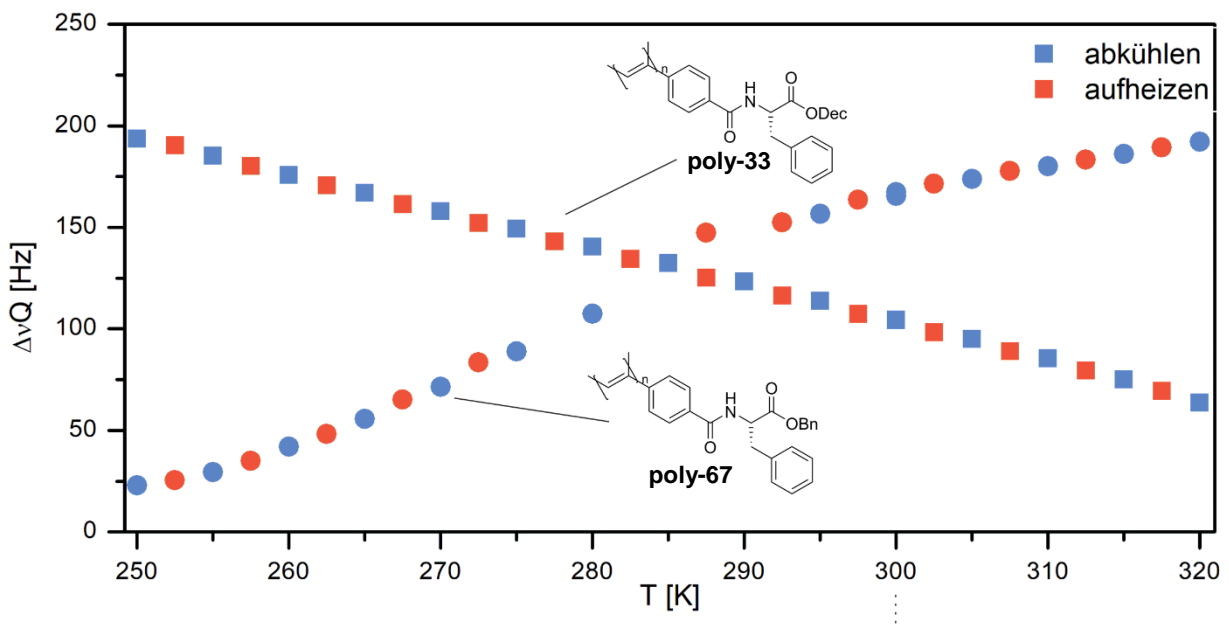
Um die Temperaturstabilität der Mischphasen sowie die Möglichkeit, zwischen anisotropen und isotropen Verhalten in einer Phase zu schalten, zu untersuchen, wurden <sup>2</sup>H-Spektren über einen Temperaturbereich von 250 K – 320 K aufgenommen (Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23). In der mLLC **M8** von PPA-L-PheBn **poly-67** und PPA-L-PheDec **poly-33** konnten aufgrund von Überlappungen mit dem <sup>2</sup>H-Signal von CDCl<sub>3</sub> in der PPA-L-PheDec-haltigen Phase für die PPA-L-PheBn-haltige Phase nicht alle Quadrupolaufspaltungen bestimmt werden. Dennoch ist ersichtlich, dass die Teilphasen beider mLLCs über den kompletten betrachteten Temperaturbereich vollständig anisotrop sind, obwohl knapp über der kritischen Konzentration von PPA-L-PheBn **poly-67** gearbeitet wurde. Deshalb wurde zunächst auf das Schalten zwischen isotropen und anisotropen Verhalten verzichtet und stattdessen IPC in den beiden anisotropen Phasen der beiden mLLCs vermessen. Die entsprechenden HSQC-CLIP-Slice-Spektren sind im Anhang (Kapitel II.4) zu finden.

M7



**Abbildung 4.22:** Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur (250 – 320 K) in einer mLLC-Phase (M7) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-PheBn **poly-67** (15.9% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.18.

M8



**Abbildung 4.23:** Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur (250 – 320 K) in einer mLLC-Phase (M8) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-PheBn **poly-67** (16.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Für PPA-L-PheBn **poly-67** konnten einzelne Quadrupolaufspaltungen aufgrund von Überlagerungen mit dem  $^2\text{H}$ -Signal in PPA-L-PheDec **poly-33** nicht bestimmt werden. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.19.

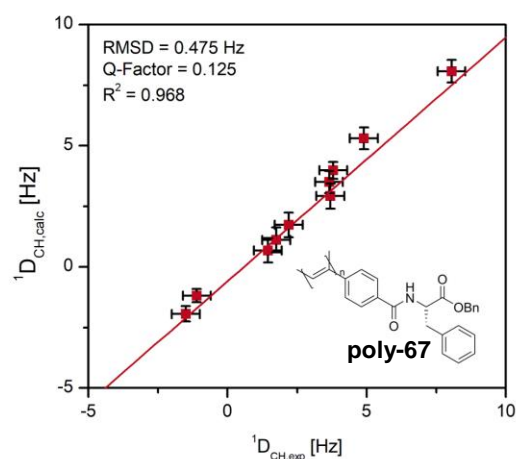
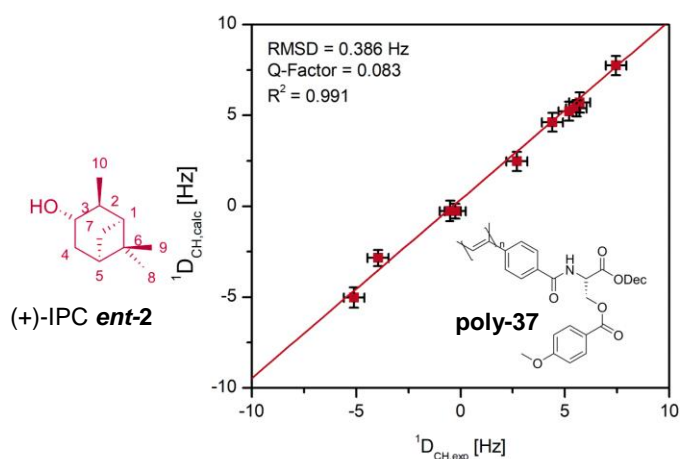
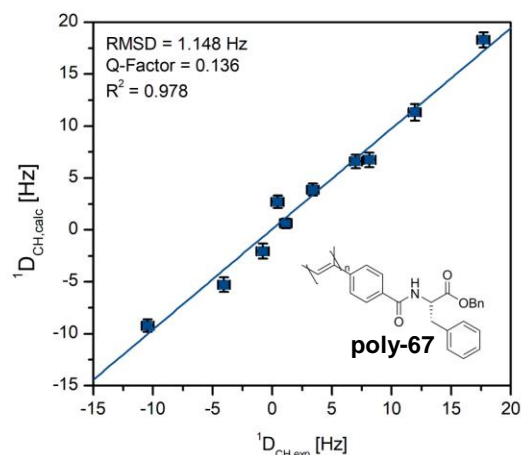
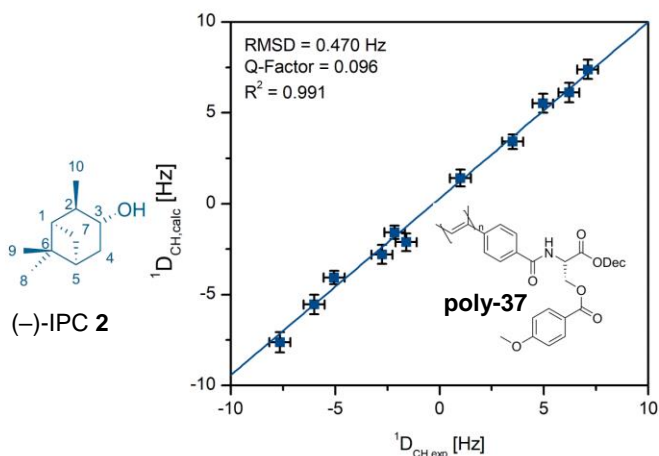
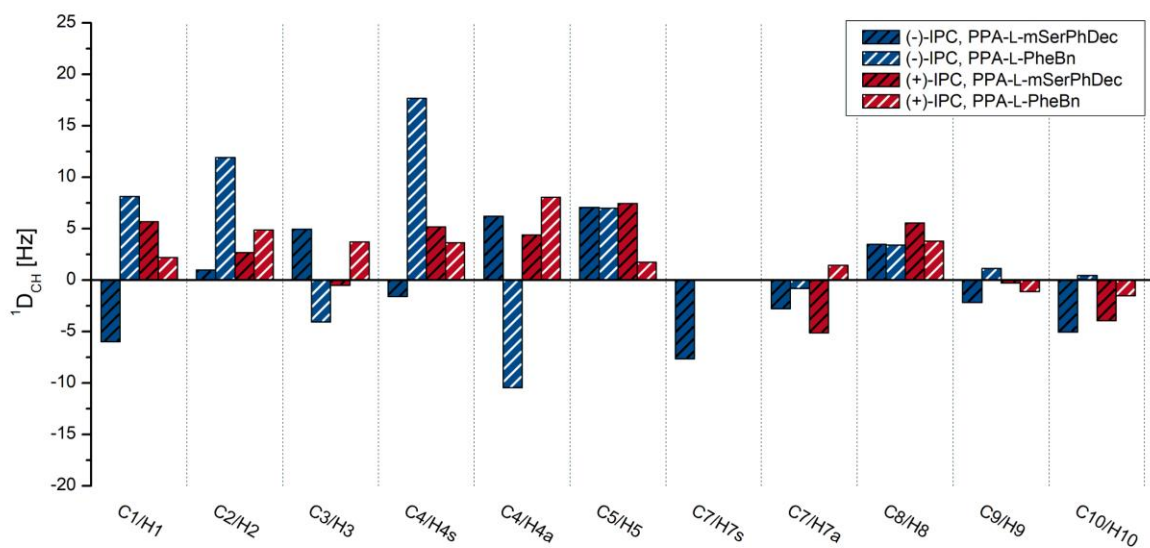
An dieser Stelle werden zunächst die Ergebnisse der RDC-Analyse in der mLLC **M7** aus PPA-L-PheBn **poly-67** und PPA-L-mSerPhDec **poly-37** vorgestellt. Bereits die Überlagerung der HSQC-CLIP-Slice-Spektren (s. Anhang, Kapitel II.4) zeigt, dass in der unteren PPA-L-PheBn-haltigen Phase eine starke Signalverbreiterung auftritt, was bereits in der Reinphase beobachtet wurde (s. Kapitel 4.1.3.1). Für eine bessere Spektrenqualität hätte an dieser Stelle auf einen anderen Analyten, der weniger stark orientiert wird, zurückgegriffen werden können. Da der Fokus an dieser Stelle aber vorrangig auf der Untersuchung des Einflusses der Aminosäureseitekette bzw. des Löslichkeitsvermittler auf die Mischbarkeit der Polyacetylene lag, wurde an dieser Stelle darauf verzichtet. Trotz der Signalverbreiterung konnten die totalen Kopplungen fast aller Kernpaare aus den beiden Spektren extrahiert werden. Lediglich die totale Kopplungskonstante des Kernpaars C7/H7s konnte nur für (-)-IPC in der PPA-L-mSerPhDec-haltigen Phase mit zufriedenstellender Genauigkeit bestimmt werden. In der PPA-L-mSerPhDec-haltigen Phase wurden RDCs im Bereich von bis zu  $|^1D_{CH}| = 7.65$  Hz erhalten, in der PPA-L-PheBn-haltigen Teilphase konnten für (-)-IPC sogar dipolare Kopplungen von bis zu  $|^1D_{CH}| = 17.70$  Hz extrahiert werden (Tabelle 4.3). Die Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und mittels *ConArch*<sup>+</sup> zurück gerechneten dipolaren Kopplungen (Abbildung 4.24) zeigt für die PPA-L-mSerPhDec-haltige Teilphase für (-)-IPC und (+)-IPC eine gute Übereinstimmung. In der PPA-L-PheBn-Phase macht sich die schlechtere Spektrenqualität, die die exakte Extraktion der totalen Kopplungen erschwerte, bemerkbar.

**Tabelle 4.3:** Ergebnisse der RDC-Analyse von IPC in einer mLLC von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-PheBn **poly-67**. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.18.

#	Teilphase	Analyt	wt <sup>[a]</sup> [%]	T [K]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	$^1D_{CH,min}$ [Hz]	$^1D_{CH,max}$ [Hz]
1	PPA-L-mSerPhDec	(-)-IPC	16.0	300	578.3	-7.65	6.20
	PPA-L-PheBn				142.1	-10.45	17.70
2	PPA-L-mSerPhDec	(+) -IPC	16.0	300	602.8	-5.10	7.45
	PPA-L-PheBn				145.9	-1.50	8.05

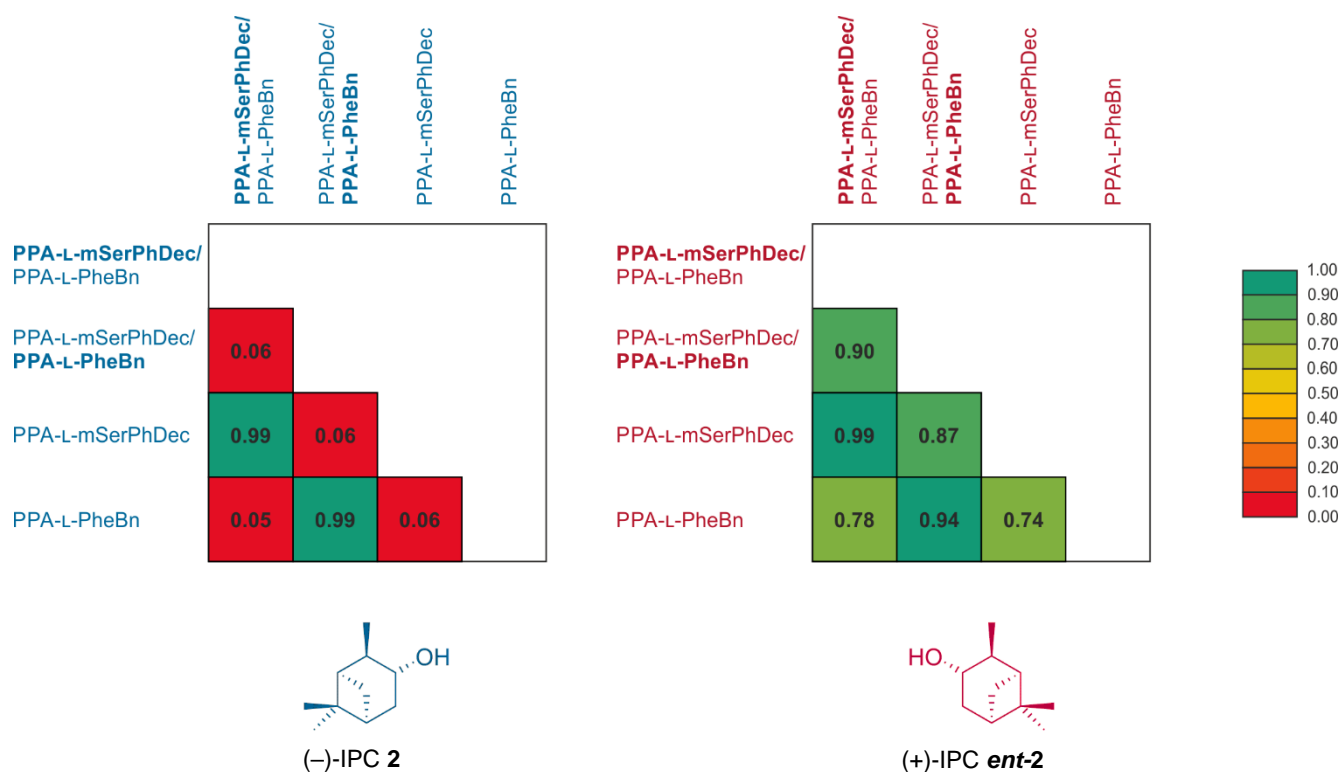
[a] Es wurde ein Massenverhältnis von 50:50 der beiden Polymere angestrebt.





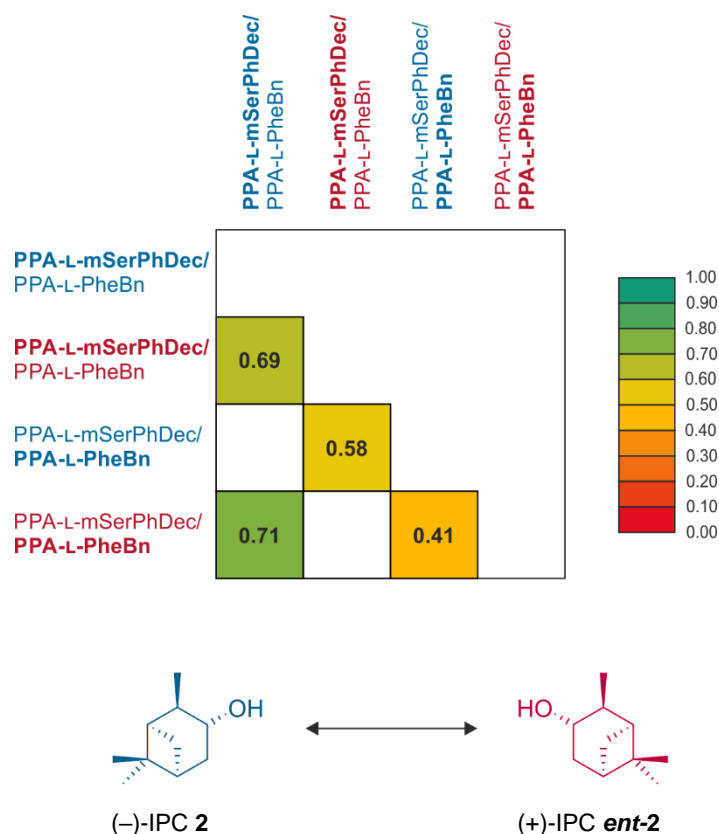
**Abbildung 4.24:** Experimentell bestimmte RDCs von IPC in einer mLLC-Phase (**M7**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-PheBn **poly-67** bei 300 K (blau schraffiert: (-)-IPC **2**, 16.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ; rot schraffiert: (+)-IPC **ent-2**, 16.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch\** berechneten RDCs in den beiden Phasen für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.18.

Beim Vergleich der RDCs für (-)-IPC aus den beiden Teilphasen fällt auf, dass diese sich stark unterscheiden. So tritt bei sechs Kernpaaren ein Vorzeichenwechsel auf. Die RDCs von (+)-IPC hingegen ähneln sich recht stark. Dieser Eindruck wird durch den homochiralen Vergleich der Alignmenttensoren für die beiden Enantiomere bestätigt (Abbildung 4.25). Der GCB von  $0.06 \pm 0.04$  macht deutlich, dass die Alignment-Tensoren von (-)-IPC in den beiden Teilphasen fast orthogonal zueinander stehen und damit komplementäre Informationen bieten. Dieses Verhalten spiegelt den Vergleich der Reinphasen wider. Im Gegensatz dazu wird für (+)-IPC nur ein GCB von  $0.90 \pm 0.02$  erhalten, die Tensoren sind also recht ähnlich orientiert ist. Auffallend ist, dass (+)-IPC in der PPA-L-PheBn-haltigen Teilphase nicht genauso orientiert ist, wie in der Reinphase (GCB =  $0.94 \pm 0.02$ ). Dies könnte auf eine partielle Mischbarkeit von PPA-L-mSerPhDec in der PPA-L-PheBn-haltigen Phase wie es auch schon von WOLF<sup>[138]</sup> beobachtet wurde, hindeuten. Diese Vermutung wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht überprüft.



**Abbildung 4.25:** GCB-Matrix des homochiralen Vergleichs der Enantiomere von IPC in der oberen und unteren Teilphase einer mLLC (M7) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec poly-37 und PPA-L-PheBn poly-67 (16.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) sowie den Homopolymeren PPA-L-mSerPhDec poly-37 und PPA-L-PheBn poly-67. Die Teilphase mit deren Alignment-Tensor der GCB bestimmt wurde, ist fett markiert. Genaue Probezusammensetzung in Tabelle 6.18.

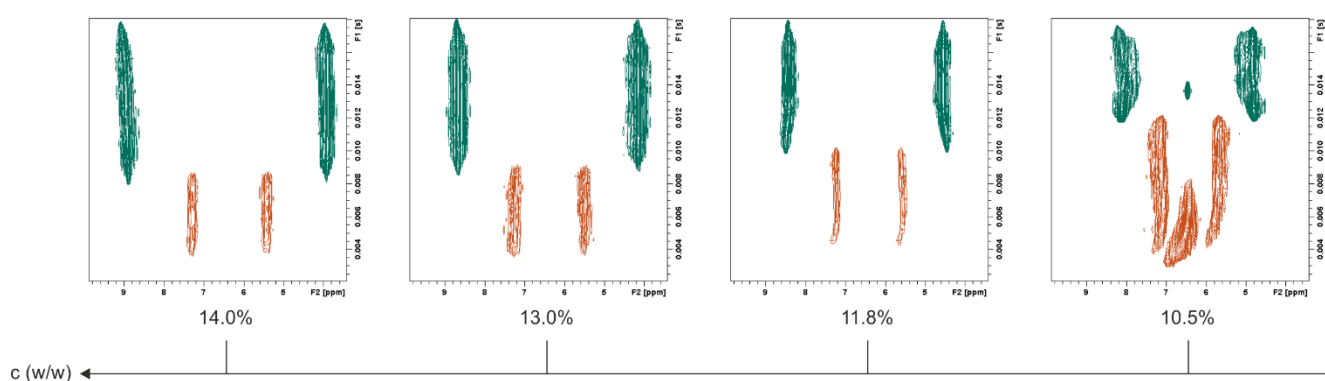
Die Fähigkeit der Mischphase, zwischen den beiden Enantiomeren zu differenzieren, wurde anhand des heterochiralen Vergleichs überprüft (Abbildung 4.26). Dabei wird ersichtlich, dass die Teilphasen bereits für sich eine zufriedenstellende Enantiomerendifferenzierung aufweisen (GCB =  $0.69 \pm 0.04$  bzw.  $0.41 \pm 0.05$ ). Werden beide Teilphasen miteinander kombiniert, wird zusätzlich ein GCB von  $0.71 \pm 0.04$  bzw.  $0.58 \pm 0.05$  erhalten. Durch diese Mischphasen können also aus nur zwei Proben insgesamt vier Tensoren erhalten werden, die sich signifikant voneinander unterscheiden.



**Abbildung 4.26:** GCB-Matrix des heterochiralen Vergleichs der Enantiomere von IPC in der oberen und unteren Teilphase einer mLLC (M7) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-PheBn **poly-67** (16.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Die Teilphase mit deren Alignment-Tensor der GCB bestimmt wurde, ist fett markiert. Blaue Schrift steht für den Tensor aus einer (-)-IPC-haltigen Probe, rote Schrift symbolisiert, dass der Tensor aus einer (+)-IPC-haltigen Phase gewonnen wurde. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.18.

Könnte diese Mischphase zusätzlich auch noch zwischen isotropen und anisotropen Verhalten geschaltet werden, könnten, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, zusätzlich auch die zur Berechnung der RDCs benötigten skalaren Kopplungen aus der gleichen Probe bestimmt werden. Dazu wurde eine analytfreie Mischphase in  $\text{CDCl}_3$  angesetzt und die Konzentration schrittweise verringert. Durch das Messen von  $^2\text{H}$ -Image-Spektren wurde überprüft, ob die Mischphase noch vollständig anisotrop vorliegt oder sich ein isotroper Bereich ausbildet (Abbildung 4.27). Obwohl die kritische Konzentration von PPA-L-PheBn **poly-67** eigentlich zu 14.5% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  bestimmt wurde, lagen

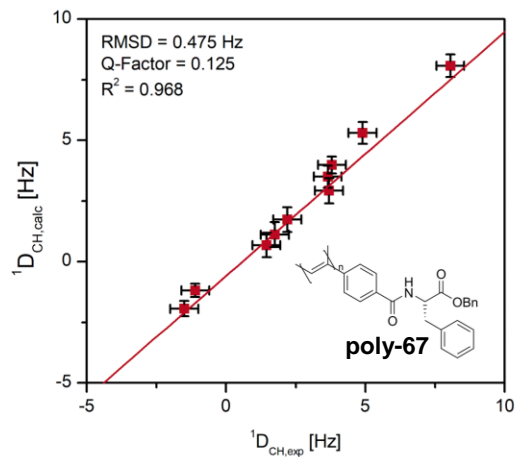
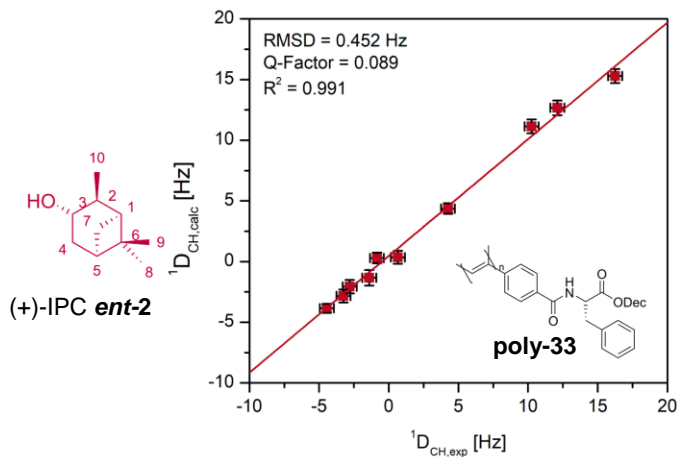
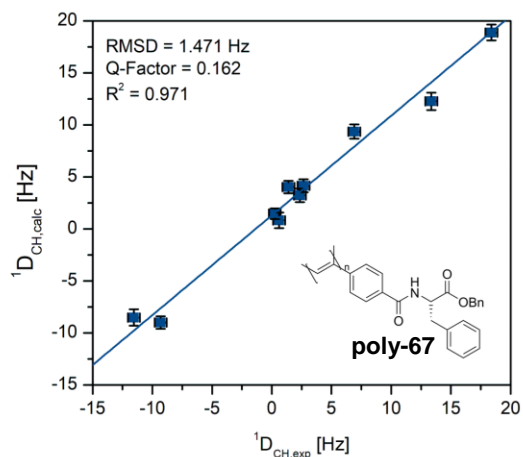
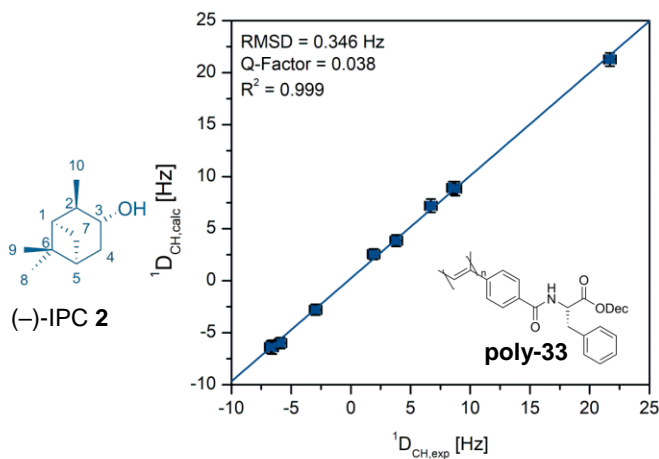
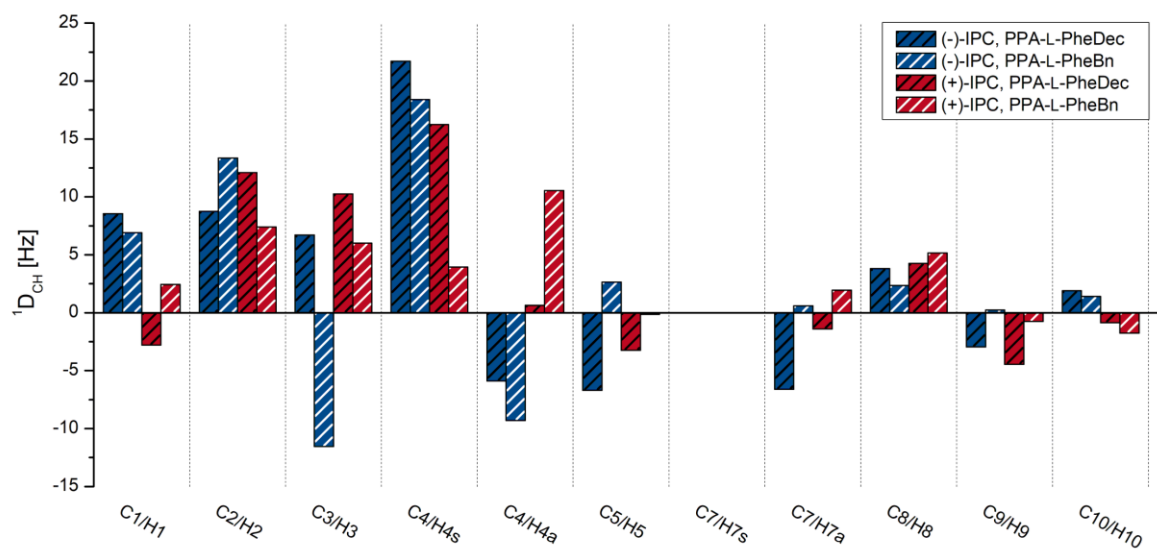
beide Phasen auch bei einer Konzentration von 11.8% (w/w) noch vollständig anisotrop vor. PPA-L-PheBn **poly-67** scheint durch die Mischphase stabilisiert zu werden. Erst bei einer Konzentration von 10.5% (w/w) bildete sich in der unteren Phase ein isotroper Bereich aus, dennoch lagen weiterhin anisotrope Anteile vor. Da nur noch knapp über der kritischen Konzentration von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** gearbeitet wurde, bildete sich auch in der oberen Phase langsam ein isotroper Anteil aus. Durch weitere Reduktion der Polymerkonzentration hätte vermutlich ein Zustand erreicht werden können, bei dem eine Phase vollständig isotrop ist und durch Absenken der Temperatur anisotrop geschaltet werden kann. Da aber zu erwarten war, dass zumindest in der oberen PPA-L-mSerPhDec-haltigen Phase keine RDCs mehr in zufriedenstellender Größe erhalten werden würden, wurde darauf verzichtet.



**Abbildung 4.27:** <sup>2</sup>H-Image (76 MHz, 320 K) einer mLLC (**M7**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** (obere Phase) und PPA-L-PheBn **poly-67** (untere Phase) bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.18.

Auch wenn kein Zustand erreicht werden konnte, bei dem zwischen isotropen und anisotropen Verhalten der Phase geschaltet werden konnte, konnten dennoch aus nur einer Probe zwei – teils fast orthogonale – Alignment-Tensoren gewonnen werden. Gleichzeitig konnte mit dieser Mischphase die Hypothese zur Mischbarkeit von Polyacetylenen bisher bestätigt werden. Während PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-mSerPhDec **poly-37** vollständig mischbar waren, trat mit PPA-L-PheBn **poly-67** eine Entmischung auf. Einziger Unterschied zwischen den beiden Alignmentmedien ist der Löslichkeitsvermittler im Esterteil.

Auch für die mLLC **M8** aus PPA-L-PheBn **poly-67** und PPA-L-PheDec **poly-33** konnte insbesondere in der PPA-L-PheBn-haltigen Phase eine deutliche Signalverbreiterung beobachtet werden, was mit einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis einherging und die Extraktion der totalen Kopplungen deutlich erschwerte. Bis auf die Kopplung des Kernpaars C7/H7s konnten dennoch alle Kopplungen extrahiert werden und RDCs bestimmt werden (Abbildung 4.28).



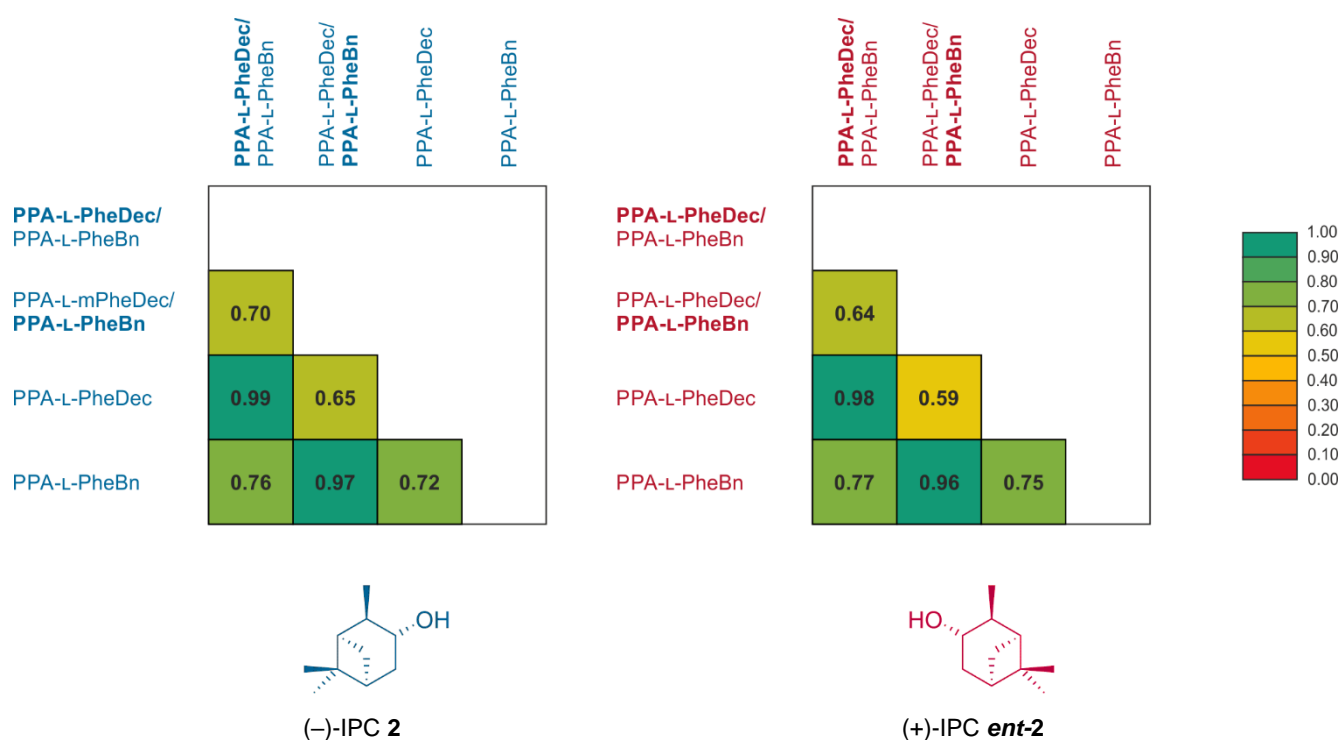
**Abbildung 4.28:** Experimentell bestimmte RDCs von IPC in einer mLLC-Phase (**M8**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-PheBn **poly-67** bei 300 K (blau schraffiert: (-)-IPC **2**, 17.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ; rot schraffiert: (+)-IPC **ent-2**, 17.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch\** berechneten RDCs in den beiden Phasen für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.19.

Für die PPA-L-PheDec-haltige Phase wurde eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen und zurück gerechneten RDCs erhalten. Die dipolaren Kopplungen lagen in einem Bereich von  $-6.70$  bis  $21.70$  Hz (Tabelle 4.4). In der PPA-L-PheBn-haltigen Phase machte sich erneut die Spektrenqualität in der schlechteren Korrelation der experimentellen und theoretischen RDCs bemerkbar.

**Tabelle 4.4:** Ergebnisse der RDC-Analyse von IPC in einer mLLC (**M8**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-PheBn **poly-67**. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.19.

#	Teilphase	Analyt	wt <sup>[a]</sup> [%]	T [K]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	$^1D_{CH,min}$ [Hz]	$^1D_{CH,max}$ [Hz]
1	PPA-L-PheDec	(-)-IPC	17.0	300	111.3	-6.70	21.70
	PPA-L-PheBn				161.6	-10.75	18.55
2	PPA-L-PheDec	(+) -IPC	17.0	300	113.5	-4.45	16.25
	PPA-L-PheBn				147.7	-1.75	10.55

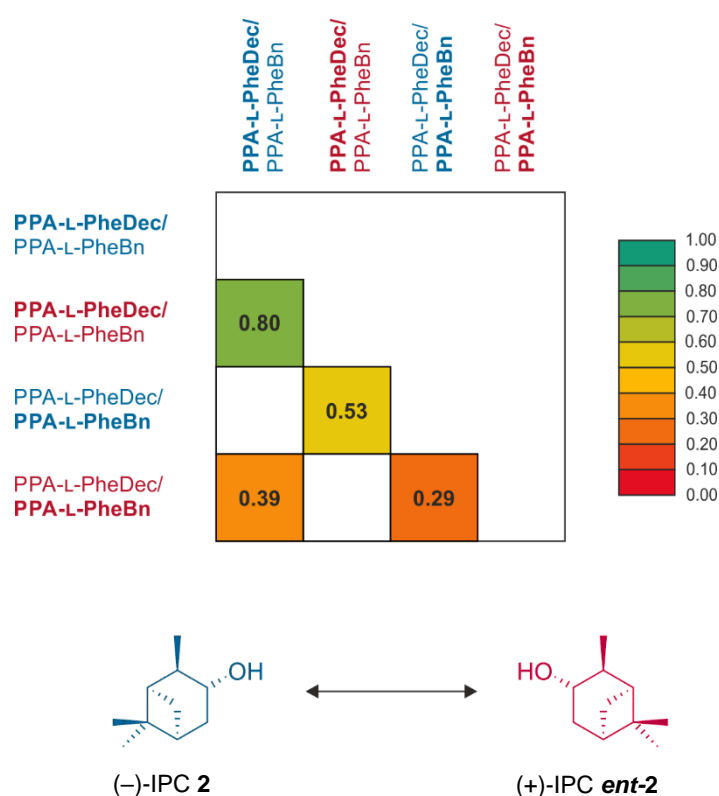
[a] Es wurde ein Massenverhältnis von 50:50 der beiden Polymere angestrebt.



**Abbildung 4.29:** GCB-Matrix des homochiralen Vergleichs der Enantiomere von IPC in der oberen und unteren Teilphase einer mLLC (**M8**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-PheBn **poly-67** (17.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) sowie den Homopolymeren PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-PheBn **poly-67**. Die Teilphase mit deren Alignment-Tensor der GCB bestimmt wurde, ist fett markiert. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.19.

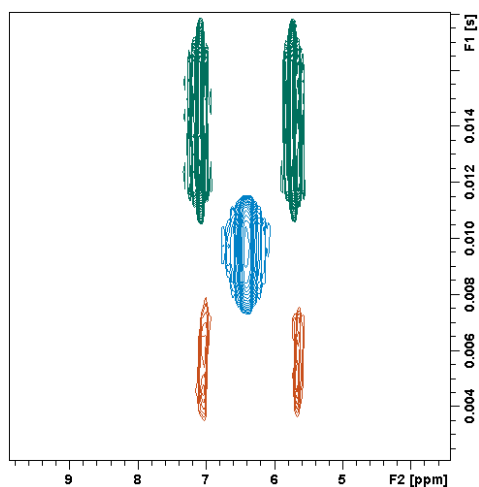
Der homochirale Vergleich der Alignment-Tensoren aus der oberen und unteren Phase (Abbildung 4.29) zeigt, dass Unterschiede in der Orientierung des Analyten bestehen, diese allerdings für beide Enantiomere weniger stark ausgeprägt sind als für andere in dieser Arbeit beschriebene Systeme. Für (-)-IPC wurde ein GCB von  $0.70 \pm 0.04$  erhalten, für (+)-IPC ein GCB von  $0.64 \pm 0.05$ .

Beide Phasen für sich weisen mit einem GCB von  $0.80 \pm 0.03$  für PPA-L-PheDec **poly-33** und  $0.29 \pm 0.06$  für PPA-L-PheBn bereits eine gute Enantiomerendifferenzierung auf. Durch die Kombination der beiden Polyacetylene in einer Mischphase, können zusätzlich zwei weitere Tensorenvergleiche mit einem GCB von  $0.39 \pm 0.05$  bzw.  $0.53 \pm 0.05$  herangezogen werden (Abbildung 4.30).



**Abbildung 4.30:** GCB-Matrix des heterochiralen Vergleichs der Enantiomere von IPC in der oberen und unteren Teilphase einer mLLC (**M8**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-PheBn **poly-67** (17.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Die Teilphase mit deren Alignment-Tensor der GCB bestimmt wurde, ist fett markiert. Blaue Schrift steht für den Tensor aus einer (-)-IPC-haltigen Probe, rote Schrift symbolisiert, dass der Tensor aus einer (+)-IPC-haltigen Phase gewonnen wurde. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.19.

Anschließend wurden Versuche unternommen, auch diese Mischphase zwischen isotropen und anisotropen Zustand schalten zu können.



**Abbildung 4.31:**  $^2\text{H}$ -Image (76 MHz, 300 K) einer mLLC (**M8**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** (obere Phase) und PPA-L-PheBn **poly-67** (untere Phase) (15.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.19.

Tatsächlich konnte bei einer Konzentration von 15.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  für eine (-)-IPC-haltige Probe ein Zustand erreicht werden, bei dem die obere und untere Phase vollständig anisotrop waren und sich zusätzlich eine isotrope Phase ausbildete (Abbildung 4.31). Die aus der mittleren Phase gewonnenen skalaren Kopplungen konnten zwar verwendet werden, um RDCs für die PPA-L-PheDec-haltige Phase zu bestimmen, die Spektrenqualität in der unteren Phase war allerdings erneut so schlecht, dass keine Extraktion von dipolaren Kopplungen mit zufriedenstellender Genauigkeit möglich war. Dennoch konnte mit diesem System ein weiteres Beispiel von nicht-mischbaren Polyacetylenen gefunden werden, was potentiell für die Bestimmung von zwei Datensätzen an RDCs sowie den skalaren Kopplungen geeignet ist, wenn auch die Orientierung von IPC in der PPA-L-PheBn-haltigen Phase zu stark ist, um eine ausreichende Spektrenqualität zu erreichen. Zudem konnte in diesem System die Entmischung der Polyacetylene eindeutig auf den Löslichkeitsvermittler zurückgeführt und damit die aufgestellte Hypothese bestätigt werden.

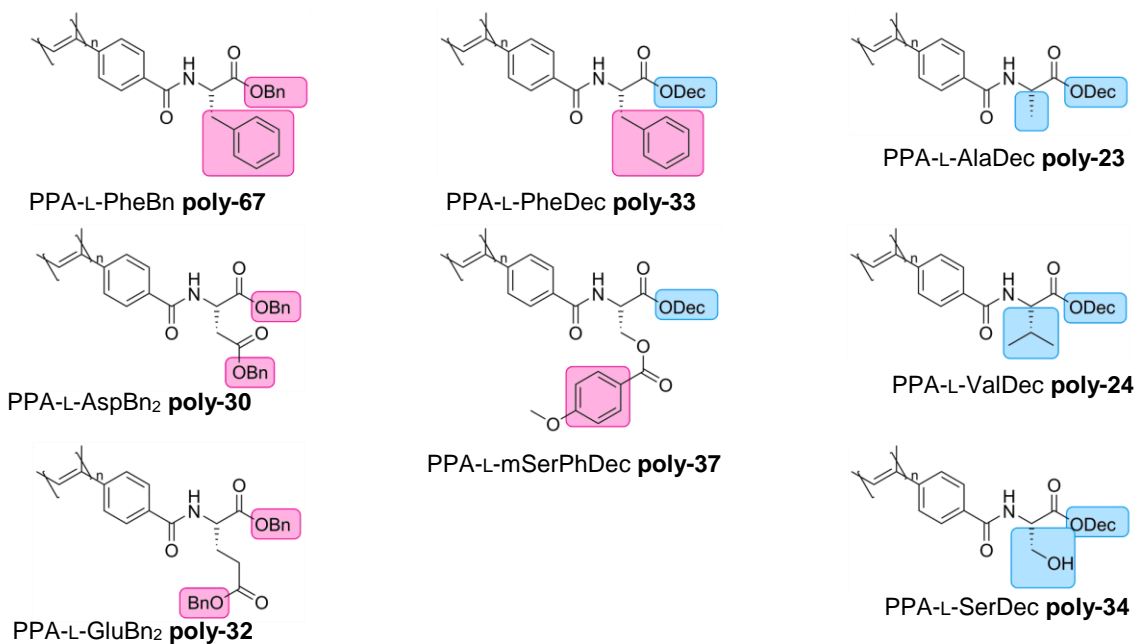


---

#### 4.1.3.4 Diskussion der Hypothese zur Mischbarkeit von Polyacetylenen

Zusammenfassend sind in Abbildung 4.32 die Erkenntnisse bezüglich der Mischbarkeit der in den vorangegangenen Kapiteln betrachteten Systemen dargestellt. Durch den Wechsel von einem Decyl-Rest im Falle von PPA-L-PheDec **poly-33** auf einen Benzylrest in PPA-L-PheBn **poly-67** konnte der Einfluss des Löslichkeitsvermittlers auf die Mischbarkeit der Polyacetylene untersucht werden. In allen betrachteten Fällen ging der Wechsel des Löslichkeitsvermittlers mit einer Änderung der Mischungsverhaltens einher. Während PPA-L-mSerPhDec **poly-37** vollständig mischbar mit PPA-L-PheDec (**M1**) war, trat mit PPA-L-PheBn (**M7**) Entmischung auf. Auf der anderen Seite bildet PPA-L-PheBn homogene Phasen mit PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (**M4**) und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** (**M5**), bei Kombination von PPA-L-PheDec mit PPA-L-AspBn<sub>2</sub> (**M3**) hingegen wird erwartungsgemäß ein zweiphasiges System erhalten. Besonders deutlich wird der Einfluss des Löslichkeitsvermittlers auf das Mischungsverhalten der Polyacetylene bei der Kombination von PPA-L-PheDec mit PPA-L-PheBn (**M8**). Da hier der einzige Unterschied im Löslichkeitsvermittler besteht, kann die Entmischung der Polyacetylene nur auf diesen zurückgeführt werden. In allen betrachteten Fällen konnte die Hypothese bestätigt werden, dass die Kombination eines Polyacetylen mit aromatischem Löslichkeitsvermittler und einem Polyacetylen mit aliphatisch substituiertem Ester für eine Entmischung sorgt, während ähnlich aufgebaute Polyacetylene eine homogene Phase bilden.

← aromatisch → aliphatisch



		aromatisch			gemischt		aliphatisch	
		PPA-L-PheBn	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>	PPA-L-GluBn <sub>2</sub>	PPA-L-PheDec	PPA-L-mSerPhDec	PPA-L-AlaDec	PPA-L-ValDec
aromatisch	PPA-L-PheBn							
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>	M4						
	PPA-L-GluBn <sub>2</sub>	M5	M6					
gemischt	PPA-L-PheDec	M8	M3					
	PPA-L-mSerPhDec	M7	M2		M1			
aliphatisch	PPA-L-AlaDec							
	PPA-L-ValDec							
	PPA-L-SerDec							

entmischt

mischbar

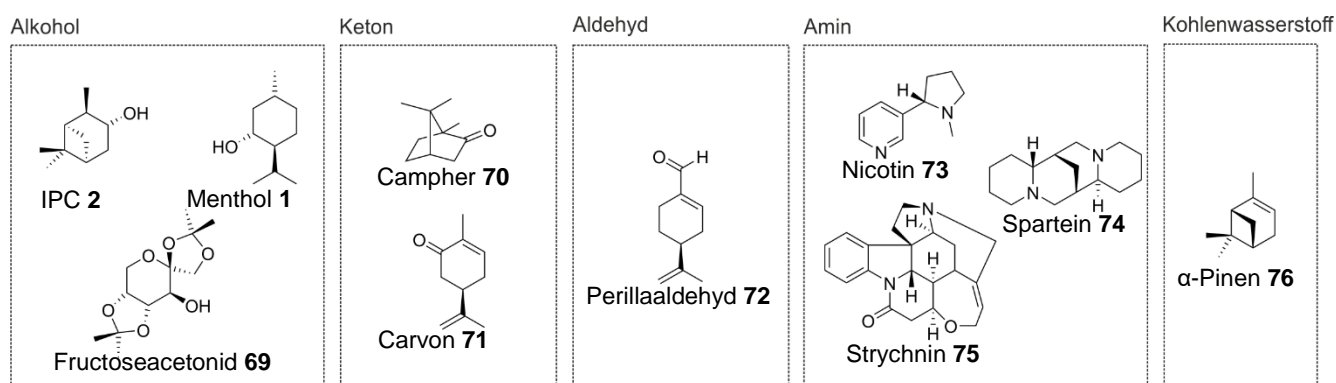
X

nicht untersucht

**Abbildung 4.32:** Übersicht über die Mischbarkeit der betrachteten Systeme. Aromatische Löslichkeitsvermittler/Aminosäureseitenketten sind rosa markiert, aliphatische blau. In der Matrix signalisieren grüne Kästen die Bildung eines Zwei-Phasen-Systems, während orangene Kästen für eine homogene Phase stehen. Blassere Kästen symbolisieren Mischphasen, die bereits durch WOLF<sup>[138]</sup> untersucht wurden.

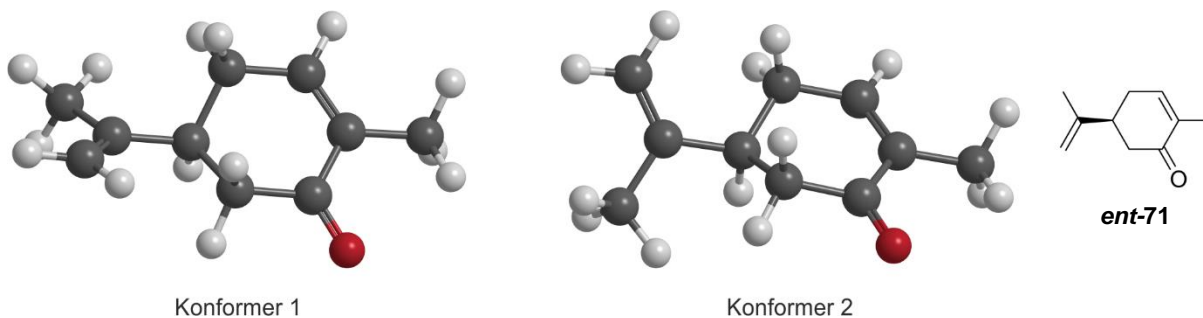
#### 4.1.4 Analytenkompatibilität anhand von PPA-m-L-PheDec-L-AspBn<sub>2</sub>

Als vielversprechend stellte sich die Mischphase **M3** aus PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** heraus, da durch geringe Temperaturänderung sowohl zwei anisotrope RDC-Datensätze als auch skalare Kopplungen extrahiert werden konnten. Die beiden Enantiomere von IPC wurden sehr unterschiedlich in den beiden Phasen orientiert ((-)-IPC: GCB = 0.51; (+)-IPC: GCB = 0.03). Es sollte nun überprüft werden, ob dieses Verhalten auch auf andere Analyten übertragen werden kann. Dazu wurden neben IPC neun weitere Analyten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, Größen und konformationeller Flexibilität ausgewählt (Abbildung 4.33). Der Fokus lag hierbei nicht auf der Unterscheidung von Enantiomeren, sondern der Generierung von *multi-alignment datasets*, weshalb immer nur ein Enantiomer des entsprechenden Analyten in der Mischphase vermessen wurde und der homochirale Tensorvergleich betrachtet wurde.



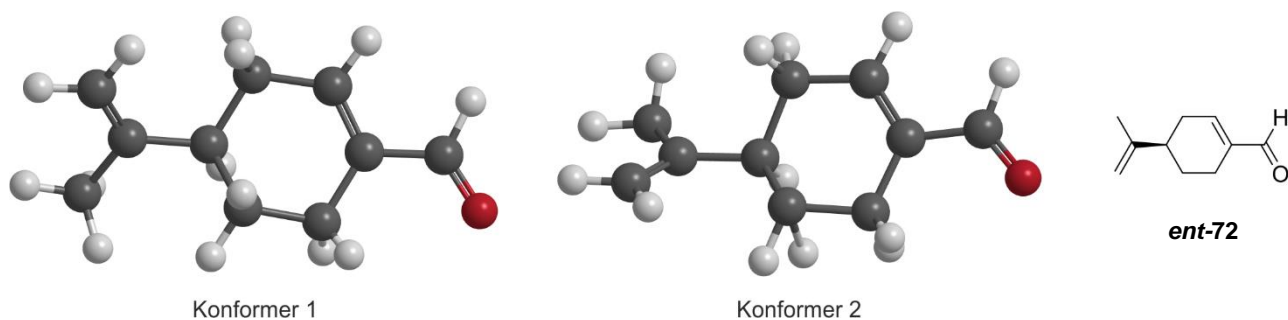
**Abbildung 4.33:** Ausgewählte Analyten für die Breitbandstudie in mLLC-Phasen (**M3**) von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30**.

Neben IPC wurden Menthol **1** sowie das zweifach Isopropyliden-geschützte D-Fructosederivat **69** als weitere Vertreter der Alkohole ausgewählt. Außerdem wurden auch zwei Analyten – Campher und Carvon – mit Ketogruppe untersucht. Bei Campher **70** handelt es sich um einen cyclischen, verbrückten Analyten, weshalb die Konformation als starr angesehen werden kann. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei Carvon **71** nicht um einen verbrückten Cyclus, wodurch die Anzahl der Freiheitsgrade des Moleküls erhöht wird. Zusätzlich ist der *iso*-Propenylrest drehbar. Bei der RDC-Analyse wurde deshalb nicht mehr von einem starren Molekülgerüst ausgegangen, was durch einen einzigen Strukturvorschlag beschrieben werden kann, sondern es wurden zwei mittels DFT-Rechnungen ermittelte Konformere betrachtet. Die Konformere unterscheiden sich vorrangig in der Stellung des *iso*-Propenylrestes zum Sechsering (Abbildung 4.34).



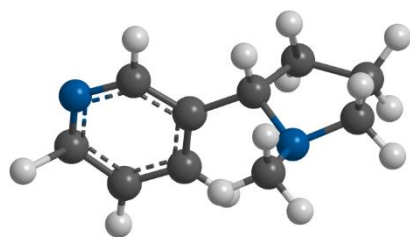
**Abbildung 4.34:** Dreidimensionale Struktur der beiden mittels DFT berechneten Konformere von (+)-Carvon **ent-71**, die für die RDC-Analyse berücksichtigt wurden.

Die Konformere wurden in der RDC-Analyse mit einem gemeinsamen Tensor beschrieben (MCST, *multi-conformer-single-tensor*). Dazu wurde für Konformer-Ensembles verschiedener Zusammensetzungen die Korrelation zwischen experimentellen und theoretischen RDCs berechnet und anhand des Q-Faktors das *best-fit* Konformer-Ensemble bestimmt. Dieses optimierte Konformer-Ensemble wurde dann für alle weiteren Analysen verwendet. Als Analyt mit Aldehydfunktionalität wurde Perillaaldehyd untersucht. Wie auch Carvon besitzt Perillaaldehyd einen *iso*-Propenylrest, dessen Position relativ zum Sechsering nicht festgelegt ist. Zusätzlich ist auch die Aldehydgruppe frei drehbar, sodass sich mittels DFT-Rechnungen insgesamt vier energetisch relevante Konformere ergeben. Analog der Arbeit von KRUPP<sup>[133]</sup>, bei dem sich zeigte, dass ein erhöhter Anteil an cisoidalem Konformer bei der RDC-Analyse zu einer schlechteren Korrelation führt, wurden jedoch nur die in Abbildung 4.35 gezeigten transoidalen Konformere 1 und 2 berücksichtigt.

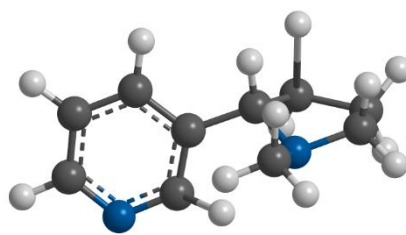


**Abbildung 4.35:** Dreidimensionale Struktur der beiden mittels DFT berechneten Konformere von (+)-Perillaaldehyd **ent-72**, die für die RDC-Analyse berücksichtigt wurden.

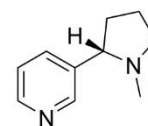
Außerdem wurden drei Amine betrachtet: Nicotin, Spartein und Strychnin. Bei Nicotin **73** handelt es sich um ein tertiäres Amin, was zusätzlich noch einen Pyridylrest trägt. Die Bindung zwischen Pyridin- und Pyrrolidineinheit ist drehbar, wodurch für die RDC-Analyse die zwei in Abbildung 4.36 gezeigten Konformere berücksichtigt wurden.



Konformer 1



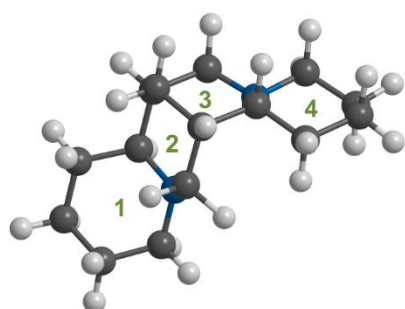
Konformer 2



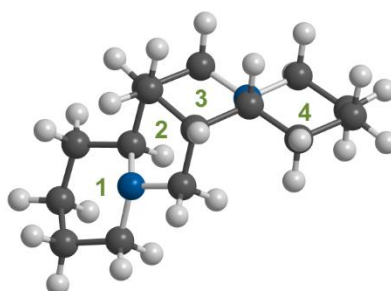
73

**Abbildung 4.36:** Dreidimensionale Struktur der beiden mittels DFT berechneten Konformere von (-)-Nicotin **73**, die für die RDC-Analyse berücksichtigt wurden.

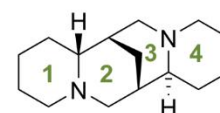
Bei Spartein **74** handelt es sich um ein Alkaloid mit zwei tertiären Aminen. Für die RDC-Analyse wurden zwei energetisch relevante Konformere identifiziert (Abbildung 4.37). Diese unterscheiden sich in der Konformation des zweiten Sechsrings. Während in Konformer 1 alle vier Sechsringe eine Sesselkonformation einnehmen, liegt der zweite Sechsring in Konformer 2 in der Bootkonformation vor. Dadurch stehen in Konformer 2 die zwei Stickstoffe *trans* zueinander, während sie in Konformer 1 in der *cis*-Konformation vorliegen. Freies Spartein liegt üblicherweise vorwiegend als Konformer 2 vor und nimmt hingegen als Ligand in Chelatkomplexen mit Metallen die *cis*-Konformation ein.<sup>[143]</sup>



Konformer 1



Konformer 2



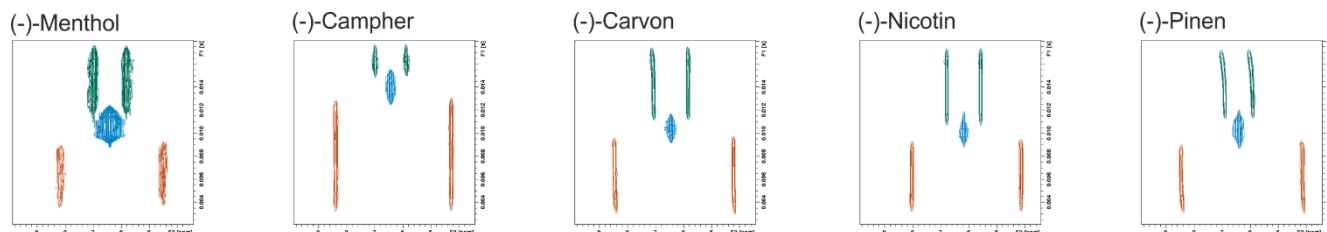
74

**Abbildung 4.37:** Dreidimensionale Struktur der beiden mittels DFT berechneten Konformere von (-)-Sparteine **74**, die für die RDC-Analyse berücksichtigt wurden.

Strychnin zeichnet sich vor allem durch sein im Vergleich zu den bisher betrachteten Analyten komplexen Molekülaufbau aus. Neben einem tertiären Amin enthält die Struktur zusätzlich ein Lactam und einen Ether. Durch die teilweise verbrückten Cyclen ist Strychnin als starres Molekül anzusehen, wodurch keine Konformeranalyse durchgeführt wurde. Als letzter Analyt wurde  $\alpha$ -Pinen betrachtet. Dabei handelt es sich um ein verbrücktes Cycloalken, was keine weiteren funktionellen Gruppen besitzt.

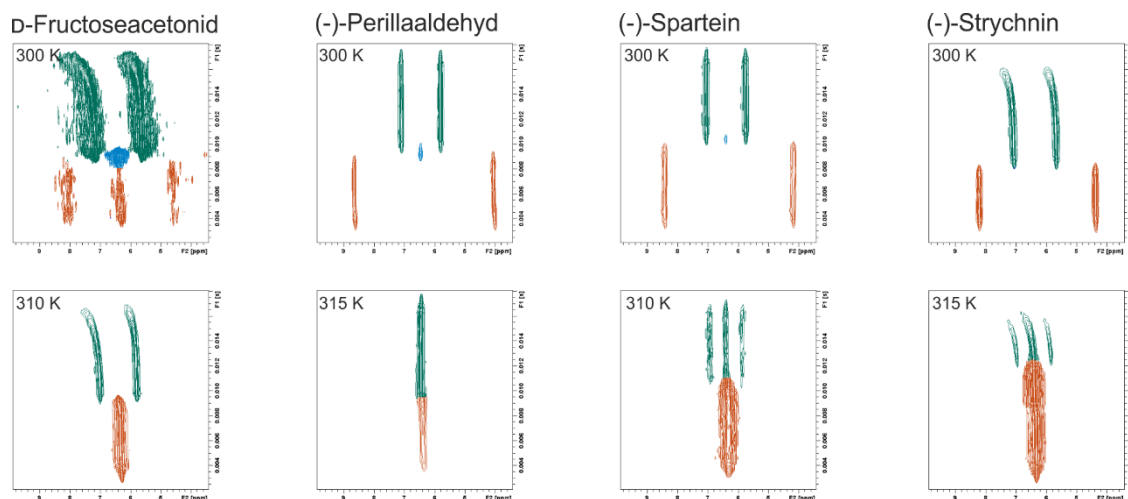
Mit diesen zehn Analyten wurden mLLCs mit **M3** angesetzt und mittels  $^2\text{H}$ -Image überprüft, ob ein zweiphasiges System vorliegt. Tatsächlich bildete sich mit fünf der Analyten sogar ein dreiphasiges System aus, bei dem bei 300 K die obere und untere Phase vollständig anisotrop, die mittlere Phase

hingegen isotrop vorlagen (Abbildung 4.38). Dies ermöglicht die Extraktion zweier anisotroper RDC-Datensätze und eines isotropen Datensatzes zur Bestimmung der  $^1J_{CH}$ -Kopplungen ohne Änderung der Temperatur.



**Abbildung 4.38:** Ausbildung eines dreiphasigen Gemisches bei 300 K in einer Mischphase (M3) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** mit Menthol, Campher, Carvon, Nicotin und  $\alpha$ -Pinen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

Für die anderen vier Analyten wurde ein ähnliches Verhalten wie mit IPC beobachtet (Abbildung 4.39). Bei 300 K lag ein biphasiges Gemisch vor, bei dem beide Teilphasen anisotrop waren, sodass zwei RDC-Datensätze extrahiert werden können. Durch geringfügige Erhöhung der Temperatur um 10 bis 15 K konnte mindestens eine der beiden Phasen in einen vollständig isotropen Zustand überführt werden, sodass die  $^1J_{CH}$ -Kopplungen bestimmt werden können.



**Abbildung 4.39:** Schalten zwischen anisotropen und isotropen Verhalten durch Änderung der Temperatur in einer Mischphase (M3) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** mit Fructoseacetonid, Perillaaldehyd, Sparteïn und Strychnin. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

Entsprechend wurden pro Analyt jeweils drei HSQC-CLIP-Slice Spektren, zwei in den anisotropen Teilphasen und eines entweder in der isotropen Zwischenphase oder durch Erhöhung der Temperatur in einer isotropen Teilphase aufgenommen. Mithilfe der skalaren Kopplungen wurden RDCs berechnet und mit *ConArch*<sup>+</sup> ausgewertet. Im Anhang (Kapitel II.5) ist für alle Analyten das Balkendiagramm mit

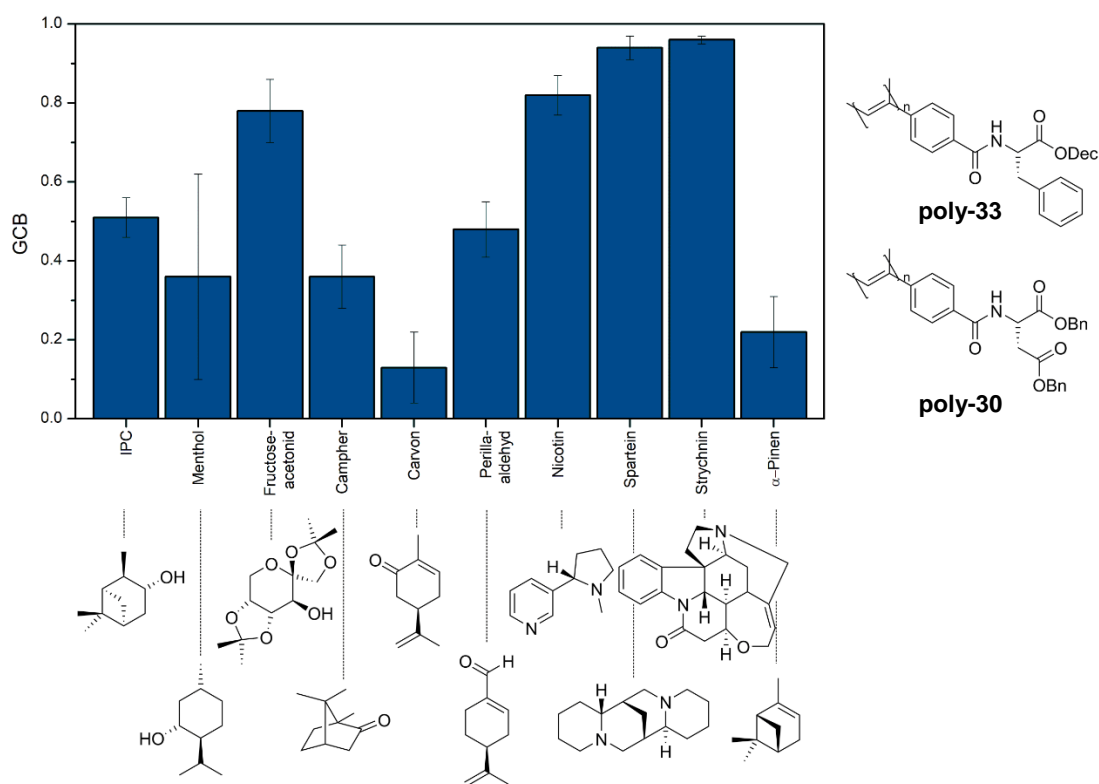
den ermittelten RDCs sowie die Gegenüberstellung der experimentellen und theoretischen Werte dargestellt. Der Übersicht halber sind die daraus erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

**Tabelle 4.5:** Ergebnisse der RDC-Analyse verschiedener Analyten in einer mLLC (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30**. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

#	Teilphase	Analyt	wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	$^1D_{CH,min}$ [Hz]	$^1D_{CH,max}$ [Hz]	GCB <sup>[a]</sup>	RMSD [Hz]	Q-Faktor	R <sup>2</sup>
1	PPA-L-PheDec	(-)-IPC	16.9	115.5	-9.5	23.60	<b>0.51</b>	0.788	0.078	0.994
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			255.4	-17.15	22.20		0.934	0.066	0.996
2	PPA-L-PheDec	(-)-Menthol	18.0	93.1	-2.85	21.25	<b>0.36</b>	0.672	0.075	0.991
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			294.3	-1.95	7.20		0.263	0.091	0.989
3	PPA-L-PheDec	D-Fructose-acetonid	18.0	116.5	-20.70	18.40	<b>0.78</b>	0.678	0.061	0.996
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			266.5	-5.00	6.40		0.352	0.119	0.986
4	PPA-L-PheDec	(-)-Campher	17.0	84.9	-6.30	16.50	<b>0.36</b>	0.608	0.085	0.992
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			317.0	-5.10	15.40		0.529	0.078	0.993
5	PPA-L-PheDec	(-)-Carvon	18.0	94.3	-13.70	5.40	<b>0.13</b>	0.577	0.096	0.990
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			324.1	-14.30	0.50		0.135	0.019	0.999
6	PPA-L-PheDec	(-)-Perilla-aldehyd	18.0	105.6	-17.60	11.90	<b>0.48</b>	0.838	0.091	0.991
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			356.3	-28.75	10.85		0.768	0.066	0.995
7	PPA-L-PheDec	(-)-Nicotin	18.0	92.9	-15.90	17.80	<b>0.82</b>	0.873	0.088	0.992
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			298.3	-26.80	13.00		0.904	0.080	0.993
8	PPA-L-PheDec	(-)-Sparteïn	18.0	101.7	-8.15	15.10	<b>0.94</b>	0.592	0.092	0.991
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			332.5	-9.65	17.35		0.740	0.098	0.990
9	PPA-L-PheDec	(-)-Strychnin	18.0	109.4	-26.50	35.45	<b>0.96</b>	1.702	0.106	0.987
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			296.0	-17.05	53.55		1.794	0.082	0.993
10	PPA-L-PheDec	(-)- $\alpha$ -Pinen	18.0	74.8	-5.15	3.30	<b>0.22</b>	0.208	0.077	0.994
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>			334.8	-7.30	6.70		0.253	0.072	0.995

[a] Betrachtet wurde der homochirale Tensorvergleich aus den beiden Teilphasen.

Alle untersuchten Analyten waren mit der Mischphase kompatibel und es gelang die Extraktion von zwei RDC-Datensätzen, die mithilfe aus derselben Probe ermittelten skalaren Kopplungen berechnet wurden. Die Spektrenqualität war ausreichend, um RDCs in zufriedenstellender Genauigkeit bestimmen zu können. Aufgrund von Linienverbreiterungen und -asymmetrien konnten nicht immer alle möglichen RDCs bestimmt werden, dennoch zeigen die Gütekriterien, dass der Analyt gut durch die experimentellen RDCs repräsentiert werden konnte. Alle RDCs bewegten sich in einem aussagekräftigen Bereich von etwa  $\pm 10$  Hz. Die GCB-Werte des homochiralen Tensorvergleichs zwischen der **poly-33**- und **poly-30**-haltigen Teilphase für alle betrachteten Analyten sind in Abbildung 4.40 dargestellt. Für sechs der zehn betrachteten Analyten konnte ein deutlicher Unterschied in der Orientierung des jeweiligen Analyten festgestellt werden ( $GCB < 0.51$ ). Die zwei extrahierten RDC-Datensätze bieten damit komplementäre Informationen und können zur Generierung von *multi-alignment datasets* genutzt werden. Etwas geringer fallen die Unterschiede sowohl für Fructoseacetonid ( $GCB = 0.78$ ) als auch Nicotin ( $GCB = 0.82$ ) aus. Für Spartein ( $GCB = 0.94$ ) und Strychnin ( $GCB = 0.96$ ) ist die Vorzugsorientierung in beiden Teilphasen fast identisch. Die Mischphase kann für die Bestimmung der Struktur von Strychnin dennoch einen Mehrwert bieten. In beiden Teilphasen konnten zwar nicht die dipolaren Kopplungen aller Kernpaare extrahiert werden, allerdings waren RDCs unterschiedlicher Kernpaare zugänglich, wodurch durch die Mischphase insgesamt ein größerer Teil des Moleküls abgedeckt werden konnte (s. Anhang, Kapitel II.5).



**Abbildung 4.40:** Gegenüberstellung der GCB-Werte für verschiedene Analyten in einer Mischphase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30**.

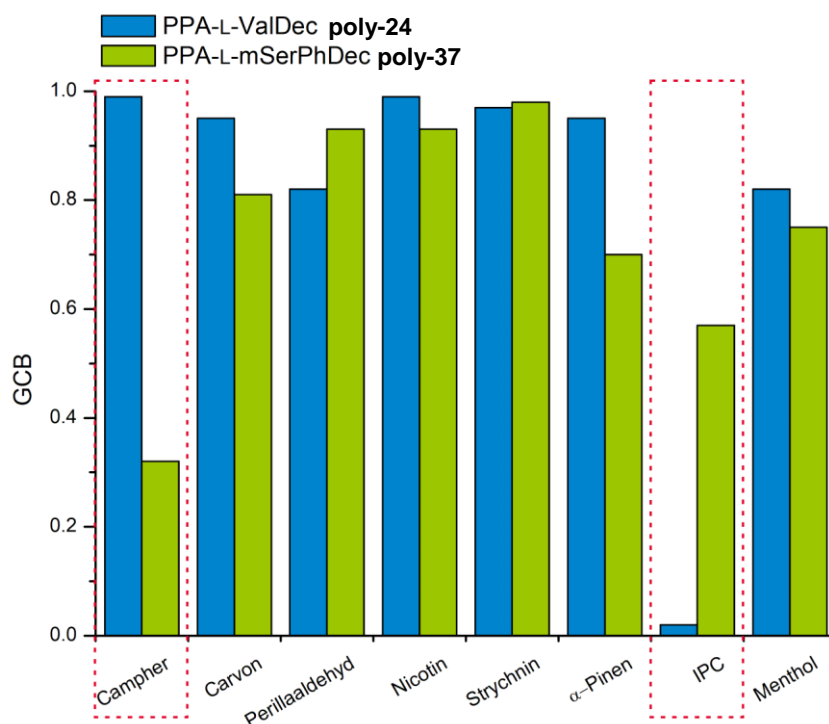


---

Die Mischphase **M3** stellt damit eine vielversprechende Alternative zur Verwendung von herkömmlichen Alignmentmedien basierend auf nur einem Polymer dar. Nachteil der Mischphase ist aber, dass die Möglichkeiten, die Orientierungsstärke zu skalieren, eingeschränkter sind im Vergleich zu LLC-Phasen aus nur einem Polyacetylen, da in beiden Teilphasen ein vollständig anisotroper Zustand erreicht werden muss. Zudem gelingt das Schalten zwischen isotropen und anisotropen Verhalten nur nahe der kritischen Konzentration eines der Polymere. Die Verwendung von HSQC-CLIP-Slices zur Extraktion der RDCs geht außerdem mit einem Verlust an Signal/Rauschen einher, da die Aufnahme des Spektrums nicht mehr über die gesamte Probenlänge erfolgt, sondern nur ein schmaler Bereich der Probe betrachtet wird, wodurch die effektive Menge des Analyten verringert wird. Dadurch sind im Vergleich zu homogenen Proben höhere Analytmengen bzw. eine größere Anzahl an Scans nötig, um eine gute Spektrenqualität zu erreichen. Dies stellt insbesondere für Substanzen, die nicht in großer Menge vorliegen, wie es in der Naturstoffanalytik häufig vorkommt, ein Problem dar. Diesen Nachteilen steht aber der große Vorteil gegenüber, dass aus einer einzigen Probe zwei RDC-Datensätze gewonnen werden können, die komplementäre Informationen bieten und damit die Wahrscheinlichkeit, die korrekte Struktur zu ermitteln, deutlich erhöht wird.

## 4.2 LLC-Phasen-Verhalten von Polyacetylen Block-Copolymeren

Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Mischphasen, wobei zwei Homopolymere in einer Probe kombiniert wurden, wird in diesem Kapitel die Synthese von Polyacetylen-basierten Block-Copolymeren beschrieben. Ziel war es, die Eigenschaften beider Homopolymere durch Verknüpfung in einem Block-Copolymer gewinnbringend miteinander zu kombinieren. Als Comonomere wurden dabei PA-L-ValDec **24** und PA-L-mSerPhDec **37** ausgewählt. PPA-L-ValDec **poly-24** zeichnet sich durch seine exzellente Enantiodifferenzierung von IPC (GCB = 0.02)<sup>[132]</sup> aus, mit vielen weiteren Analyten konnte in einer Breitbandstudie aber nur eine schwach ausgeprägte bzw. keine Enantiodifferenzierung beobachtet werden (Abbildung 4.41). PPA-L-mSerPhDec **poly-37** hingegen ist in der Lage insbesondere die Enantiomere von Campher sehr unterschiedlich zu orientieren (GCB = 0.32). Mit IPC wird zwar ebenfalls eine gute Enantiodifferenzierung (GCB = 0.57) erzielt, für PPA-L-ValDec **poly-24** ist der Unterschied in der Orientierung aber deutlich ausgeprägter.<sup>[135]</sup>



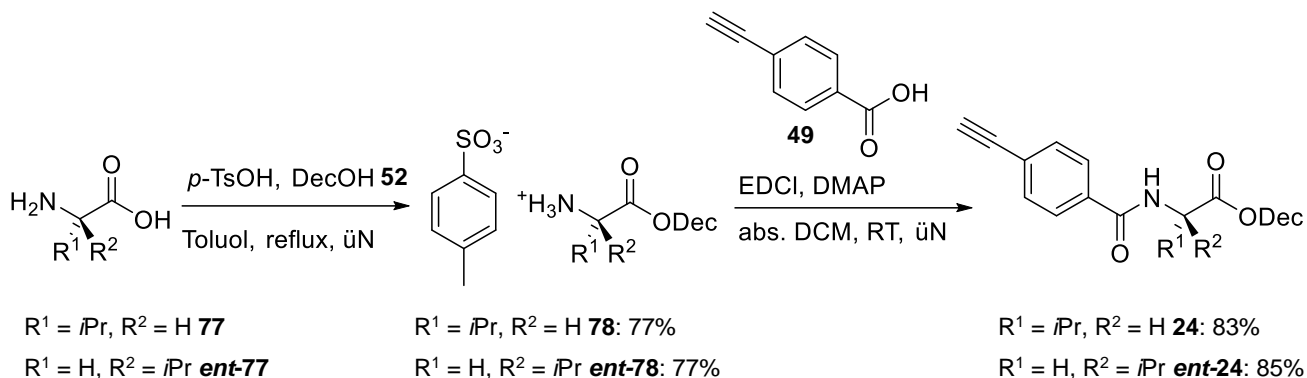
**Abbildung 4.41:** Übersicht über die Enantiodifferenzierung verschiedener Analyten in PPA-L-ValDec **poly-24** und PPA-L-mSerPhDec **poly-37**.<sup>[132, 135]</sup>

Durch Kombination beider Monomere in einem Block-Copolymer sollte untersucht werden, ob die komplementären Orientierungseigenschaften der beiden Homopolymere so kombiniert werden können, dass sowohl IPC als auch Campher zufriedenstellend orientiert werden. Die beiden Homopolymere sind nicht miteinander mischbar, weshalb auch interessant war, inwiefern sich dieses Verhalten auf das Copolymer auswirkt. Beide Homopolymere haben (für die Verwendung der L-konfigurierten

Aminosäure) eine gegenläufige Helikalität. Aus diesem Grund wurde PA-L-mSerPhDec **37** sowohl mit PA-L-ValDec **24** als auch PA-D-ValDec **ent-24** copolymerisiert, um den Effekt auf die Helix und das Orientierungsverhalten untersuchen zu können. Als Vergleich wurden neben Block-Copolymeren auch statistische Copolymere hergestellt.

#### 4.2.1 Polymerisation und Charakterisierung der (Block-)Copolymere

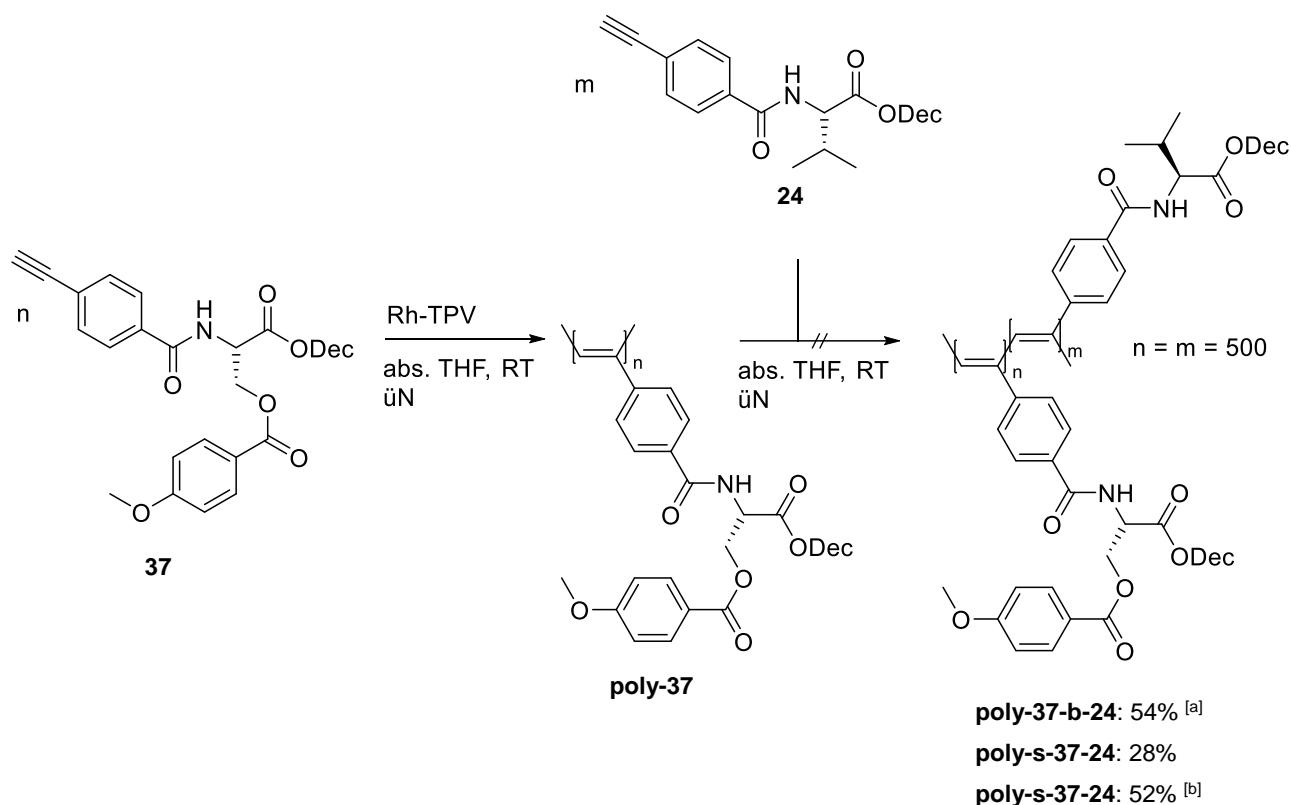
Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle kurz die Synthese des literaturbekannten Monomers PA-L/D-ValDec **24/ent-24** vorgestellt werden. Die Synthese folgte dabei der bereits in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Route (Schema 4.9). Ausgehend von L-Valin **77** wurde zunächst über eine FISCHER-Veresterung das Hydrotosylat des L-Valindecylesters **78** dargestellt. Das Enantiomer wurde von ADLER<sup>[144]</sup> zur Verfügung gestellt. Das freie Amin wurde anschließend mit *p*-Ethynylbenzoesäure **49** zu den Phenylacetylen-Monomeren **24** und **ent-24** umgesetzt. Über zwei Stufen wurde eine Gesamtausbeute von 64% bzw. 65% erzielt.



**Schema 4.9:** Synthese von PA-L/D-ValDec **24/ent-24** ausgehend von L/D-Valin **77/ent-77** und *p*-Ethynylbenzoesäure **49**.

Bisher wurde für die Polymerisation immer ein Monomer-Initiator-Verhältnis von 500 : 1 gewählt, sodass im Idealfall eine Kettenlänge von 500 Monomereinheiten erreicht wird. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Block-Copolymere mit den entsprechenden Homopolymeren wurde das Monomer-Initiator-Verhältnis so gewählt, dass jeweils ein Block aus 500 Monomereinheiten besteht, das Block-Copolymer also eine Gesamtkettenlänge von 1000 Einheiten aufweist. Um ein Block-Copolymer zu erhalten, wurde der lebende Charakter der Rh-TPV-initiierten Polymerisation ausgenutzt. Zunächst wurde eine Lösung von PA-L-mSerPhDec **37** in THF wie in einer üblichen Homopolymerisation mit der Katalysatorlösung versetzt und bis zum vollständigen Umsatz des Monomers, der mittels Dünnschichtchromatographie überprüft wurde, polymerisiert. Da es im Idealfall zu keinen Kettenabbrüchen kommt und das Kettenende damit weiterhin aktiv ist, kann anschließend das zweite Monomer zugegeben und an den ersten Block polymerisiert werden. Wider Erwarten konnte bei Zugabe des zweiten Monomers kein weiterer Umsatz beobachtet werden (Schema 4.10). Stattdessen konnte lediglich Polymer in einer

Ausbeute, die in etwa der vollständigen Homopolymerisation des ersten Blocksegments entspricht, isoliert werden. Auch die statistische Copolymerisation der beiden Monomere führte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Bei einer Reaktionszeit von einem Tag wurde eine Ausbeute von lediglich 28% erreicht. Durch die Verlängerung der Reaktionszeit auf zwei Tage konnte zwar eine Ausbeute von 52% erzielt werden, allerdings sind bei den Rh-initiierten Polymerisationen quantitative Ausbeuten möglich, sodass auch dieses Ergebnis nicht zufriedenstellend war.

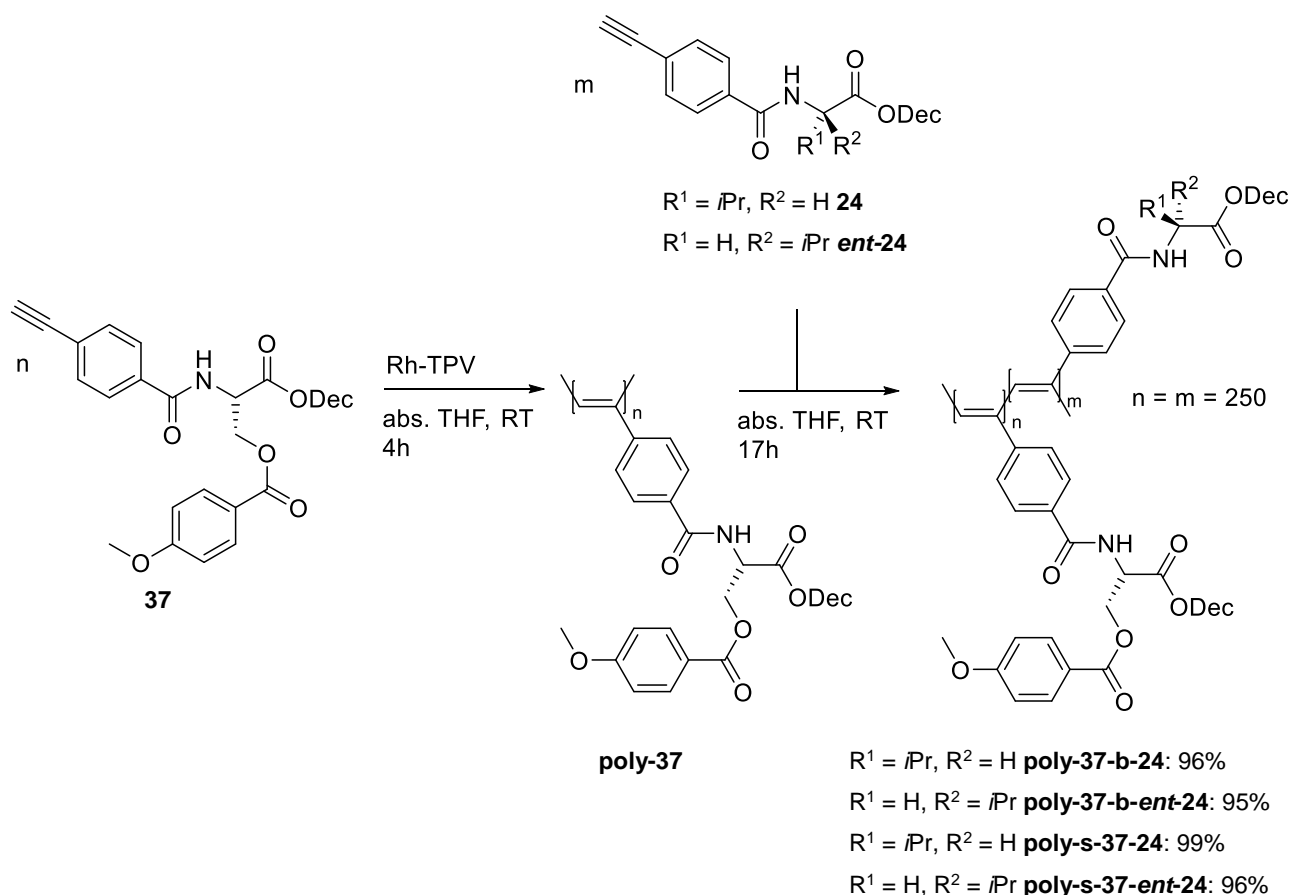


**Schema 4.10:** Rh-TPV initiierte Copolymerisation von PA-L-mSerPhDec **37** mit PA-L-ValDec **24**. b: Block-Copolymerisation, s: statistische Copolymerisation. [a] Entspricht einer Ausbeute von 94% bezogen auf das Homopolymer [b] Die Reaktionszeit wurde um einen Tag verlängert.

Die Erhöhung der Ausbeute durch Verlängerung der Reaktionszeit im Falle der statistischen Copolymerisation deutet allerdings daraufhin, dass die geringe Ausbeute kein Resultat von Kettenabbrüchen ist, sondern die Polymerisation langsamer abläuft als es üblicherweise der Fall ist. Die Anwesenheit des jeweils anderen Monomers scheint bei der Polymerisation zu stören, sodass beide Monomere im Polymer eine ungünstige Konformation einnehmen müssen, was die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich verlangsamt.

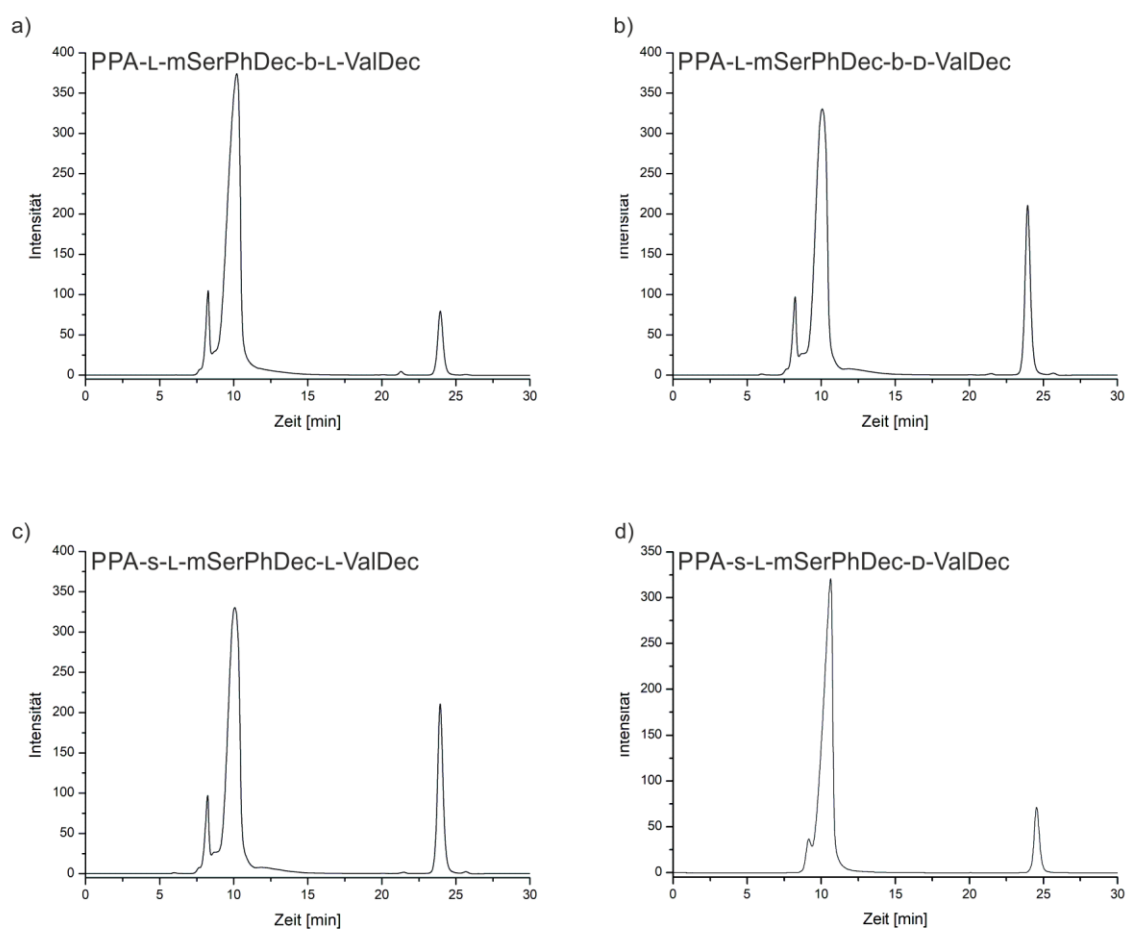
Bei der Polymerisation des zweiten Blocks im geplanten Block-Copolymer scheint es zu repulsiven Wechselwirkungen der aktiven Polymerkette mit dem Comonomer PA-L-ValDec **24** zu kommen, wodurch sich das Monomer dem aktiven Kettenende nicht nähern kann. Auch in den von WOLF<sup>[138]</sup> untersuchten Mischphasen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-ValDec **poly-24** trat eine Entmischung auf, durch repulsive Wechselwirkungen ist also auch in diesem System die Entmischung energetisch günstiger. Die Monomere für sich sind allerdings vollständig miteinander mischbar, der Effekt scheint also erst ab einer gewissen Kettenlänge aufzutreten.

In einem weiteren Versuch zur Copolymerisation der beiden Monomere wurde deshalb statt 500er Blöcken die Synthese von lediglich 250er Blöcken angestrebt (Schema 4.11). Tatsächlich war in diesem Fall sowohl die Synthese von Block-Copolymeren als auch von statistischen Copolymeren problemlos möglich. Bis zu einer gewissen Kettenlänge scheinen die repulsiven Wechselwirkungen, die für den Abbruch bzw. die Verlangsamung der Polymerisation verantwortlich sind, noch nicht so stark zum Tragen zu kommen, dass keine Polymerisation mehr möglich ist.



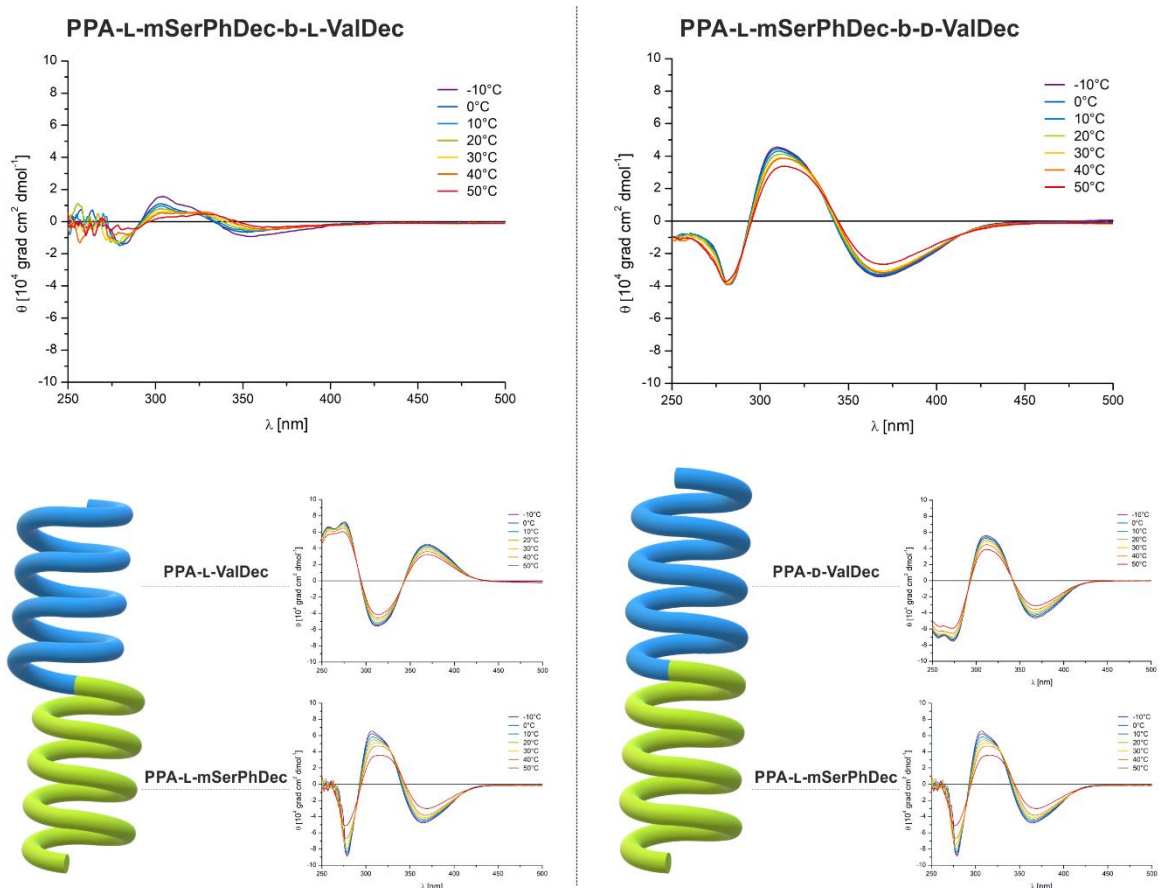
**Schema 4.11:** Rh-TPV initiierte Copolymerisation von PA-L-mSerPhDec **37** mit PA-L/D-ValDec **24/ent-24**. b: Block-Copolymerisation, s: statistische Copolymerisation.

Die erhaltenen Polymere wurden mittels GP-Chromatographie untersucht (Abbildung 4.42). Die GP-Chromatogramme deuten für alle vier Copolymere auf eine erfolgreiche Polymerisation hin, da ein schmaler Hauptpeak bei einer Elutionszeit von etwa 10 min zu erkennen ist. Dies spricht dafür, dass die Polymerisation kontrolliert abgelaufen ist und es auch bei Zugabe des Comonomers zu keinem nennenswerten Anteil an Kettenabbrüchen gekommen ist. Vorgelagert ist ein deutlich kleinerer Peak zu erkennen. Einerseits könnte dieser auf einen kleinen Anteil längerer Ketten zurückgeführt werden, der Erfahrung nach wahrscheinlicher ist aber, dass es sich dabei, wie bereits beim Homopolymer **poly-37** beobachtet, um ein Messartefakt bzw. einen Aggregationseffekt handelt.



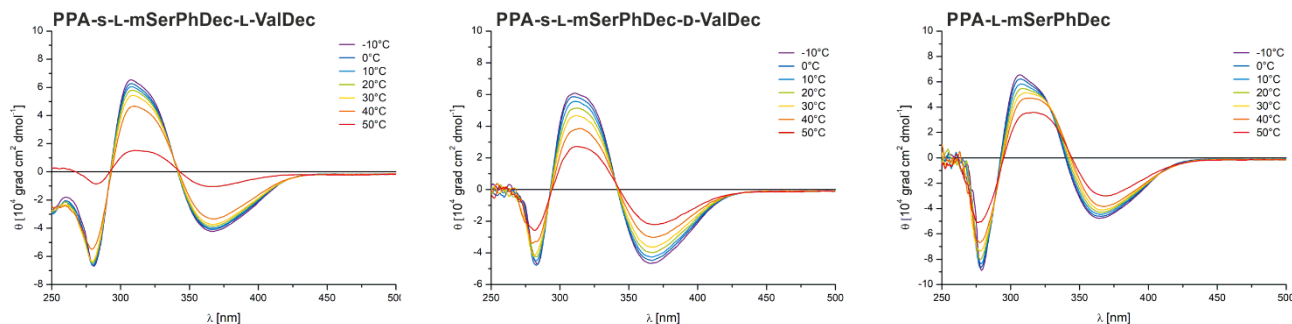
**Abbildung 4.42:** GP-Chromatogramme von a) PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec **poly-37-b-24**, b) PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent24**, c) PPA-s-L-mSerPhDec-L-ValDec **poly-s-37-24**, d) PPA-s-L-mSerPhDec-D-ValDec **poly-s-37-ent24**. Der Peak bei ca. 24 min wird durch die Referenzsubstanz Toluol verursacht.

Die Helikalität der Polymere wurde mittels CD-Spektroskopie untersucht (Abbildung 4.43). Auf den ersten Blick scheint das Block-Copolymer aus PPA-L-mSerPhDec **37** und PPA-L-ValDec **24** keine helikale Überstruktur zu besitzen, da ein annähernd *CD-silent* Spektrum erhalten wird. Allerdings weisen die entsprechenden Homopolymere PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-ValDec **poly-24** einen inversen COTTON-Effekt auf, haben also gegenläufige Helixgängigkeiten. Dadurch hebt sich die Helixgängigkeit des Block-Copolymers auf makromolekularer Ebene auf und belegt die erfolgreiche Copolymerisation. Die Helikalität des Block-Copolymers wird also nicht durch die Helikalität des ersten Blocks bestimmt, sondern die Helixgängigkeit beider Homopolymere wird im Block-Copolymer erhalten, sodass ein Polymer mit einem rechts- und einem linksgängigen Block erhalten wird. Das Block-Copolymer kann also als eine Verknüpfung der Homopolymere in einem Block-Copolymer betrachtet werden. Für PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent-24** wird ein CD-Spektrum mit einem negativen COTTON-Effekt bei etwa 365 nm erhalten. Da beide Homopolymere eine linksgängige Helix aufweisen, wird dies auch im Block-Copolymer widerspiegelt.



**Abbildung 4.43:** Temperaturabhängige CD-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  der Block-Copolymere PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec **poly-37-b-24** und PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent-24** sowie Vergleich mit den CD-Spektren der entsprechenden Homopolymere.

Der Verlauf des CD-Spektrums der statistischen Copolymere hingegen ähnelt dem Verlauf des Homopolymers PPA-L-mSerPhDec **poly-37** unabhängig davon, ob PA-L-ValDec **24** oder PA-D-ValDec **ent-24** als Comonomer eingesetzt wurde (Abbildung 4.44). In diesem Fall scheint die Helixgängigkeit durch PA-L-mSerPhDec **37** induziert zu werden.



**Abbildung 4.44:** Temperaturabhängige CD-Spektren ( $\text{CHCl}_3$ ) der statistischen Copolymere PPA-s-L-mSerPhDec-L-ValDec **poly-s-37-24** und PPA-s-L-mSerPhDec-D-ValDec **poly-s-37-ent-24**, sowie des Homopolymers PPA-L-mSerPhDec **poly-37**.

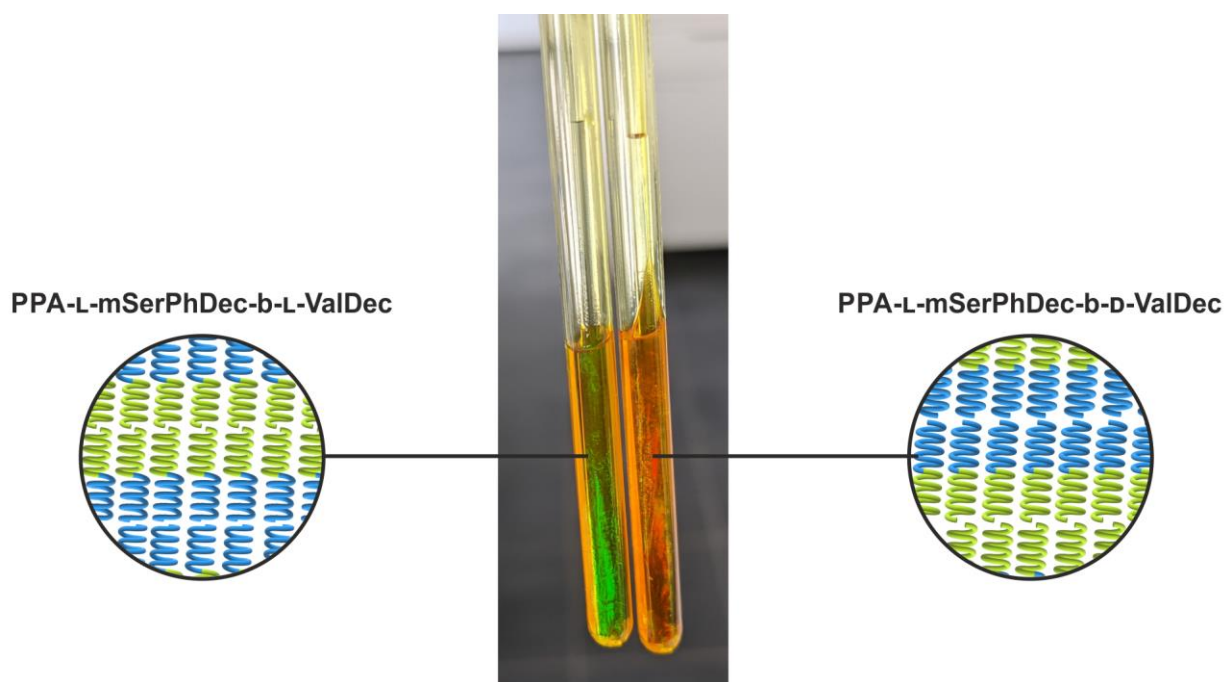
#### 4.2.2 Orientierungsverhalten der (Block-)Copolymere

Die kritische Konzentration der Block-Copolymere in  $\text{CDCl}_3$  wurde zu 11.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  für **poly-37-b-24** bzw. 10.0% (w/w) für **poly-37-b-ent-24** bestimmt. Damit weisen die Block-Copolymere zwar eine etwas höhere kritische Konzentration als PPA-L-mSerPhDec **poly-37** (9.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ), aber eine deutlich niedrigere  $c_{\text{krit}}$  als PPA-L-ValDec **poly-24** (15.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ) auf. Eine Absenkung der kritischen Konzentration ist immer erstrebenswert, da weniger Polymer für die Phasenpräparation benötigt wird und damit verbunden der Anteil an störenden Polymerrestsignalen in den NMR-Spektren abnimmt. Für die statistischen Copolymere wurde eine  $c_{\text{krit}}$  von 15.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  für PPA-s-L-mSerPhDec-L-ValDec und 16.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  für PPA-s-L-mSerPhDec-D-ValDec bestimmt. Die kritische Konzentration liegt also eher im Bereich von PPA-L-ValDec.

Auffällig beim Ansetzen der Proben war, dass LLC-Phasen der beiden Block-Copolymere stark schillerten (Abbildung 4.45). Weder bei den statistischen Copolymeren noch bei anderen LLC-Phasen basierend auf Homopolymeren wurde dieses Verhalten beobachtet. Ein Erklärungsansatz dafür könnte sein, dass keine nematische LLC-Phase ausgebildet wird, wobei die Mesogene entlang eines gemeinsamen Direktors orientiert sind, ansonsten aber frei beweglich sind, sondern die LLC-Phase eher einen smektischen Charakter hat. Da in Mischphasen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-ValDec **poly-24** Entmischung auftritt und in den Block-Copolymeren basierend auf Basis der bisherigen Untersuchungen die Struktur der Homopolymere erhalten wird, ist es möglich, dass es auch in LLC-Phasen der Block-Copolymere zu einer Entmischung auf mikroskopischer Ebene (Mikrophasenseparation) kommt. Denkbar wäre, dass sich die Block-Copolymere so anordnen, dass sich Mikrodomänen aus den

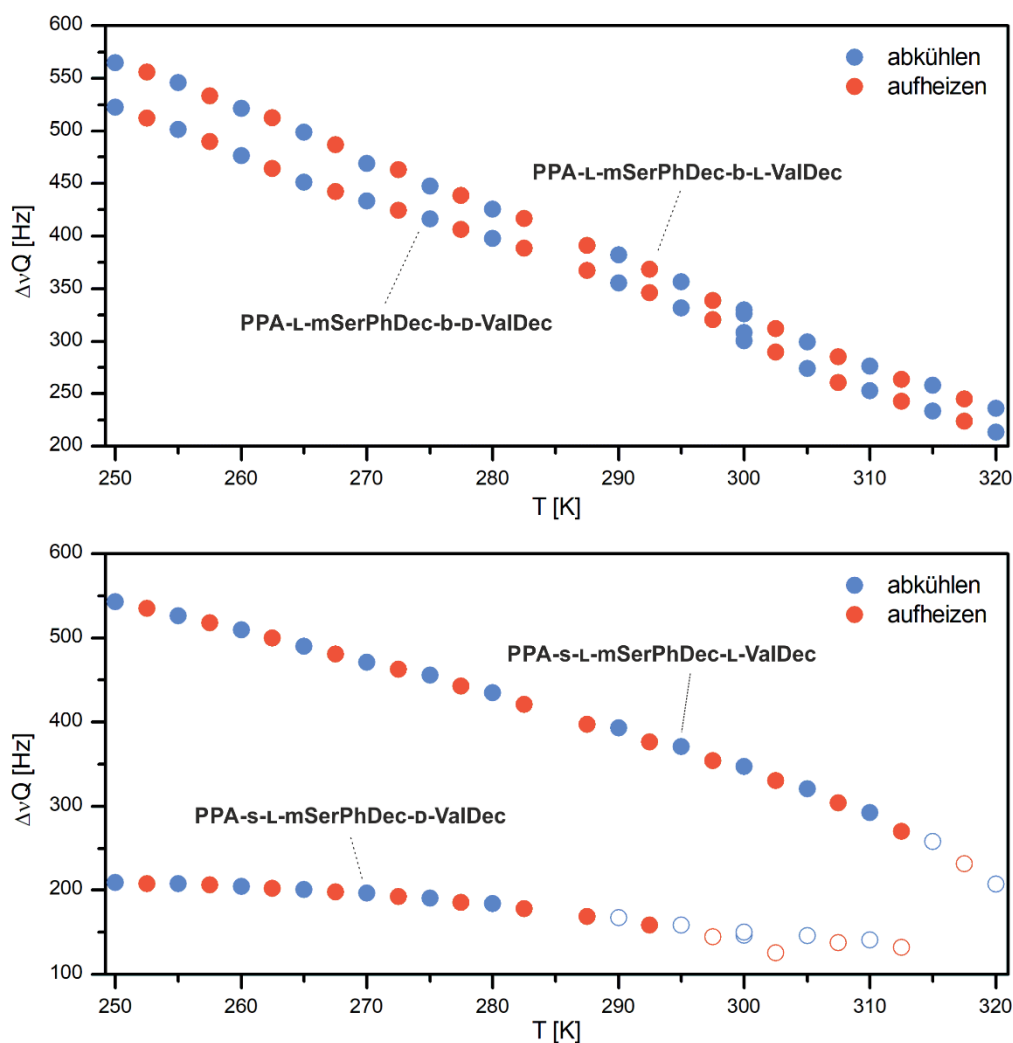


Blocksegmenten jeweils eines Polymers bilden. Diese Domänen können das Licht unterschiedlich brechen, wodurch das beobachtete Schillern verursacht werden könnte.



**Abbildung 4.45:** Schillern einer LLC-Phase von PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec **poly-37-b-24** bzw. PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent-24**.

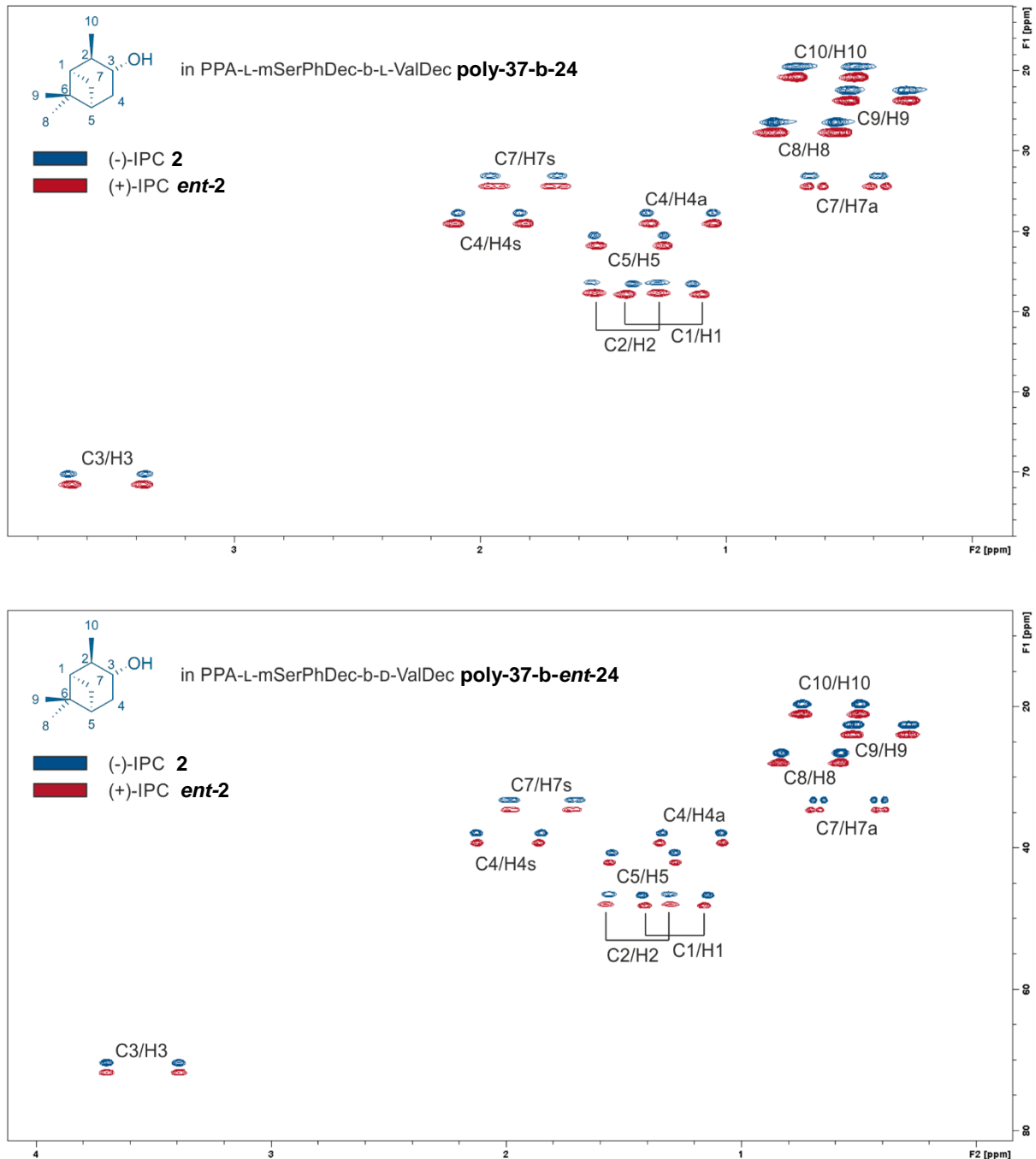
Die Temperaturabhängigkeit der LLC-Phasen der (Block-)Copolymere wurde anhand der Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  über einen Temperaturbereich von 250 – 320 K untersucht (Abbildung 4.46). Für die beiden Block-Copolymere ist der Verlauf annähernd gleich. Die Quadrupolaufspaltung von PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec **poly-37-b-24** ist zwar etwas geringer, dies ist vermutlich auf eine leicht unterschiedliche Probenkonzentration zurückzuführen. Die LLC-Phasen beider Polymere sind über den gesamten betrachteten Temperaturbereich stabil und weisen keine isotropen Anteile auf. Da sich die Block-Copolymere nur in der Helixgängigkeit des Valin-basierten Blocks unterscheiden, ansonsten aber identisch aufgebaut sind, entspricht dieses Verhalten den Erwartungen. Die Struktur der statistischen Copolymere hingegen kann nicht mehr direkt miteinander verglichen werden, sie zeigen ein voneinander unabhängiges Verhalten. PPA-s-L-mSerPhDec-L-ValDec **poly-s-37-24** weist eine deutlich höhere Quadrupolaufspaltung auf, welche stärker durch Temperaturänderungen beeinflusst wird, als PPA-s-L-mSerPhDec-D-ValDec **poly-s-37-ent-24**. Für beide Polymere wird ab 290 K bzw. 315 K der Zusammenbruch der LLC-Phase beobachtet.



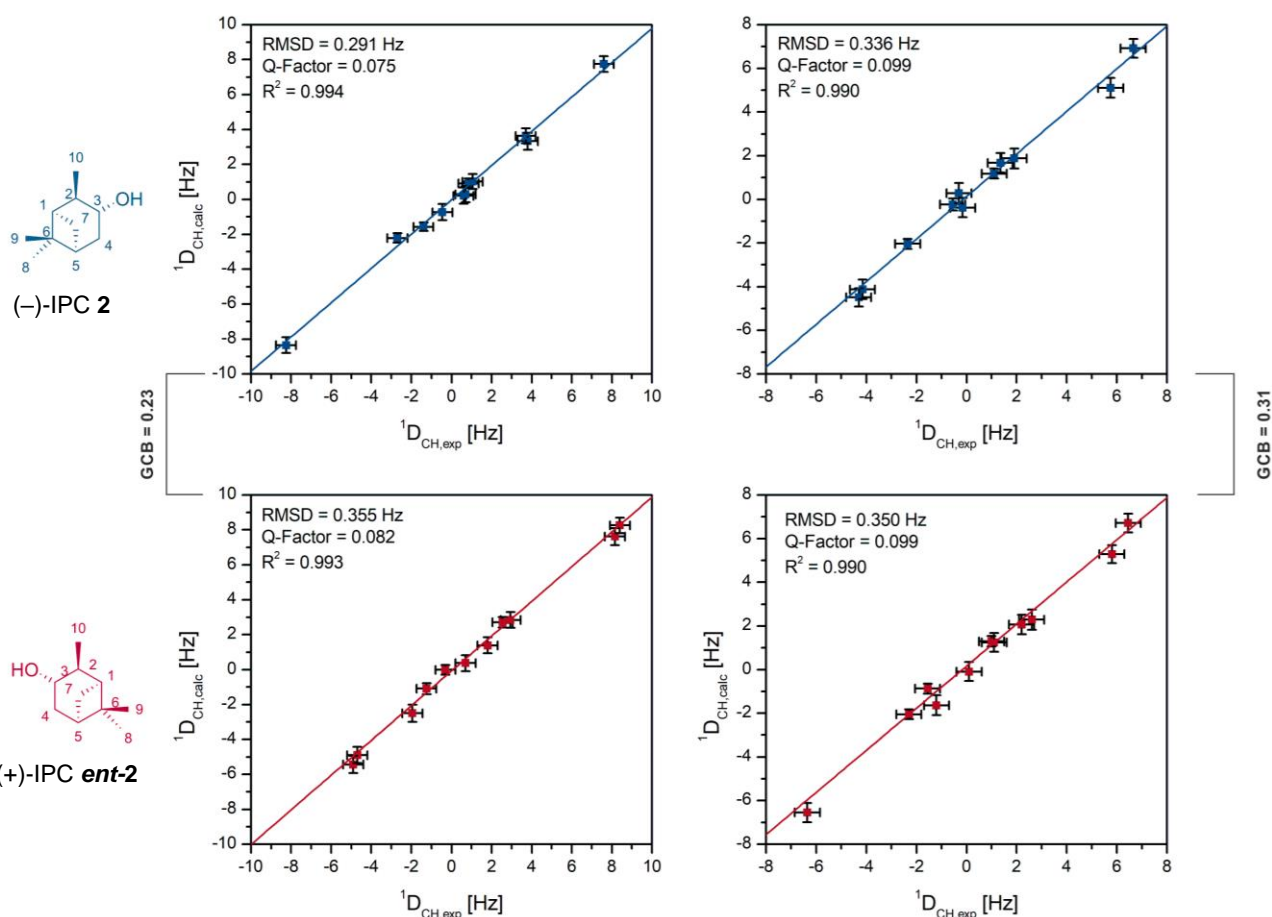
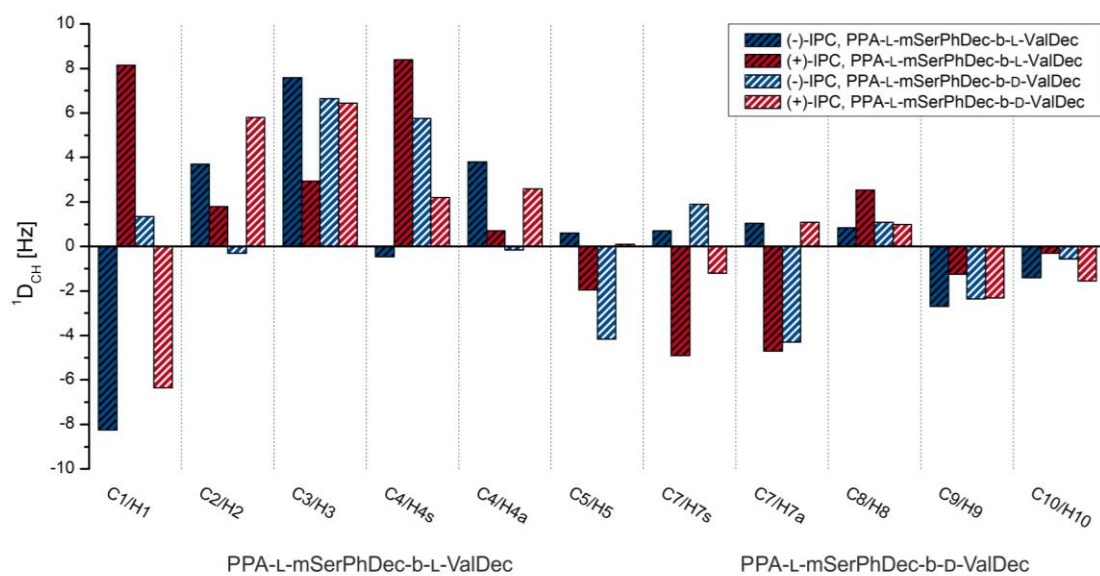
**Abbildung 4.46:** Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur (250 – 320 K) in einer LLC-Phase von oben: PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec (**poly-37-b-24**) bzw. PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec (**poly-37-b-ent-24**) (15.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ) und unten: PPA-s-L-mSerPhDec-L-ValDec (**poly-s-37-24**) bzw. PPA-s-L-mSerPhDec-D-ValDec (**poly-s-37-ent-24**) (17.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Nicht ausgefüllte Symbole stehen dafür, dass auch isotrope Anteile vorlagen. Datenpunkte für 285 K liegen aufgrund eines Fehlers beim Aufsetzen der Messung nicht vor. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.23 bis Tabelle 6.26.

Das Orientierungsverhalten der Block-Copolymere wurde anhand der Analyten IPC 2 und Campher 70 untersucht. Dazu wurden HSQC-CLIP-Spektren in LLC-Phasen mit einer Polymerkonzentration von 15.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. In Abbildung 4.47 sind die Spektren von IPC in einer LLC-Phase der beiden Blockcopolymeren dargestellt. Für beide Enantiomere konnten in Phasen beider Block-Copolymeren alle 11 RDCs extrahiert werden (Abbildung 4.48). Alle dipolaren Kopplungen bewegten sich in einem Bereich von bis zu  $|\text{}^1\text{D}_{\text{CH}}| \sim 8$  Hz. Die Gegenüberstellung der experimentellen und theoretisch berechneten RDCs zeigt eine gute Korrelation. Bei der qualitativen Betrachtung der ermittelten dipolaren Kopplungen fällt bereits auf, dass sich die RDCs der beiden Enantiomere teils signifikant in ihrer Größe bzw. ihrem Vorzeichen unterscheiden. Die RDCs aus der LLC-Phase aus **poly-37-b-24** weisen für die beiden Enantiomere für fünf der Kernpaare einen Vorzeichenwechsel auf und unterscheiden sich um bis zu 16.40 Hz. In **poly-37-b-ent-24** treten insgesamt sechs

Vorzeichenwechsel auf und es wird eine maximale Differenz von 7.70 Hz erreicht. Dies deutet bereits auf eine ausgeprägte Enantiodifferenzierung hin. Der Unterschied in der Orientierung der Alignment-Tensoren und damit der Analyten wurde über den GCB-Wert quantifiziert. In **poly-37-b-24** wurde mit einem GCB von  $0.23 \pm 0.07$  eine exzellente Enantiodifferenzierung erreicht. Mit einem GCB von  $0.31 \pm 0.07$  ist die Enantiodifferenzierung in **poly-37-b-ent-24** zwar etwas weniger ausgeprägt, aber deutet immer noch auf einen deutlichen Unterschied in der Orientierung von IPC hin.

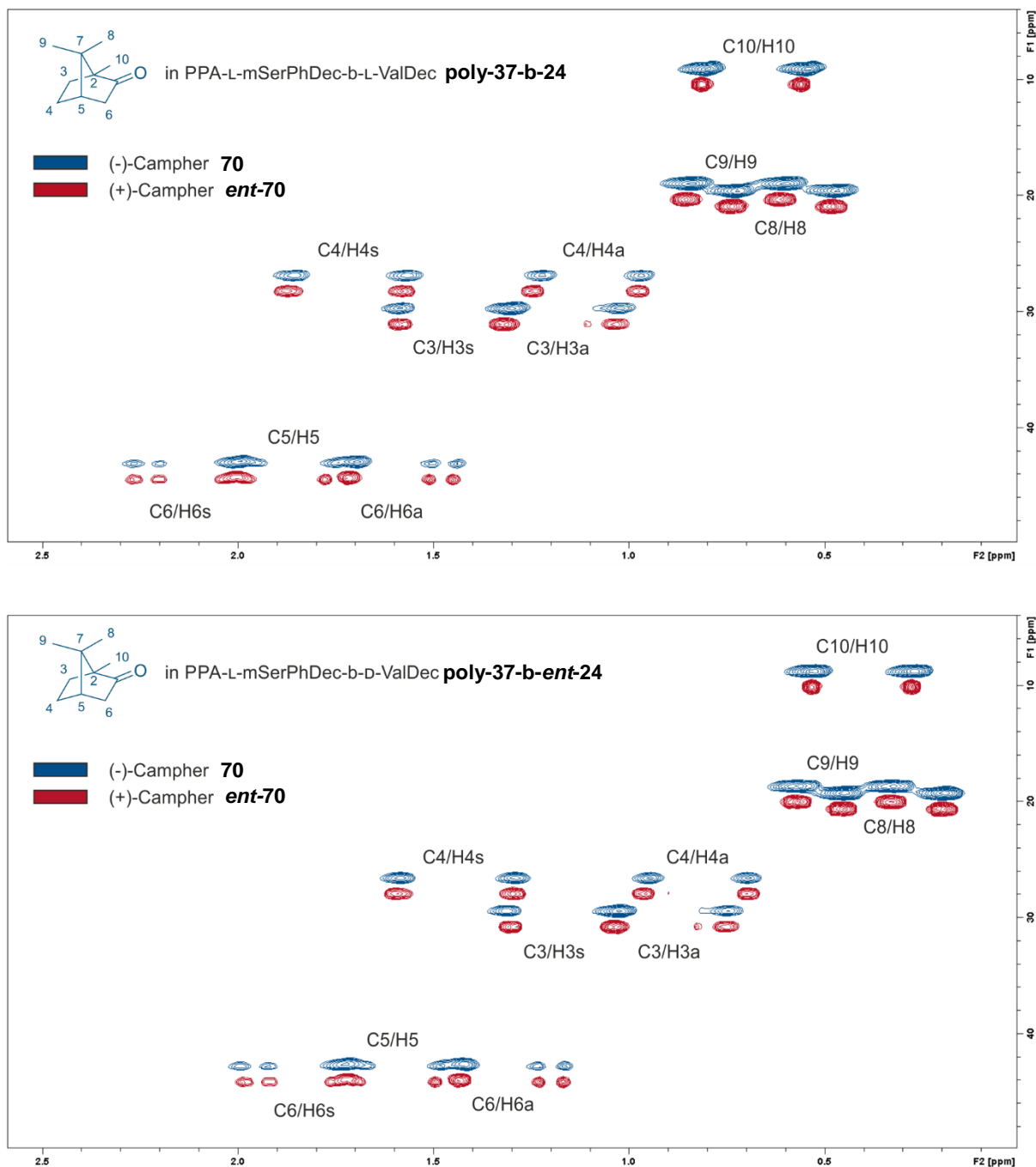


**Abbildung 4.47:** Überlagerung der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von IPC in einer LLC-Phase von oben: PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec **poly-37-b-24** und unten PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent-24** (15.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Das Spektrum des (-)-Enantiomers (blau) wurde referenziert, das Spektrum des (+)-Enantiomers (rot) wurde für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.23 und Tabelle 6.24.

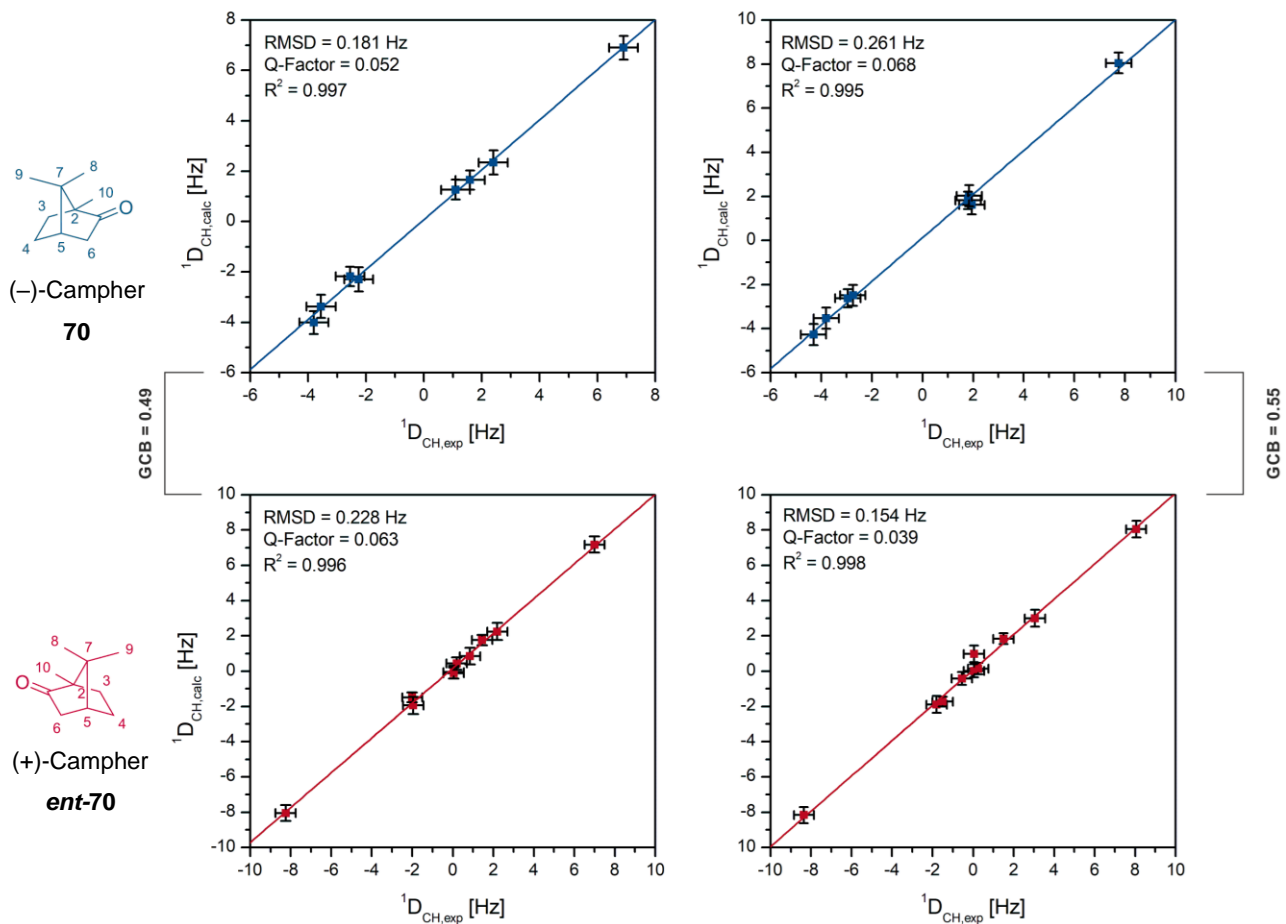
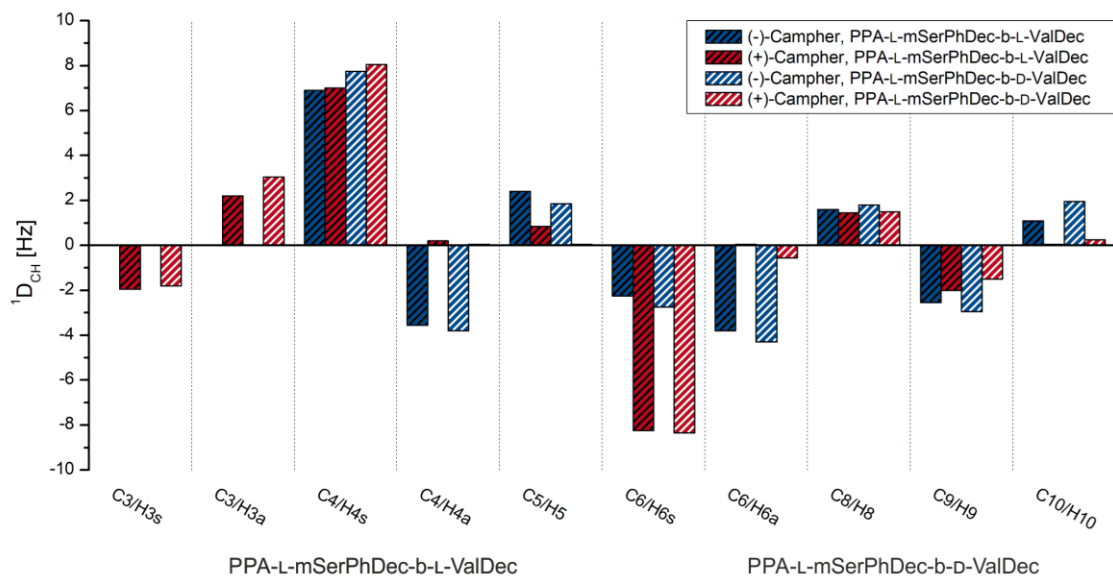


**Abbildung 4.48:** Experimentell bestimmte RDCs von IPC in einer LLC-Phase von PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec **poly-37-b-24** und PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent24** (15.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) von (-)-IPC **2** (blau schraffiert) und (+)-IPC **ent-2** (rot schraffiert), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.23 und Tabelle 6.24.

Auch für Campher wurden Spektren in guter Qualität erhalten (Abbildung 4.49). Für (+)-Campher konnten alle zehn möglichen RDCs mit zufriedenstellender Genauigkeit extrahiert werden. Im Fall des (-)-Enantiomers kam es zu einer zu starken Signalüberlagerung zwischen dem C3/H3s und dem C3/H3a Kernpaar, sodass diese beiden Kopplungen bei der Berechnung des Alignment-Tensors nicht berücksichtigt wurden.



**Abbildung 4.49:** Überlagerung der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von Campher in einer LLC-Phase von oben: PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec **poly-37-b-24** und unten PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent-24** (15.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Das Spektrum des (-)-Enantiomers (blau) wurde referenziert, das Spektrum des (+)-Enantiomers (rot) wurde für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.23 und Tabelle 6.24.

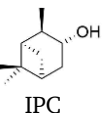



**Abbildung 4.50:** Experimentell bestimmte RDCs von Campher in einer LLC-Phase von PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec **poly-37-b-24** und PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent-24** (15.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ) von (-)-Campher **70** (blau schraffiert) und (+)-Campher **ent-70** (rot schraffiert), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.23 und Tabelle 6.24.

Die Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> zurück gerechneten dipolaren Kopplungen zeigt für alle vier Systeme eine exzellente Korrelation (Abbildung 4.50). Für (-)-Campher decken die RDCs einen Bereich von -4.30 bis 7.75 Hz ab, für (+)-Campher liegen die dipolaren Kopplungen zwischen -8.35 und 8.05 Hz. Schon beim qualitativen Vergleich der experimentellen RDCs für die beiden Enantiomere wird deutlich, dass die Unterschiede geringer sind als für IPC. Die RDCs unterscheiden sich vor allem in ihrer Größe und weniger in ihrem Vorzeichen. Dennoch wird für Campher in **poly-37-b-24** ein GCB von  $0.49 \pm 0.14$  und in **poly-37-b-ent-24** ein GCB von  $0.55 \pm 0.13$  erhalten, was immernoch auf eine sehr gute Enantiodifferenzierung der beiden Blockcopolymer-basierten LLC-Phasen hindeutet.

In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse der RDC-Studien vergleichend mit denen der Homopolymere zusammengefasst. Wird zunächst die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels betrachtet, so fällt auf, dass die in LLC-Phasen der Block-Copolymere beobachtete Quadrupolaufspaltung in etwa dem Mittelwert der in den Homopolymeren ermittelten quadrupolaren Kopplung entspricht. Auch dies ist ein Indiz dafür, dass tatsächlich Block-Copolymere erhalten wurden, bei denen die Struktur der Homopolymere in den jeweiligen Blocksegmenten konserviert wird. Dadurch sind beide Blocksegmente gleichermaßen an der Orientierung von Chloroform beteiligt, wodurch eine gemittelte Quadrupolaufspaltung erhalten wird.

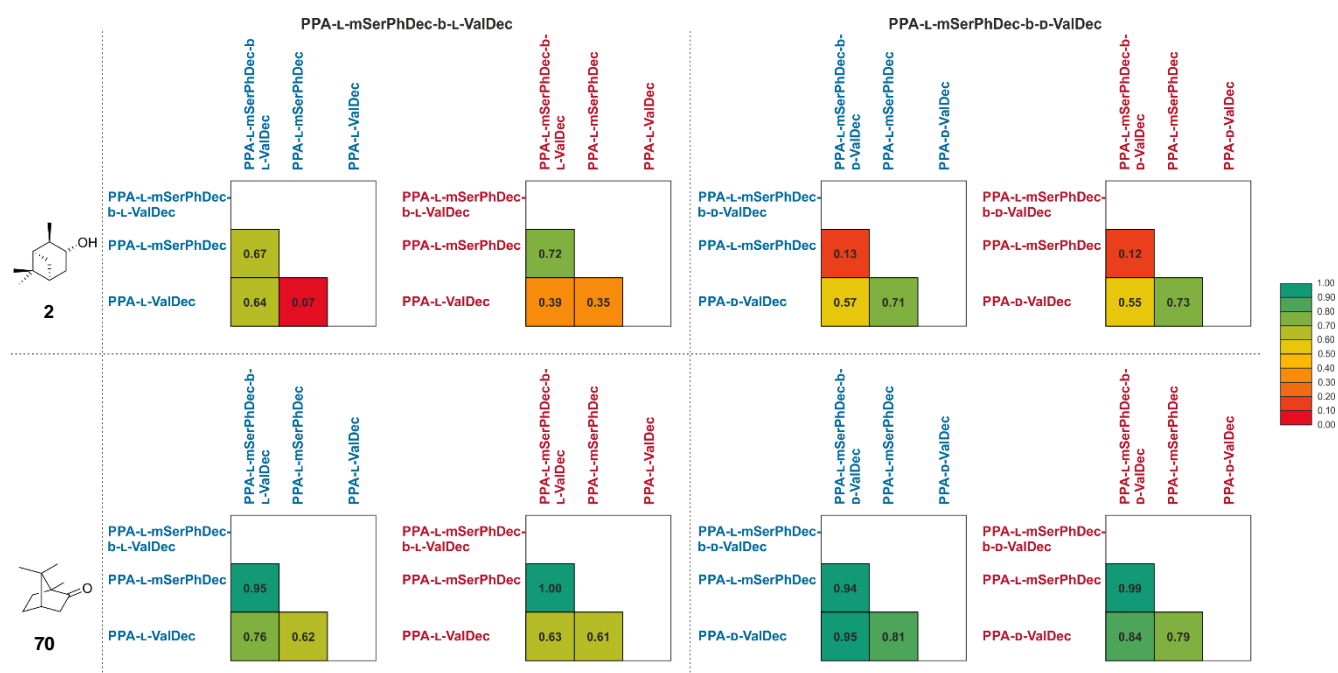
**Tabelle 4.6:** Vergleich der Ergebnisse der RDC-Studien von IPC und Campher in LLC-Phasen der Block-Copolymere **poly-37-b-24** und **poly-37-b-ent-24** und der entsprechenden Homopolymere PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-ValDec **poly-24**. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.23 und Tabelle 6.24.

#	Analyt	poly-37-b-24			poly-37-b-ent-24			poly-37			poly-24			
		wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	GCB	wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	GCB	wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	GCB	wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	GCB	
1	 IPC	(-)	15.0	322.3	0.23	15.0	322.0	0.31	12.0	432.8	0.65	17.0	154.8	0.05
		(+)	15.0	350.6	0.07	15.0	325.6	0.07	12.0	381.3	0.05	17.0	147.8	0.04
2	 Campher	(-)	15.0	340.2	0.49	15.0	341.3	0.55	15.0	562.9	0.28	19.8	90.6	0.90
		(+)	15.0	335.0	0.14	15.0	313.7	0.13	15.0	571.8	0.12	19.0	81.0	0.06

Für IPC ist der Unterschied in der Orientierung der beiden Enantiomere zwar etwas kleiner als in PPA-L-ValDec **poly-24** ( $0.05 \pm 0.04$ ) aber dennoch größer als in PPA-L-mSerPhDec **poly-37** ( $0.65 \pm 0.05$ ). Auch für Campher liegt der GCB in den Block-Copolymer-basierten LLC-Phasen zwischen dem GCB in den beiden LLC-Phasen der Homopolymere ( $0.28 \pm 0.12$  in **poly-37** und  $0.90 \pm 0.06$  in **poly-24**). Beide Block-Copolymere induzierten zwar einen geringeren Unterschied in der Orientierung

der beiden Analyten als das für den jeweiligen Analyten besser geeignete Homopolymer, dennoch wurde für beide Analyten eine sehr gute Enantiodifferenzierung erreicht. Damit konnten mit den Block-Copolymeren zwei Alignmentmedien entwickelt werden, die in der Lage sind sowohl IPC als auch Campher enantiodifferenzierend zu orientieren. Das Ziel durch Copolymerisation ein Medium zu schaffen, das die Eigenschaften der Homopolymere in sich vereint, wurde somit erreicht.

Um den Anteil der beiden Blocksegmente an der Orientierung der Analyten zu untersuchen, wurde der homochirale Tensorvergleich zwischen den Block-Copolymeren und den Homopolymeren berechnet (Abbildung 4.51). Für den Fall, dass beide Blöcke gleichermaßen an der Orientierung des Analyten beteiligt sind, sollte der für die Block-Copolymere ermittelte Alignment-Tensor der mittleren Orientierung der Tensoren der Homopolymere entsprechen. Damit sollte der GCB zwischen dem Block-Copolymer und den beiden Homopolymeren der gleiche sein, da der zum Block-Copolymer gehörige Tensor mit den Tensoren der Homopolymere den gleichen Winkel einschließt. Wird die Orientierung des Analyten vorrangig durch eines der beiden Blocksegmente beeinflusst, wird für den Tensorvergleich des Block-Copolymers mit diesem Block ein GCB von 1 erwartet.



**Abbildung 4.51:** GCB-Matrizen für den homochiralen Tensorvergleich der Block-Copolymere PPA-L-mSerPhDec-L-ValDec **poly-37-b-24** (links) und PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent-24** (rechts) mit den entsprechenden Homopolymeren. Blau: (-)-Enantiomer, rot: (+)-Enantiomer. Statt des Tensorvergleichs des jeweiligen Analyten in PPA-D-ValDec wurde der Tensor des Enantiomers in PPA-L-ValDec betrachtet (**poly-ent-24**  $\approx$  **ent-poly-24**). Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.23 und Tabelle 6.24.

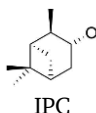
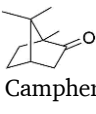


---

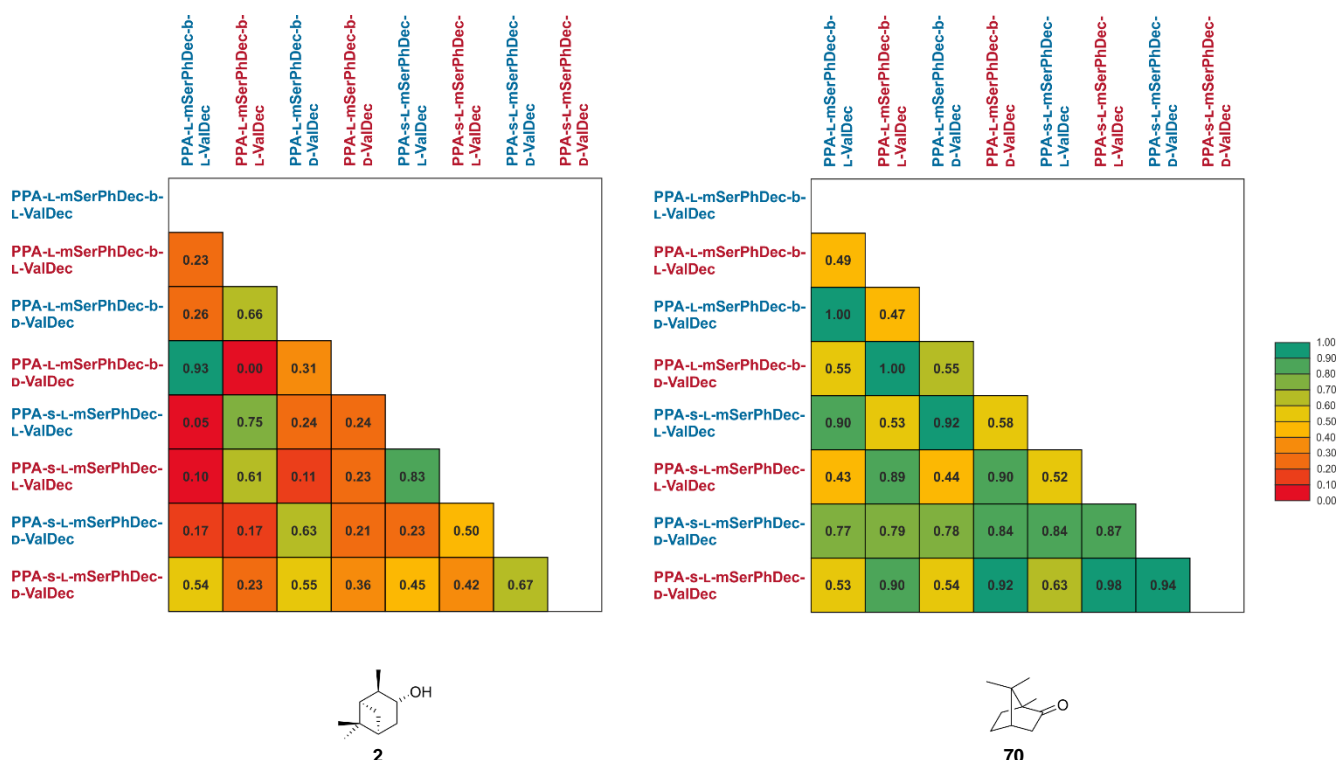
Für IPC konnte keine bevorzugte Orientierung des Analyten an einem der Blocksegmente festgestellt werden. Zwar wird für (-)-IPC in **poly-37-b-24** für den Vergleich mit den Homopolymeren ein sehr ähnlicher GCB (0.67 mit **poly-37** und 0.64 mit **poly-24**) erhalten, was darauf hindeuten könnte, dass beide Blöcke zu gleichen Anteilen an der Orientierung des Analyten beteiligt sind, allerdings konnte dieser Zusammenhang für keines der anderen Systeme mit IPC beobachtet werden. In den drei anderen Fällen wurden sehr unterschiedliche GCB-Werte erhalten. Beide Blöcke scheinen die Orientierung des Analyten zu beeinflussen, allerdings konnte nicht weiter bestimmt werden, wie groß der Anteil des jeweiligen Blocks ist. Im Gegensatz dazu entspricht die Orientierung von Campher in den Block-Copolymeren in etwa der Orientierung in PPA-L-mSerPhDec **poly-37**, was der GCB-Wert nahe 1 (0.94 – 1.00) zeigt. Insbesondere die Orientierung von (+)-Campher in den beiden Medien ist nahezu identisch, obwohl der Analyt in den beiden Homopolymer-basierten Alignmentmedien unterschiedlich orientiert wird. Anscheinend wird Campher bevorzugt am PPA-L-mSerPhDec Blocksegment orientiert, während das PPA-L/D-ValDec-basierte Blocksegment kaum einen Einfluss auf die Orientierung des Analyten hat. Diese Beobachtung spiegelt auch das enantiodifferenzierende Verhalten der Homopolymere wider. Um eine Enantiodifferenzierung zu erzielen, sind möglichst starke Wechselwirkungen des Analyten mit den stereogenen Elementen (Stereozentrum/Helix) des Alignment-Mediums notwendig, um aufgrund von diastereomorphen Wechselwirkungen zwei möglichst unterschiedliche RDC-Datensets zu erhalten. Die RDC-Studien mit IPC deuteten auf keine Bevorzugung eines Blocksegments durch den Analyten hin, vermutlich sind also mit beiden Block-Segmenten attraktive Wechselwirkungen möglich. Für beide Homopolymere wird deshalb eine gute bis exzellente Enantiodifferenzierung von IPC beobachtet. Im Gegensatz dazu ist die Wechselwirkung von Campher mit PPA-L-mSerPhDec **poly-37** stark gegenüber PPA-L-ValDec **poly-24** bevorzugt. Die Wechselwirkungen von Campher mit **poly-24** scheinen also nur schwach ausgeprägt zu sein, wodurch kaum eine Enantiodifferenzierung beobachtet wird.

Zum Vergleich wurden ebenfalls RDC-Studien mit IPC und Campher mit den statistischen Copolymeren PPA-L-s-mSerPhDec-L-ValDec **poly-s-37-24** und PPA-S-L-mSerPhDec-D-ValDec **poly-s-37-ent-24** durchgeführt (Tabelle 4.7).

**Tabelle 4.7:** Vergleich der Ergebnisse der RDC-Studien von IPC und Campher in LLC-Phasen der Block-Copolymere **poly-37-b-24** und **poly-37-b-ent-24** mit den statistischen Copolymeren **poly-s-37-24** und **poly-s-37-ent-24**. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.23 bis Tabelle 6.26.

#	Analyt	poly-37-b-24			poly-37-b-ent-24			poly-s-37-24			poly-s-37-ent-24			
		wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	GCB	wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	GCB	wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	GCB	wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	GCB	
1	 IPC	(-)	15.0	322.3	0.23	15.0	322.0	0.31	18.0	425.7	0.83	17.9	165.6	0.67
		(+)	15.0	350.6	0.07	15.0	325.6	0.07	18.0	428.9	0.03	18.0	186.2	0.04
2	 Campher	(-)	15.0	340.2	0.49	15.0	341.3	0.55	18.0	436.2	0.52	18.0	186.3	0.94
		(+)	15.0	335.0	0.14	15.0	313.7	0.13	18.0	437.6	0.15	18.0	186.0	0.03

Beide statistische Copolymere wiesen eine höhere kritische Konzentration (15.0% für **poly-s-37-24**, 16.0% für **poly-s-37-ent-24**) auf, weshalb die Analyten in LLC-Phasen mit einer höheren Polymerkonzentration vermessen wurden. Während die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels in LLC-Phasen der Block-Copolymere sehr ähnlich war, wird für die statistischen Copolymere eine signifikant unterschiedliche Quadrupolaufspaltung beobachtet. Dies spricht dafür, dass sie eine unterschiedliche Struktur aufweisen. Für beide Analyten konnten zwar RDCs in zufriedenstellender Größe aus den HSQC-CLIP Spektren extrahiert werden, gerade für IPC war die Enantiodifferenzierung der statistischen Copolymere (GCB =  $0.83 \pm 0.03$  für **poly-s-37-24**,  $0.67 \pm 0.04$  für **poly-s-37-ent-24**) allerdings deutlich schlechter als für die Block-Copolymere. Für Campher wurde in LLC-Phasen von **poly-s-37-24** (GCB =  $0.52 \pm 0.15$ ) eine ähnliche Enantiodifferenzierung wie in den Block-Copolymer-Phasen erhalten, im Gegensatz dazu wurden die Enantiomere von Campher in **poly-s-37-ent-24** praktisch identisch orientiert (GCB =  $0.94 \pm 0.03$ ).

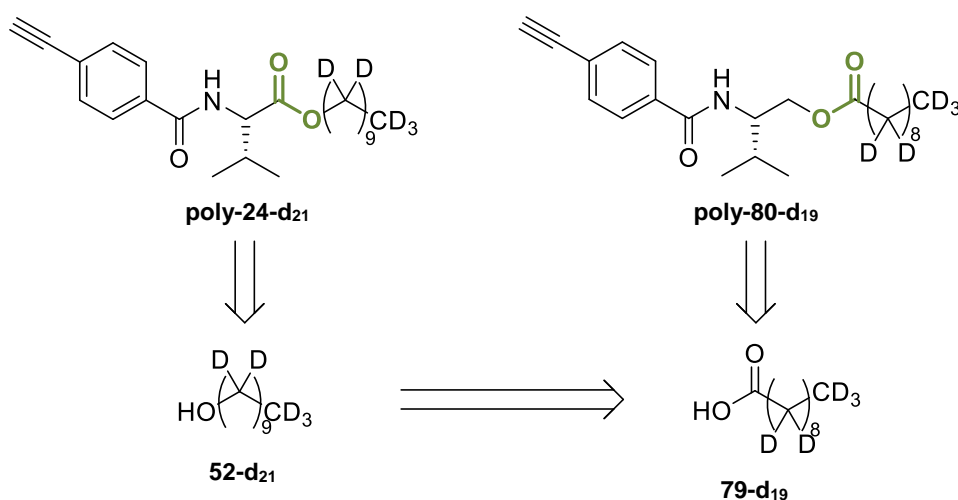


**Abbildung 4.52:** GCB-Matrizen für den Tensorvergleich der Block-Copolymere PPA-L-mSerPhDec-L-ValDec **poly-37-b-24** und PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent24** mit den statistischen Copolymeren PPA-s-L-mSerPhDec **poly-s-37-24** und PPA-s-L-mSerPhDec-D-ValDec **poly-s-37-ent24**. Blau: (-)-Enantiomer, rot: (+)-Enantiomer. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.23 bis Tabelle 6.26.

Die Tensoren von IPC in den LLC-Phasen der vier Copolymeren unterscheiden sich stark in jedem Alignment-Medium wie die GCB-Matrix in Abbildung 4.52 zeigt. Die Orientierung von IPC scheint empfindlich durch Änderungen in der Struktur des Alignment-Mediums beeinflusst zu werden bzw. sie ist abhängig von einer Vielzahl an Strukturelementen. Obwohl in den statistischen Copolymeren nicht mehr die exakte helikale Struktur des PPA-L-mSerPhDec **poly-37** Homopolymers erhalten ist, wird Campher sehr ähnlich orientiert wie in den Block-Copolymeren. Einzige Ausnahme stellt die LLC-Phase aus (-)-Campher in **poly-s-37-ent24** dar. Scheinbar ist vor allem die Wechselwirkung von Campher mit der L-mSerPhDec-Seitenkette verantwortlich für die Orientierung des Analyten und die helikale Überstruktur bzw. das Vorhandensein der L/D-ValDec-Seitenkette hat kaum einen Einfluss. Untersuchungen von NOLL konnten zeigen, dass Campher vermutlich eine Art Bindungstasche mit den funktionellen Gruppen des mSerPhDec-Strukturmotivs bildet (s. Kapitel 2.4, Abbildung 2.20). Er beobachtete, dass bereits kleine Veränderungen der Position der funktionellen Gruppen zu einem Zusammenbruch der Enantiodifferenzierung führten.<sup>[135]</sup> Die Beobachtungen, die mit den Copolymeren gemacht wurden, unterstreichen erneut die Bedeutung dieses Wechselspiels aus funktionellen Gruppen im mSerPhDec-Strukturmotiv für die Enantiodifferenzierung von Campher.

### 4.3 Teildeuterierte Polyacetylene

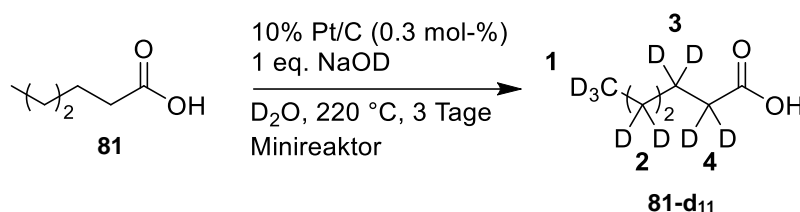
Ein Problem der Strukturaufklärung mit RDCs unter Verwendung von Alignmentmedien stellt das Vorhandensein von Polymerrestsignalen dar, die durch Überlappung mit Signalen des Analyten die Extraktion von RDCs erschweren können. Dies ist insbesondere dann von Belang, wenn der Analyt nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung steht. Ziel war es somit, deuterierte Alignmentmedien zu entwickeln, um in  $^1\text{H}$ -detektierten NMR-Experimenten die Polymerrestsignale unterdrücken zu können und damit eine bessere Spektrenqualität und einfachere Extraktion der RDCs zu erreichen. Als Alignmentmedium wurde das bereits gut etablierte PPA-L-ValDec **poly-24** ausgewählt. Da die intensivsten Polymerrestsignale durch aliphatische Protonen verursacht wurden, lag der Fokus zunächst auf der Deuterierung des Decylrestes. Für Alkohole sind vor allem Protokolle für die Deuterierung der  $\alpha$ -Position beschrieben, nicht aber für die vollständige Deuterierung der Alkylkette. Dagegen konnten in der Literatur verschiedene Protokolle zur Deuterierung von Carbonsäuren gefunden werden. Aus diesem Grund wurde die Syntheseroute ausgehend von Decansäure **79** geplant, die durch Reduktion in Decanol überführt werden kann (Schema 4.12). Zusätzlich wurde neben dem Zielpolymer PPA-L-ValDec auch die Synthese des Analogons P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** geplant, bei dem die Alkohol- und Säurefunktionalität im Polymer umgekehrt wurde. Vorteil dabei ist, dass keine Reduktion der Carbonsäure zum Alkohol notwendig ist, sondern die deuterierte Carbonsäure direkt mit dem Aminoalkohol umgesetzt werden kann. Außerdem bietet der Vergleich der beiden Alignmentmedien die Möglichkeit, den Einfluss der Position des Esters auf das LLC-Phasenverhalten und die Orientierungseigenschaften zu untersuchen.



**Schema 4.12:** Retrosynthetische Zerlegung der geplanten deuterierten Monomere PA-L-ValDec-d<sub>21</sub> **24-d<sub>21</sub>** und Decansäure-(PA-L-Valinol)ester-d<sub>19</sub> **80-d<sub>19</sub>**.

### 4.3.1 Optimierung der Deuterierungsmethode

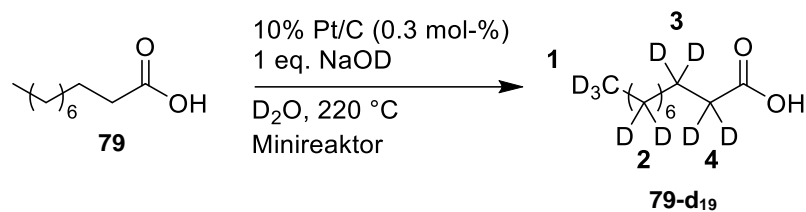
Zunächst galt es, eine geeignete Methode zu finden, um einen möglichst hohen Deuterierungsgrad der Carbonsäure zu erreichen. DARWISH *et al.* [145] beschrieben die Deuterierung von Hexansäure **81** in einem Parr-Reaktor bei 220°C mit einem System aus D<sub>2</sub>O und Pt/C unter basischen Bedingungen. Nach zwei Zyklen konnte dabei ein Deuterierungsgrad von 97% erreicht werden. Die Methode wurde zuerst ebenfalls an Hexansäure getestet, um zu überprüfen, ob die Ergebnisse reproduziert werden können (Schema 4.13).



	%D <sub>1</sub> <sup>[a]</sup>	%D <sub>2</sub> <sup>[a]</sup>	%D <sub>3</sub> <sup>[a]</sup>	%D <sub>4</sub> <sup>[a]</sup>	%D <sub>ges</sub> (NMR) <sup>[a]</sup>	%D <sub>ges</sub> (MS) <sup>[b]</sup>	Ausbeute [%] <sup>[c]</sup>
1. Zyklus	57	50	48	93	60	69	88
2. Zyklus	83	77	73	97	82	85	66
3. Zyklus	88	81	77	98	85	88	51

**Schema 4.13:** Ergebnisse der Deuterierung von Hexansäure **81** mit der Deuterierungsmethode von DARWISH *et al.* [145]. [a] unter Verwendung von Dioxan als interner Standard bestimmt (s. Kapitel 6.2) [b] durch ESI-HRMS bestimmt (s. Kapitel 6.3) [c] die Ausbeute bezieht sich jeweils auf die im ersten Zyklus eingesetzte Menge an Hexansäure.

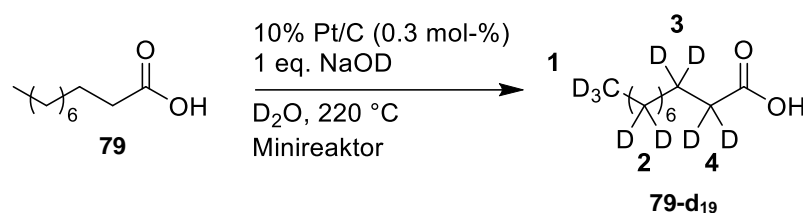
Nach zwei Zyklen lag der Deuterierungsgrad erst bei 85%, weshalb noch ein dritter Zyklus durchgeführt wurde, um zu überprüfen, ob der Deuterierungsgrad dadurch noch einmal gesteigert werden kann. Damit konnten die Protonen der Alkylkette zu 88% gegen Deuteronen ausgetauscht werden. Obwohl nicht ganz der Deuterierungsgrad der Literatur erreicht wurde, stellt dies ein vielversprechendes Ergebnis dar, sodass als nächstes Decansäure **79** deuteriert werden sollte (Schema 4.14). Nach dem ersten Zyklus wurde lediglich ein Deuterierungsgrad von 39% bestimmt. Da gerade im ersten Zyklus die Wahrscheinlichkeit am höchsten ist, dass ein Proton gegen ein Deuteron ausgetauscht wird, wurde erwartet, dass deutlich mehr als drei Zyklen nötig wären, um einen hohen Deuterierungsgrad zu erreichen. Aus diesem Grund wurde die Reaktionszeit in einem neuen Ansatz auf sieben Tage erhöht. Tatsächlich konnte so der Deuterierungsgrad im Vergleich zum ersten Durchgang mit einer Reaktionszeit von lediglich drei Tagen etwa verdoppelt werden. Nach zwei Zyklen konnte der Deuterierungsgrad auf 90% erhöht werden. Ein dritter Zyklus zeigte nur noch eine marginale Erhöhung des Deuterierungsgrades auf 94%.



#	t	Zyklus	%D <sub>1</sub> <sup>[a]</sup>	%D <sub>2</sub> <sup>[a]</sup>	%D <sub>3</sub> <sup>[a]</sup>	%D <sub>4</sub> <sup>[a]</sup>	%D <sub>ges</sub> (NMR) <sup>[a]</sup>	%D <sub>ges</sub> (MS) <sup>[b]</sup>	Ausbeute [%] <sup>[c]</sup>
1	3 Tage	1. Zyklus	42	23	17	95	33	39	92
	7 Tage	1. Zyklus	85	65	56	92	70	74	94
2	7 Tage	2. Zyklus	93	84	83	97	87	90	92
	7 Tage	3. Zyklus	89	86	87	98	88	94	86

**Schema 4.14:** Ergebnisse der Deuterierung von Decansäure **79** angelehnt an die Deuterierungsmethode von DARWISH *et al.*<sup>[145]</sup>. [a] unter Verwendung von Dioxan als interner Standard bestimmt (s. Kapitel 6.2) [b] durch ESI-HRMS bestimmt (s. Kapitel 6.3) [c] die Ausbeute bezieht sich jeweils auf die im ersten Zyklus eingesetzte Menge an Decansäure.

Bisher wurde jeweils 1.00 g Startmaterial eingesetzt, in der Literatur hingegen konnte die Deuterierung in deutlich größerem Maßstab (13 g Hexansäure **81**) durchgeführt werden. Deshalb sollte die Reaktion nun auf ihre Skalierbarkeit untersucht werden (Schema 4.15). Bei der Deuterierung von 5.00 g Decansäure war ein deutlicher Einbruch des Deuterierungsgrades zu erkennen. Statt eines Deuterierungsgrades von ursprünglich 74% nach einem Zyklus wurden nur noch 32% erreicht. Da in einem Reaktor mit dem gleichen Gesamtvolumen (90 mL) gearbeitet wurde, die Menge an Deuteriumoxid jedoch erhöht wurde (von 12 mL auf 60 mL), erhöht sich auch der Druck im Reaktor. Dies scheint sich negativ auf den Austausch der Protonen gegen Deuteronen auszuwirken. Bei einer etwas niedrigeren Ansatzgröße von 2.50 g wurde hingegen bereits nach einem Zyklus ein Deuterierungsgrad von 90% erzielt. Dies entspricht einem Füllstand des Reaktors von etwa 30%. Durch einen weiteren Zyklus konnte der Deuterierungsgrad sogar auf 98% erhöht werden, sodass kein dritter Zyklus mehr nötig war. Dies verdeutlicht den großen Einfluss des Füllstandes des Reaktors und damit einhergehend des Drucks während der Reaktion auf den Deuterierungsgrad. Die Erhöhung der Reaktionszeit von sieben Tagen auf 14 Tage führte zu keiner weiteren Erhöhung des Deuterierungsgrades. Als optimale Reaktionsbedingungen für die Perdeuterierung von Decansäure konnte damit eine Reaktionszeit von sieben Tagen in jeweils zwei Zyklen bei einer Ansatzgröße von 2.50 g festgelegt werden, wobei hohe Deuterierungsgrade mit guter Reproduzierbarkeit erreicht werden konnten.

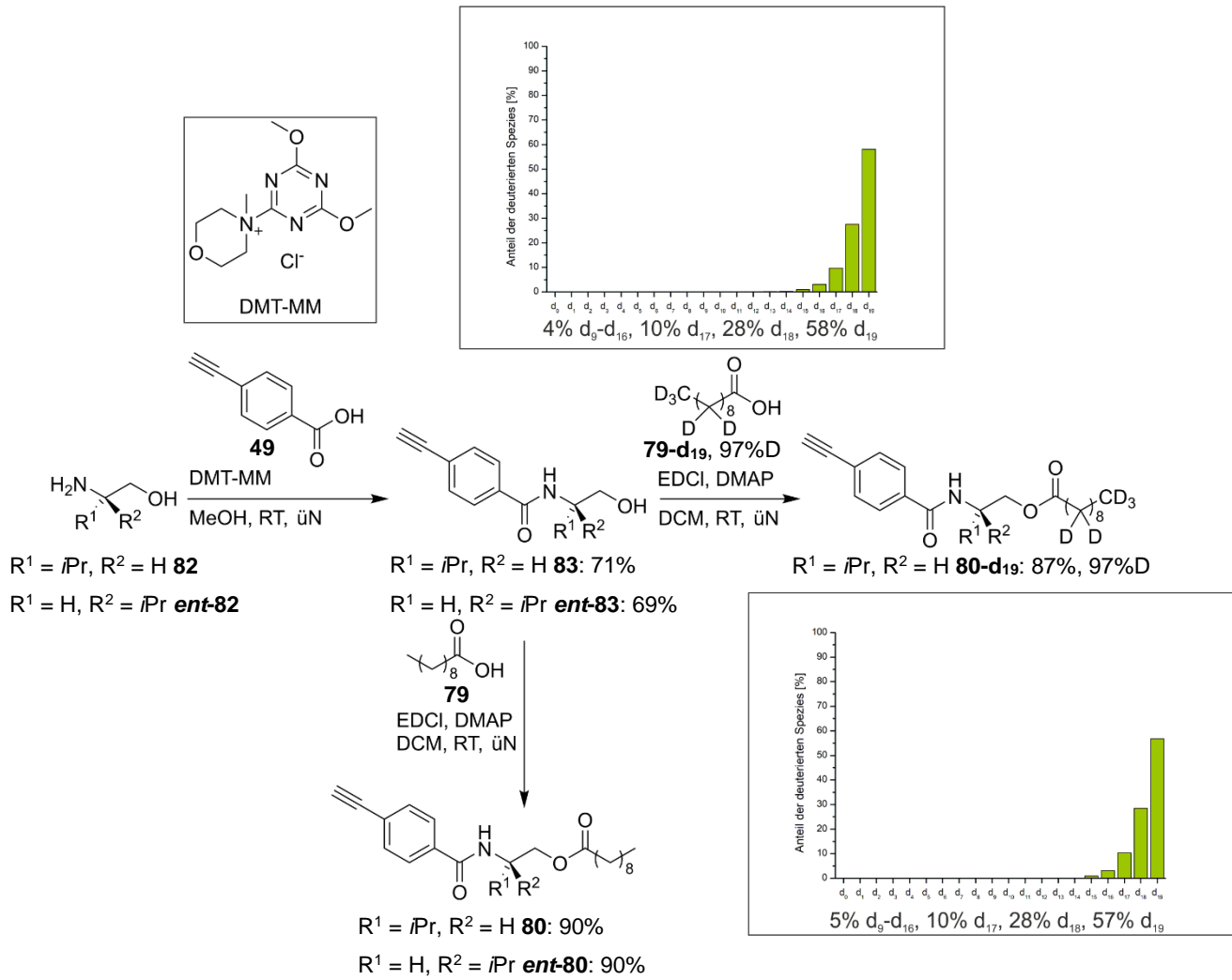


#	Ansatzgröße	t	Zyklus	%D <sub>1</sub>	%D <sub>2</sub>	%D <sub>3</sub>	%D <sub>4</sub>	%D <sub>ges</sub> (NMR)	%D <sub>ges</sub> (MS) <sup>[c]</sup>	Ausbeute [%] <sup>[d]</sup>
1	1.00 g	7 Tage	1. Zyklus	85 <sup>[a]</sup>	65 <sup>[a]</sup>	56 <sup>[a]</sup>	92 <sup>[a]</sup>	70 <sup>[a]</sup>	74	94
		7 Tage	2. Zyklus	93 <sup>[a]</sup>	84 <sup>[a]</sup>	83 <sup>[a]</sup>	97 <sup>[a]</sup>	87 <sup>[a]</sup>	90	92
		7 Tage	3. Zyklus	89 <sup>[a]</sup>	86 <sup>[a]</sup>	87 <sup>[a]</sup>	98 <sup>[a]</sup>	<b>88<sup>[a]</sup></b>	<b>94</b>	86
2	5.00 g	7 Tage	1. Zyklus	35 <sup>[b]</sup>	23 <sup>[b]</sup>	17 <sup>[b]</sup>	95 <sup>[b]</sup>	<b>32<sup>[b]</sup></b>	n.b.	96
3	2.50 g	7 Tage	1. Zyklus	88 <sup>[b]</sup>	89 <sup>[b]</sup>	88 <sup>[b]</sup>	89 <sup>[b]</sup>	89 <sup>[b]</sup>	90	94
		7 Tage	2. Zyklus	96 <sup>[b]</sup>	97 <sup>[b]</sup>	97 <sup>[b]</sup>	97 <sup>[b]</sup>	<b>97<sup>[b]</sup></b>	<b>98</b>	83
4	2.50 g	7 Tage	1. Zyklus	88 <sup>[b]</sup>	88 <sup>[b]</sup>	89 <sup>[b]</sup>	90 <sup>[b]</sup>	89 <sup>[b]</sup>	94	84
		7 Tage	2. Zyklus	96 <sup>[b]</sup>	96 <sup>[b]</sup>	95 <sup>[b]</sup>	98 <sup>[b]</sup>	<b>96<sup>[b]</sup></b>	<b>97</b>	76
4	2.50 g	14 Tage	1. Zyklus	90 <sup>[b]</sup>	89 <sup>[b]</sup>	90 <sup>[b]</sup>	90 <sup>[b]</sup>	<b>90<sup>[b]</sup></b>	<b>n.b.</b>	90

**Schema 4.15:** Optimierung der Deuterierung von Decansäure **79** angelehnt an die Deuterierungsmethode von DARWISH *et al.*<sup>[145]</sup>. [a] unter Verwendung von Dioxan als interner Standard bestimmt (s. Kapitel 6.2) [b] unter Verwendung von 1,4-Dimethoxybenzol als interner Standard bestimmt (s. Kapitel 6.2) [c] durch ESI-HRMS bestimmt (s. Kapitel 6.3) [d] die Ausbeute bezieht sich jeweils auf die im ersten Zyklus eingesetzte Menge an Decansäure.

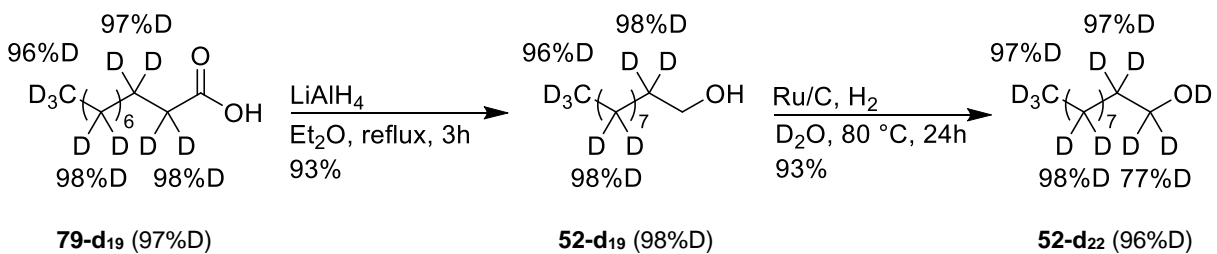
### 4.3.2 Synthese und Polymerisation der deuterierten Polymere

Da es sich bei dem geplanten Polymer P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** um ein bisher literaturunbekanntes Polyacetylen handelt, das noch nicht auf seine Orientierungseigenschaften in LLC-Phasen untersucht wurde, wurde sowohl das L- als auch das D-konfigurierte Monomer auch in nicht-deuterierter Form synthetisiert. Dazu wurde zunächst L/D-Valinol **82/ent-82** mit *p*-Ethinylbenzoesäure **49** zum Amid PA-L/D-Valinol **83/ent-83** gekuppelt. Die Carbonsäure wurde mit dem Triazinderivat DMT-MM aktiviert. Obwohl prinzipiell auch die Bildung eines Esters durch Reaktion der Alkoholfunktionalität mit der aktivierten Carbonsäure möglich wäre, wird diese Nebenreaktion nicht beobachtet. PA-L/D-Valinol **83/ent-83** wurde anschließend mit Decansäure **79** zum Monomer Decansäure(PA-L/D-Valinol)ester **80/ent-80** umgesetzt. Um zum deuterierten Monomer **80-d<sub>19</sub>** zu gelangen, wurde analog PA-L-Valinol **83** mit der deuterierten Decansäure **79-d<sub>19</sub>** (97%D) umgesetzt. Decansäure(PA-L-Valinol)ester-d<sub>19</sub> **80-d<sub>19</sub>** konnte mit einer Ausbeute von 87% isoliert werden, wobei der Decansäurerest zu 97% deuteriert vorlag (Schema 4.16).



**Schema 4.16:** Synthese von Decans\u00e4ure(PA-L/D-Valinol)ester **80/ent-80** und Decans\u00e4ure(PA-L-Valinol)ester **80-d<sub>19</sub>**, sowie mittels ESI-HRMS bestimmter Anteil der deuterierten Spezies (s. Kapitel 6.3).

Um zum deuterierten Monomer PA-L-ValDec-d<sub>21</sub> **24-d<sub>21</sub>** zu gelangen, musste die deuterierte Decans\u00e4ure **79-d<sub>19</sub>** zun\u00e4chst in Decanol \u00fcberf\u00fchrt werden (Schema 4.17).

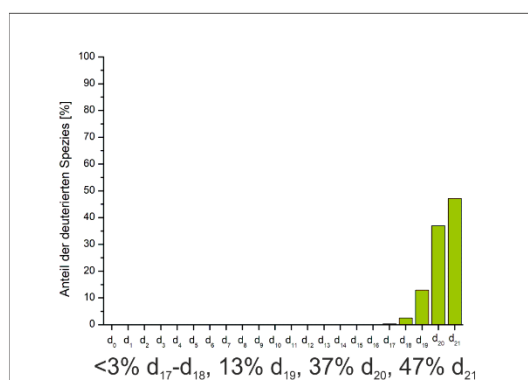
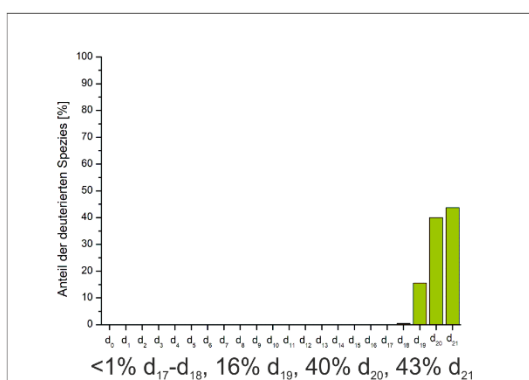
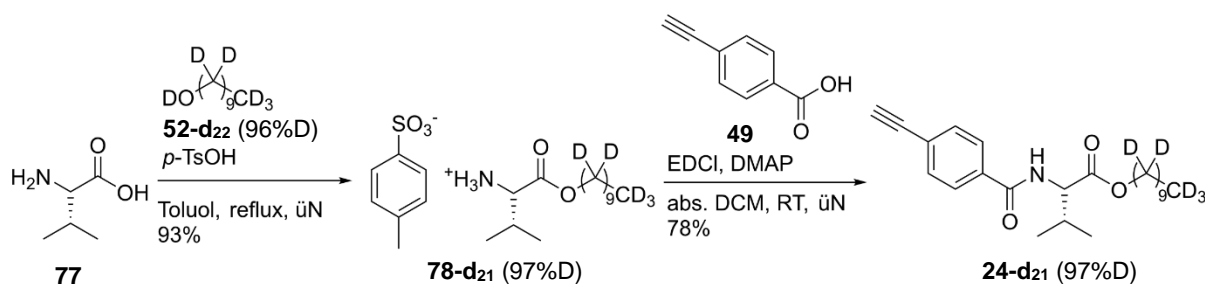


**Schema 4.17:** Synthese von deuteriertem Decanol **52-d<sub>22</sub>** durch Reduktion von Decans\u00e4ure **79-d<sub>19</sub>** und anschließender Deuterierung der  $\alpha$ -Position.



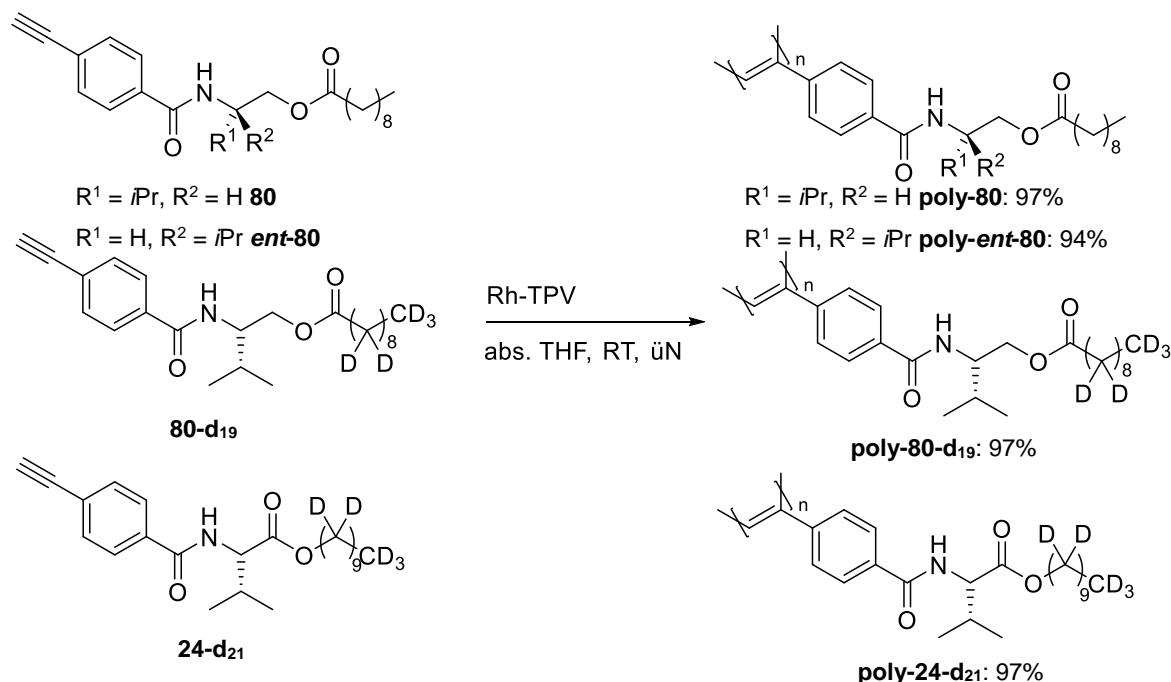
Prinzipiell würde die Reduktion der deuterierten Decansäure **79-d<sub>19</sub>** mit LiAlD<sub>4</sub> direkt zum vollständig deuterierten Decanol führen. Aufgrund des hohen Preises von LiAlD<sub>4</sub> und des Vorhandenseins von Methoden zur Deuterierung der  $\alpha$ -Position von Alkoholen wurde die Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> durchgeführt, wodurch Decanol **52-d<sub>19</sub>** erhalten wurde. Dadurch, dass die  $\alpha$ -Position nicht deuteriert vorlag, konnte der Anteil an Deuteronen an den anderen Positionen direkt aus dem <sup>1</sup>H-NMR ohne Verwendung eines zusätzlichen Standards bestimmt werden. Die Bestimmung des Deuterierungsgrades mittels ESI-HRMS war nicht möglich, da Decanol sich als nicht stabil unter den gewählten Bedingungen herausstellte. Anschließend wurde die  $\alpha$ -Position nach der Deuterierungsmethode von SAJIKI *et al.*<sup>[146]</sup> mit dem ternären System aus Ru/C, D<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> deuteriert. Obwohl in der Literatur unter identischen Bedingungen für die  $\alpha$ -Position des Alkohols ein Deuterierungsgrad von 99% beschrieben wurde, konnte nur ein Deuterierungsgrad von 77% erreicht werden.

Der bereits in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Route zur Synthese von nicht-deuteriertem PA-L-ValDec **24** folgend, wurde L-Valin **77** zunächst mit dem deuterierten Decanol **52-d<sub>22</sub>** verestert und anschließend mit *p*-Ethynylbenzoesäure **49** zum deuterierten Monomer PA-L-ValDec-d<sub>21</sub> **24-d<sub>21</sub>** umgesetzt. Dabei konnte ein Deuterierungsgrad von 97% erzielt werden (Schema 4.18).



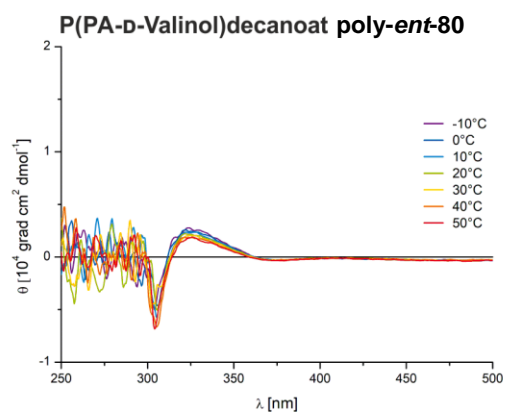
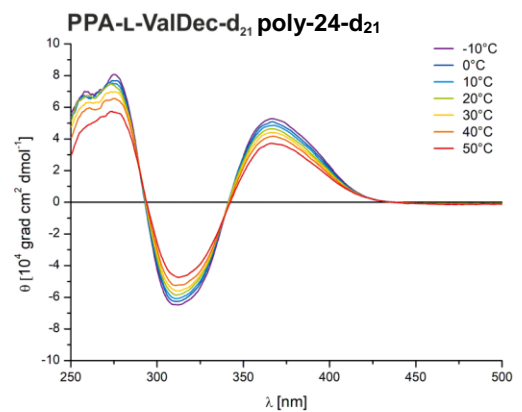
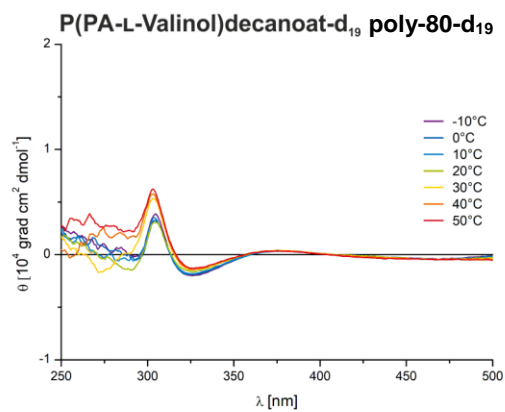
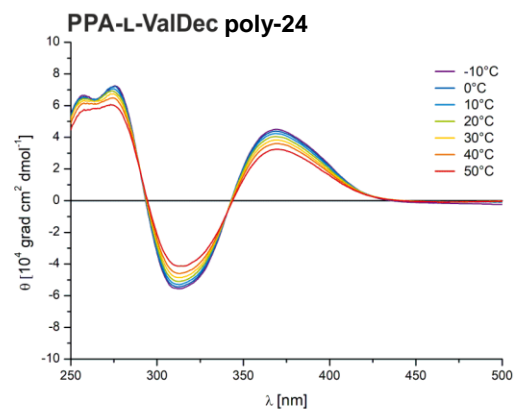
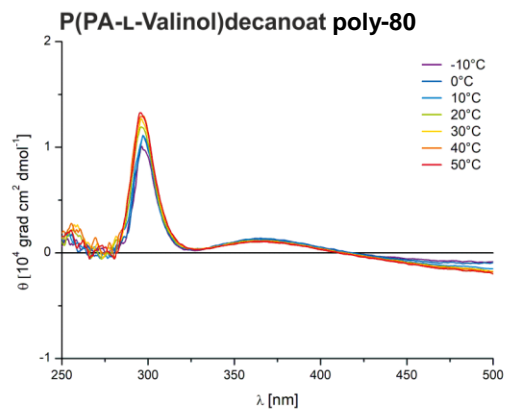
**Schema 4.18:** Synthese von deuteriertem PA-L-ValDec-d<sub>21</sub> **24-d<sub>21</sub>**, sowie mittels ESI-HRMS bestimmte Anteil der deuterierten Spezies (s. Kapitel 6.3).

Die Monomere wurden anschließend analog der bisher beschriebenen Polymerisationen mit dem Rh-TPV-Initiatorsystem polymerisiert (Schema 4.19). Dabei konnten hohe Ausbeuten von 94% bis 97% erzielt werden.



**Schema 4.19:** Polymerisation von Decansäure(PA-L/D-Valinol)ester **80/ent-80** und der deuterierten Monomere Decansäure(PA-L-Valinol)ester-d<sub>19</sub> **80-d<sub>19</sub>** und PA-L-ValDec-d<sub>21</sub> **24-d<sub>21</sub>**.

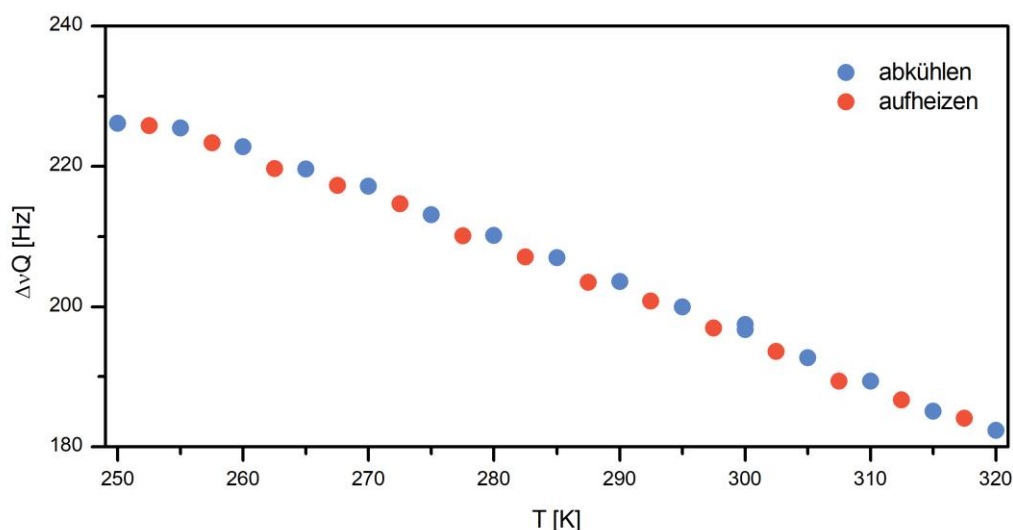
Anschließend wurden die Polymere mittels GPC und CD-Spektroskopie charakterisiert. Die GP-Chromatogramme sind in Kapitel 6.16.6 und 6.16.7 zu finden. Auffällig ist zunächst, dass die Valinol-basierten Polymere einen von den bisher betrachteten Polymeren unterschiedlichen Verlauf des CD-Spektrum aufweisen (Abbildung 4.53). Es ist lediglich ein sehr schwacher COTTON-Effekt bei  $\lambda = 365$  nm zu erkennen, was dafürspricht, dass keine helikale Überstruktur ausgebildet wurde bzw. keine deutlich bevorzugte Gangrichtung vorhanden ist. Da sich P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** zu PPA-L-ValDec **poly-24** lediglich in der Position der Carbonylgruppe des Esters unterscheidet, muss dies eine direkte Folge daraus sein. Da die Helix über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird, könnte durch die Inversion des Esters das H-Brücken-Netzwerk gestört werden, wodurch sich keine Helix mehr ausbilden kann. Das CD-Spektrum von PPA-L-ValDec-d<sub>21</sub> entspricht dem des undeuterierten PPA-L-ValDec. Die Deuterierung des aliphatischen Rests scheint also entsprechend der Erwartungen keine Auswirkungen auf den Aufbau der Helix zu haben.



**Abbildung 4.53:** Temperaturabhängige CD-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  der nicht-deutierten Polymere P(PA-L/D-Valinol)decanoat **poly-80/-ent-80** und des deuterierten Analogons **poly-80-d<sub>19</sub>**, sowie von PPA-L-ValDec-d<sub>21</sub> **poly-24-d<sub>21</sub>**. Zum Vergleich ist auch das CD-Spektrum des nicht-deutierten PPA-L-ValDec **poly-24** dargestellt.

### 4.3.3 Phasenverhalten von P(PA-L-Valinol)decanoat

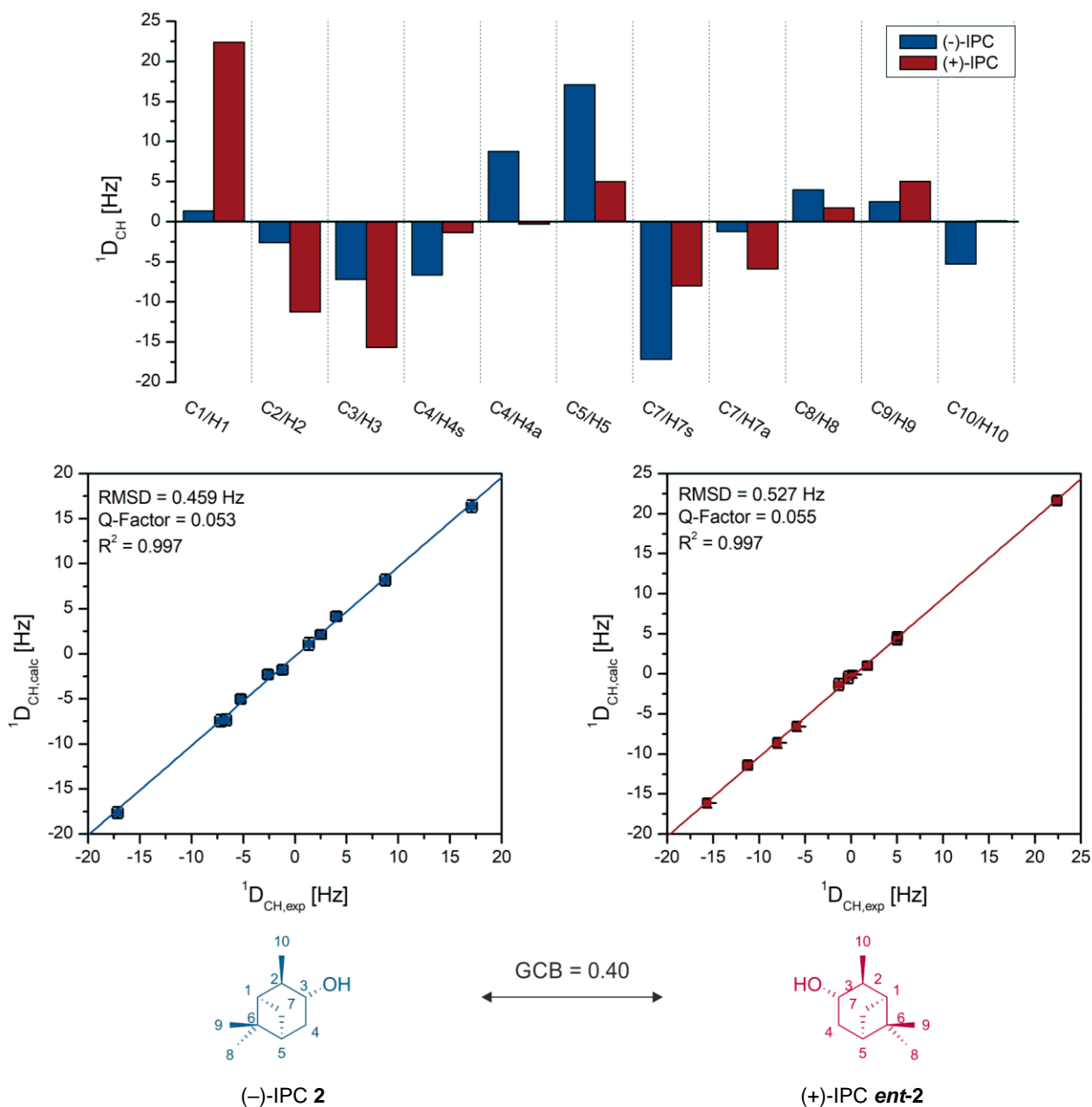
Da es sich bei P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** um ein literaturunbekanntes Polymer handelt, wurde zunächst das generelle Phasenverhalten des Polymers untersucht. Obwohl zumindest unter den gewählten Messbedingungen mittels CD-Spektroskopie keine helikale Überstruktur nachgewiesen werden konnte, wurde die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase oberhalb einer kritischen Konzentration von nur 7.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  beobachtet. Damit weist **poly-80** im Vergleich zu anderen bisher untersuchten Polyacetylenen eine extrem niedrige kritische Konzentration auf. Gerade durch das scheinbare Fehlen einer stark ausgeprägten helikalen Überstruktur ist dies erstaunlich, da die Störung des Wasserstoffbrücken-Netzwerkes üblicherweise zu einer geringeren Persistenzlänge und damit zu einer Destabilisierung der flüssigkristallinen Phase führt. Dadurch wiederum sind höhere Polymerkonzentrationen notwendig, um einen vollständig anisotropen Charakter in der LLC-Phase zu erreichen. Die niedrige kritische Konzentration von P(PA-L-Valinol)decanoat zeigt aber, dass dennoch eine sehr stabile LLC-Phase ausgebildet wird. Die temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung zeigt, dass die LLC-Phase über einen breiten Temperaturbereich stabil ist (Abbildung 4.54). Auffällig ist, dass die Quadrupolaufspaltung sich über den betrachteten Temperaturbereich von 70 K um nur etwa 50 Hz verändert. Im Gegensatz dazu deckt die Quadrupolaufspaltung in LLC-Phasen von PPA-L-ValDec einen Bereich von 150 Hz ab. Die Veränderung der Temperatur scheint also nur einen geringen Einfluss auf die LLC-Phase zu haben, was erneut die hohe Stabilität der flüssigkristallinen Phase bestätigt.



**Abbildung 4.54:** Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur (250 – 320 K) in einer LLC-Phase von P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** (10.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27.

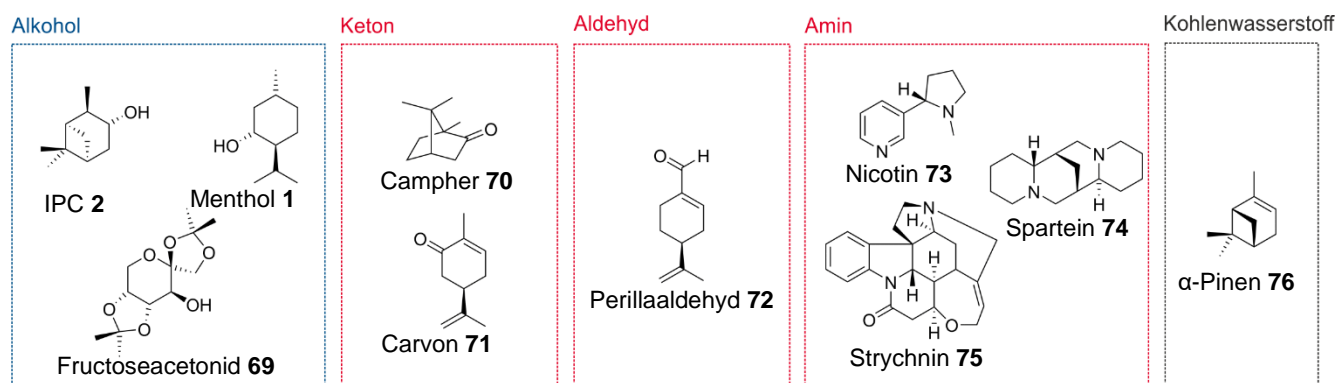
Das Orientierungsverhalten des Alignment-Mediums wurde zunächst anhand von IPC untersucht (Abbildung 4.55). Für beide Enantiomere konnten alle RDCs in exzellenter Genauigkeit aus den HSQC-CLIP-Spektren extrahiert werden. Die RDCs bewegten sich in einem Bereich von etwa  $-20$  Hz bis

25 Hz. Es wird deutlich, dass sich die RDCs für (-)- und (+)-IPC teils stark in ihrer Größe und teilweise auch dem Vorzeichen der dipolaren Kopplung unterscheiden, was bereits auf die Fähigkeit des Alignment-Mediums zur Enantiodifferenzierung hindeutet. Der durch den heterochiralen Tensorvergleich ermittelte GCB-Wert von  $0.40 \pm 0.05$  bestätigt diese Beobachtung. Im Vergleich zu PPA-L-ValDec **poly-24** (GCB = 0.02) ist der ermittelte GCB-Wert zwar etwas höher, es liegt aber immer noch eine deutliche Differenzierung der beiden Enantiomere vor.



**Abbildung 4.55:** Experimentell bestimmte RDCs von IPC in einer LLC-Phase von P(PA-L-Valinol)decanonat **poly-80** (10.0% (w/w) in  $CDCl_3$ ), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27.

Aufgrund der sehr niedrigen kritischen Konzentration und der Fähigkeit, zumindest IPC enantiodifferenzierend zu orientieren, stellte sich P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** als vielversprechendes Alignment-Medium heraus. Um zu überprüfen, inwieweit dieses Orientierungsverhalten auf andere Analyten übertragen werden kann, wurde eine Breitbandstudie mit den bereits in Kapitel 4.1.4 vorgestellten Analyten durchgeführt. Für genauere Ausführungen bezüglich der Strukturen und möglicher Konformere dieser Analyten sei auf dieses Kapitel verwiesen. Die untersuchten Analyten sind in Abbildung 4.56 erneut dargestellt. Diese Analyten wurden bereits in LLC-Phasen von PPA-L-ValDec **poly-24** untersucht<sup>[132]</sup>, sodass der Vergleich der Ergebnisse der RDC-Studien direkte Rückschlüsse auf den Einfluss der Position der Carbonylgruppe im Polymer auf die Orientierungseigenschaften verschiedener Analyten zulässt. Um die Fähigkeit des Alignmentmediums zur Differenzierung der Enantiomere eines Analyten zu bestimmen, wurden Messungen unter diastereomorphen Bedingungen durchgeführt, d.h. entweder wurden beide Enantiomere im Alignmentmedium mit der gleichen Absolutkonfiguration oder ein Enantiomer in LLC-Phasen beider Absolutkonfigurationen vermessen.



**Abbildung 4.56:** Ausgewählte Analyten für die Breitbandstudie in LLC-Phasen von P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80**. Bei blau markierten Analyten handelt es sich um Wasserstoffbrücken-Donoren, bei rot markierten um H-Brücken-Akzeptoren.

Die Ergebnisse der Breitbandstudie sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die Balkendiagramme mit den ermittelten RDCs sowie die Gegenüberstellung der experimentellen und theoretisch berechneten Werte für jeden Analyten sind im Anhang (Kapitel II.6) dargestellt. Alle zehn Analyten konnten erfolgreich in LLC-Phasen von **poly-80** orientiert und RDCs in einem aussagekräftigen Bereich extrahiert werden. Für die meisten Analyten konnte eine gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretisch berechneten RDCs gefunden werden.

**Tabelle 4.8:** Ergebnisse der RDC-Analyse verschiedener Analyten in einer LLC von P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80**. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.29.

#	Analyt <sup>[a]</sup>	wt [%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	$^1D_{CH,min}$ [Hz]	$^1D_{CH,max}$ [Hz]	GCB	RMSD [Hz]	Q-Faktor	R <sup>2</sup>	
1	IPC	(-)/L	10.0	184.9	-17.15	17.10	<b>0.40</b>	0.459	0.053	0.997
		(+)/L	10.0	187.5	-15.65	22.40		0.527	0.055	0.997
2	Menthol	(+)/L	12.0	244.1	-14.00	1.85	<b>0.66</b>	0.385	0.058	0.991
		(+)/D	12.0	249.0	-7.85	0.70		0.250	0.078	0.992
3	Fructose-acetonid	D/L	12.0	253.3	-24.50	4.90	<b>0.92</b>	0.614	0.049	0.996
		D/D	12.0	252.0	-26.30	3.50		1.023	0.076	0.990
4	Campher	(-)/L	12.0	251.0	-8.50	14.10	<b>0.98</b>	0.343	0.051	0.997
		(+)/L	12.0	254.1	-9.30	14.80		0.446	0.061	0.996
5	Carvon	(-)/L	12.0	259.5	-10.00	3.70	<b>0.11</b>	0.386	0.074	0.992
		(-)/D	12.0	251.2	-9.20	7.10		0.484	0.086	0.990
6	Perilla-aldehyd	(-)/L	12.0	254.3	-17.63	16.03	<b>0.89</b>	1.001	0.075	0.993
		(-)/D	12.0	254.3	-13.20	15.23		0.594	0.061	0.995
7	Nicotin	(-)/L	12.0	260.5	-9.60	20.30	<b>0.86</b>	0.794	0.086	0.993
		(-)/D	12.0	251.5	-7.20	21.10		0.187	0.021	1.000
8	Sparteïn	(-)/L	12.0	262.9	-12.10	20.30	<b>0.78</b>	0.803	0.104	0.987
		(-)/D	12.0	259.9	-16.85	21.35		1.011	0.120	0.986
9	Strychnin	(-)/L	12.0	256.8	-20.60	25.65	<b>0.95</b>	1.277	0.093	0.991
		(-)/D	12.0	261.1	-20.05	28.85		1.295	0.096	0.991
10	$\alpha$ -Pinen	(-)/L	12.0	257.2	-16.75	11.15	<b>0.40</b>	0.200	0.028	0.999
		(-)/D	12.0	259.0	-5.95	20.25		0.311	0.040	0.998

[a] Der erste Stereodeskriptor gibt die Konfiguration des Analyten an, der zweite die des verwendeten Polymers.

#### 4.3.4 Vergleich des Orientierungsverhaltens von P(PA-L-Valinol)decanoat und PPA-L-ValDec

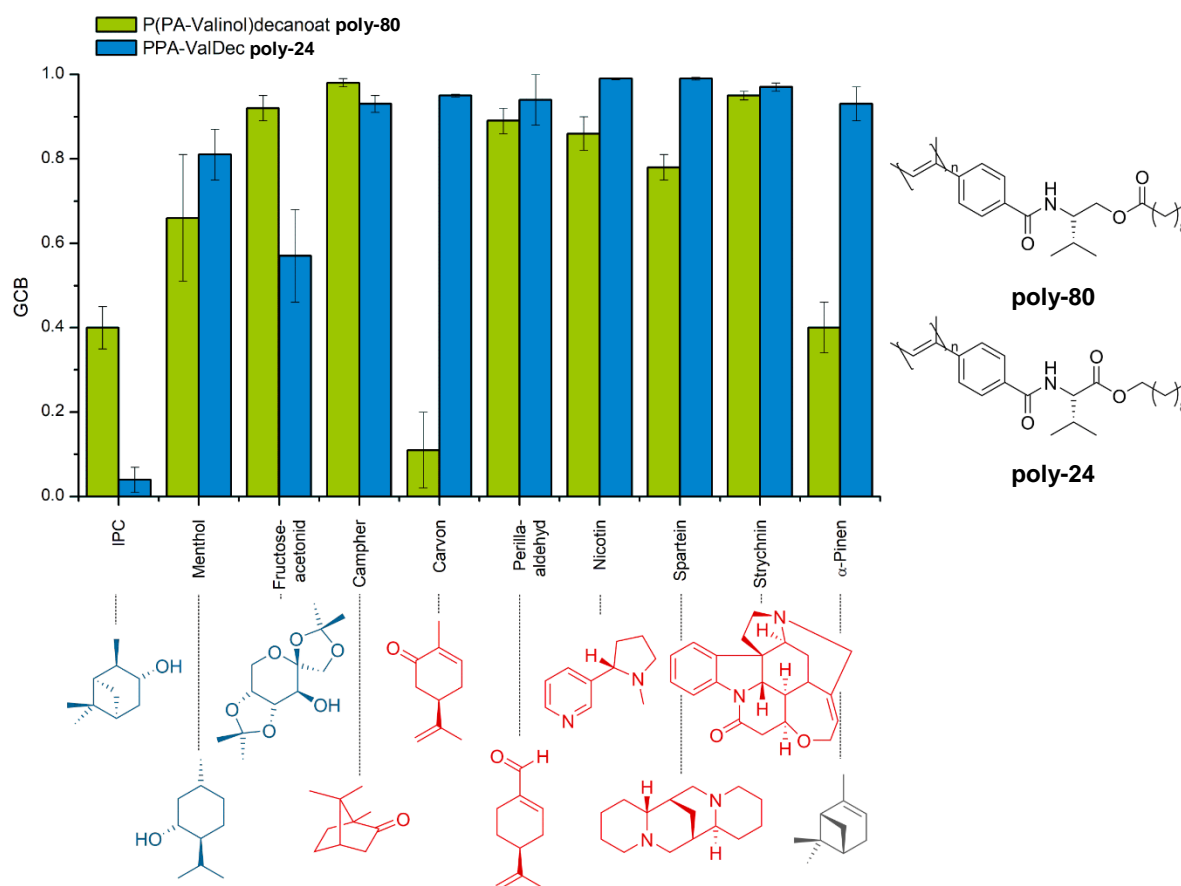
Wie eingangs erwähnt, ist bei den beiden Polyacetylenen P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** und PPA-L-ValDec **poly-24** nur der Ester invertiert, ansonsten sind die Monomere identisch. Zusammenfassend soll an dieser Stelle diskutiert werden, welche Auswirkungen diese strukturelle Änderung auf die Polymereigenschaften und das Orientierungsverhalten hat. In Tabelle 4.9 sind einige relevante Eigenschaften der beiden Polymere zusammengefasst. Zunächst fällt auf, dass das CD-Signal bei 365 nm von PPA-ValDec **poly-24** etwa 35-mal höher als das von P(PA-Valinol)decanoat **poly-80** ist. Dies bedeutet, dass die Helix von **poly-80** zumindest unter diesen Messbedingungen deutlich weniger stark ausgeprägt ist. Dennoch zeigt die extrem niedrige kritische Konzentration von **poly-80**, dass das Polymer in der Lage ist, sehr stabile LLC-Phasen auszubilden. Die Position der Estergruppe scheint also einerseits einen hohen Einfluss auf die Ausbildung der helikalen Überstruktur und andererseits auf die LLC-Phasenstabilität zu haben. Überraschend ist jedoch, dass trotz der weniger stark ausgeprägten Helix von **poly-80** eine deutlich bessere Phasenstabilität erreicht wird. Beide Polymere weisen knapp über ihrer kritischen Konzentration eine sehr ähnliche Quadrupolaufspaltung des deuterierten Lösungsmittels  $\text{CDCl}_3$  auf, obwohl sich die Polymerkonzentrationen stark unterscheiden. Dies deutet darauf hin, dass Chloroform von **poly-80** deutlich stärker orientiert wird als von **poly-24**, da die Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in einer LLC-Phase von **poly-80** bei gleicher Konzentration wie **poly-24** deutlich höher wäre.

**Tabelle 4.9:** Polymer- und Orientierungseigenschaften von P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** und PPA-ValDec **poly-24**.

#	Alignment-medium	CD (365 nm, 20°C) [grad cm <sup>2</sup> d mol <sup>-1</sup> ]	c <sub>Krit</sub> in $\text{CDCl}_3$ [wt%]	$\Delta\nu_Q$ [Hz]
1	P(PA-Valinol)-decanoat	1120	7.0%	112.0 (7.0%)
2	PPA-ValDec	39723	15.0%	126.8 (17.0%)

In Abbildung 4.57 sind die GCB-Werte der Analyten der Breitbandstudie in LLC-Phasen von P(PA-Valinol)decanoat **poly-80** und PPA-ValDec **poly-24** vergleichend dargestellt. Die Analyten sind dabei danach sortiert, ob sie als H-Brücken-Donor bzw. -Akzeptor fungieren können bzw. keine entsprechende Funktionalität besitzen.





**Abbildung 4.57:** Gegenüberstellung der GCB-Werte für verschiedene Analyten in LLC-Phasen von P(PA-Valinol)decanoat **poly-80** und PPA-ValDec **poly-24**. Blau: H-Brücken-Donoren, rot: H-Brücken-Akzeptoren, grau: weder H-Brücken-Donor noch -Akzeptor. GCB-Werte in PPA-ValDec entnommen aus Literatur<sup>[132]</sup>.

In Phasen von PPA-ValDec **poly-24** zeigte sich, dass insbesondere Analyten mit H-Brücken-Donor-Funktionalität mäßig bis stark enantiodifferenziert wurden, während für Analyten ohne entsprechende funktionelle Gruppen kaum eine Enantiodifferenzierung gefunden werden konnte.<sup>[132]</sup> Auch in Phasen von P(PA-Valinol)decanoat **poly-80** konnte für IPC und Menthol als zwei Vertreter der H-Brücken-Donoren eine gute Enantiodifferenzierung nachgewiesen werden. Für Fructoseacetonid, das ebenfalls eine Alkoholfunktionalität trägt, wurde hingegen mit einem GCB von 0.92 keine deutliche Enantiodiskriminierung gefunden. Die Analyten mit Aminfunktionalität erfuhren sowohl in **poly-24** als auch **poly-80** keine ausgeprägte Enantiodifferenzierung, wobei die Orientierungsunterschiede in **poly-80** etwas ausgeprägter sind. In LLC-Phasen von **poly-80** wurde ein starker Unterschied im GCB-Wert von Campher und Carvon beobachtet. Während die beiden Enantiomere von Campher näherungsweise identisch orientiert wurden, ergab sich für Carvon ein GCB von 0.11, was einer deutlichen Enantiodifferenzierung entspricht. Dies ist insofern erstaunlich, dass es sich bei beiden Analyten um ähnlich große Moleküle mit einer Ketogruppe handelt. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass es schwierig ist, allein aufgrund von funktionellen Gruppen Vorhersagen über das

---

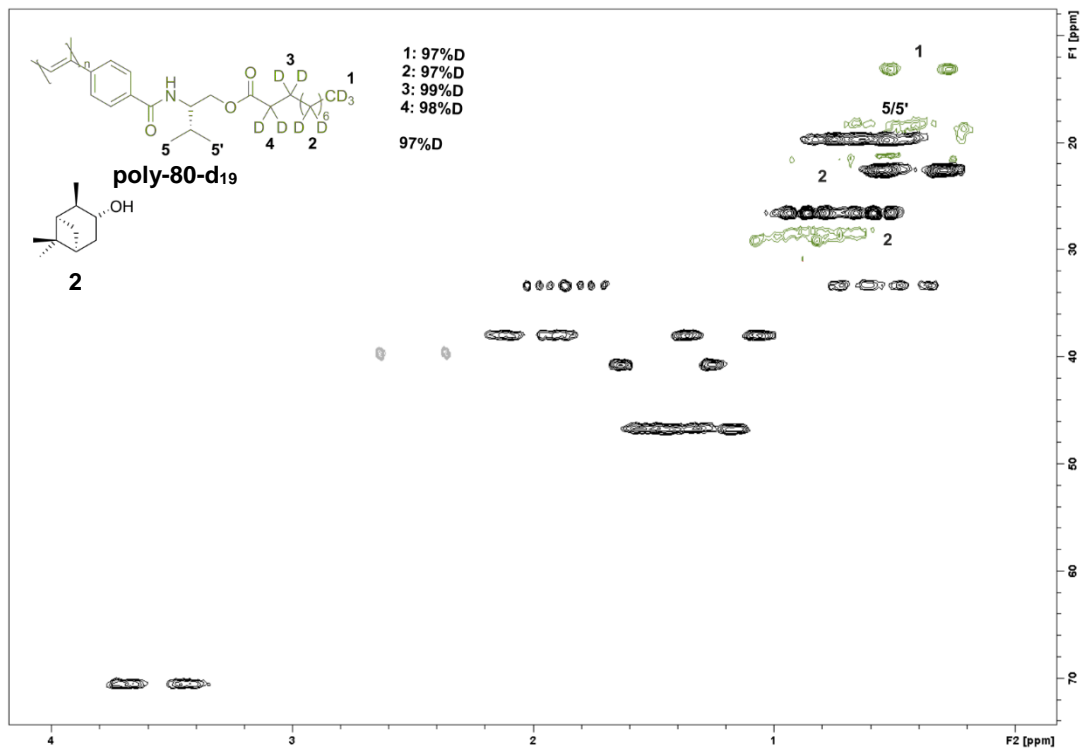
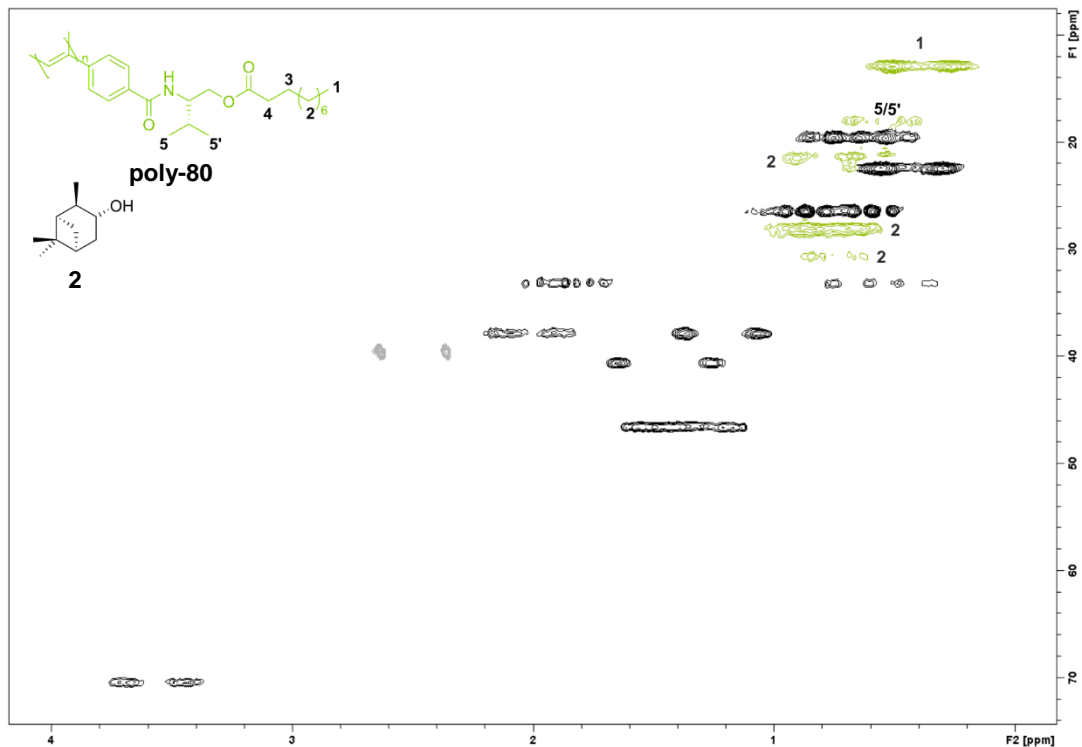
enantiodifferenzierende Verhalten eines bestimmten Analyten in einem gewissen Alignmentmedium zu treffen, da die Orientierung des Analyten immer ein Wechselspiel verschiedenster Einflüsse ist. Dies zeigt sich auch am Beispiel von  $\alpha$ -Pinen als Analyt, welcher weder als H-Brücken-Donor noch -Akzeptor agieren kann, aber dennoch in **poly-80** eine gute Enantiodifferenzierung mit einem GCB von 0.40 zeigte. Die diastereomorphen Wechselwirkungen, die zur Enantiodiskriminierung führen, können hier nur auf unpolare Wechselwirkungen und sterische Effekte zurück zu führen sein. Bei Analyten mit funktionellen Gruppen, welche in der Lage sind, beispielsweise über H-Brücken direkt mit dem Alignmentmedium zu wechselwirken, treten diese zusätzlich auf. Um zuverlässige Vorhersagen über dieses komplexe System treffen zu können, müssen all diese Wechselwirkungen miteinbezogen werden.

Insgesamt zeigt sich, wie stark sich geringe strukturelle Änderungen eines Monomers wie in diesem Fall die Position der Carbonylgruppe im Ester sowohl auf die Eigenschaften des Polymers an sich als auch seine Orientierungseigenschaften auswirken. Durch die Inversion des Esters war eine deutliche Änderung in der helikalen Überstruktur des Polymers zu beobachten. Unterschiede im Orientierungsverhalten der beiden Polymere können deshalb nicht mehr nur auf die strukturelle Änderung des Monomers reduziert werden, wodurch es schwierig ist, Modelle für den Orientierungsmechanismus eines Analyten aufzustellen. Dennoch zeigte sich für das literaturunbekannte Polyacetylen **poly-80**, dass es wie auch **poly-24** in der Lage ist, eine Vielzahl an Analyten mit einer zufriedenstellenden Orientierungsstärke zu orientieren, auch wenn nicht für alle Analyten eine deutliche Enantiodifferenzierung nachgewiesen werden konnte. Insbesondere die extrem niedrige kritische Konzentration macht **poly-80** zu einem vielversprechenden Alignmentmedium.

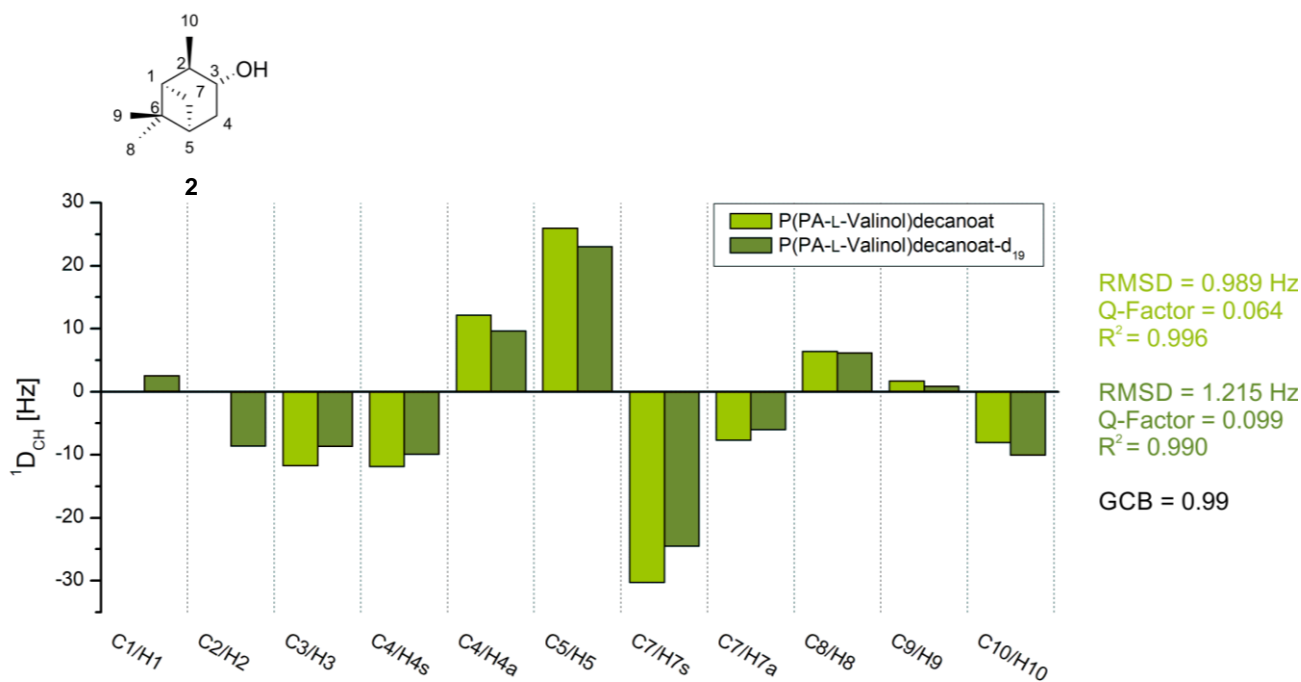
#### 4.3.5 Reduktion der Analytmenge in LLC-Phasen von P(PA-L-Valinol)decanoat-d<sub>19</sub>

Nach dem die Eignung von P(PA-Valinol)decanoat **poly-80** als Alignmentmedium bestätigt werden konnte, sollte nun mithilfe des deuterierten **poly-80-d<sub>19</sub>** untersucht werden, inwieweit die Analytmenge in der LLC-Phase reduziert werden kann, ohne dass Polymerrestsignale im NMR-Spektrum dominieren. Dazu wurde eine Phase von etwa 1 mg (-)-IPC sowohl in **poly-80** als auch **poly-80-d<sub>19</sub>** angesetzt. Sowohl die Polymerkonzentration als auch die Menge an Polymer war dabei in beiden Phasen gleich, um ein konstantes Verhältnis des Analyten zum Polymer zu erreichen. Die entsprechenden HSQC-CLIP-Spektren sind in Abbildung 4.58 dargestellt. Trotz der geringen Analytmenge konnte auch in der LLC-Phase des nicht-deuterierten Polymers **poly-80** eine hohe Spektrenqualität erzielt werden, dennoch sind deutlich Polymerrestsignale zu erkennen. Während die Signale der Methylenprotonen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position (**3** und **4**) zur Carbonylgruppe nicht sichtbar sind, sind die restlichen Methylengruppen (**2**) sowie die endständige Methylgruppe des Alkylrestes (**1**) besonders präsent. Auch die Methylgruppen des *iso*-Propyl-Restes (**5/5'**) der Aminosäureseitenkette sind erkennbar. Wird statt **poly-80** das Polyacetylen mit deuterierter Alkylkette **poly-80-d<sub>19</sub>** eingesetzt, sind sowohl die Signale der Methylenprotonen (**2**) als auch der Methylgruppe (**1**) reduziert. Auffällig ist, dass die Intensität der Signale des nicht deuterierten *iso*-Propyl-Restes (**5/5'**) relativ zur Intensität der endständigen Methylgruppe des Alkylrestes (**1**) selbst im deuterierten Polyacetylen **poly-80-d<sub>19</sub>** schwächer ist. Im Vergleich zum Alkylrest relaxiert die *iso*-Propyl-Gruppe also deutlich schneller, wodurch sie im Spektrum weniger sichtbar ist. Dafür, dass die Protonen zu 97% gegen Deuteronen ausgetauscht wurden, sind die Polymerrestsignale immer noch sehr deutlich im Spektrum zu sehen. Möglicherweise führt die <sup>1</sup>H-Spinverdünnung zu einer geringeren Dipol-Dipol-Relaxation, wodurch die Signale der Restprotonen schärfer und damit trotz der Deuterierung sichtbarer im Spektrum werden.<sup>[147]</sup> Dennoch sind die Polymerrestsignale durch die niedrige Polymerkonzentration von 12.0% (w/w) automatisch weniger präsent, wodurch durch die Deuterierung der Alkylkette nur ein geringer Effekt erzielt wird. Dies zeigt einerseits deutlich die Bedeutung der Entwicklung von Alignmentmedien mit möglichst geringer kritischer Konzentration, da allein durch die reduzierte Polymerkonzentration einer Probe die Polymerrestsignale verringert werden. Andererseits wird deutlich, dass für die vollständige Unterdrückung der Polymerrestsignale möglichst eine quantitative Deuterierung angestrebt werden sollte, da selbst bei einem Deuterierungsgrad von 97% noch Polymerrestsignale sichtbar sind.

Für (-)-IPC in beiden LLC-Phasen wurden die RDCs extrahiert und der Alignment-Tensor berechnet (Abbildung 4.59). Bereits die Gegenüberstellung der RDCs zeigt nur geringe Differenzen zwischen dem deuterierten und nicht-deuterierten Alignmentmedium. Der GCB von  $0.99 \pm 0.01$  bestätigt, dass IPC in beiden Phasen identisch orientiert wird, durch die Deuterierung der Alkylkette wird die Orientierung des Analyten also nicht beeinflusst.



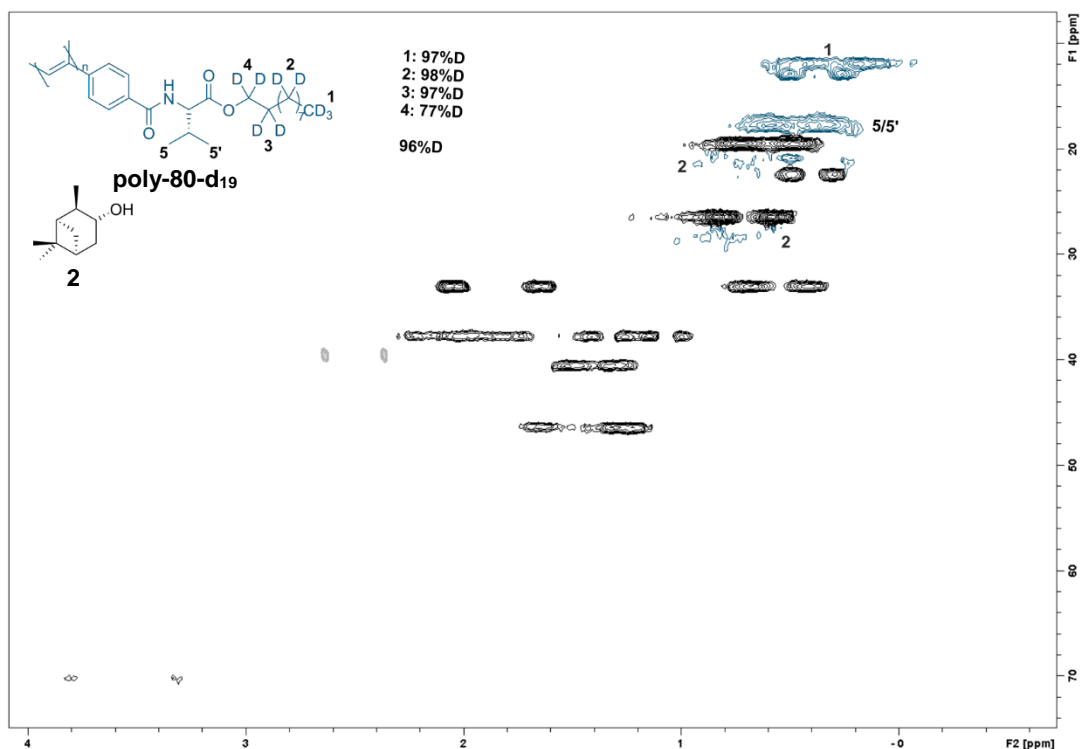
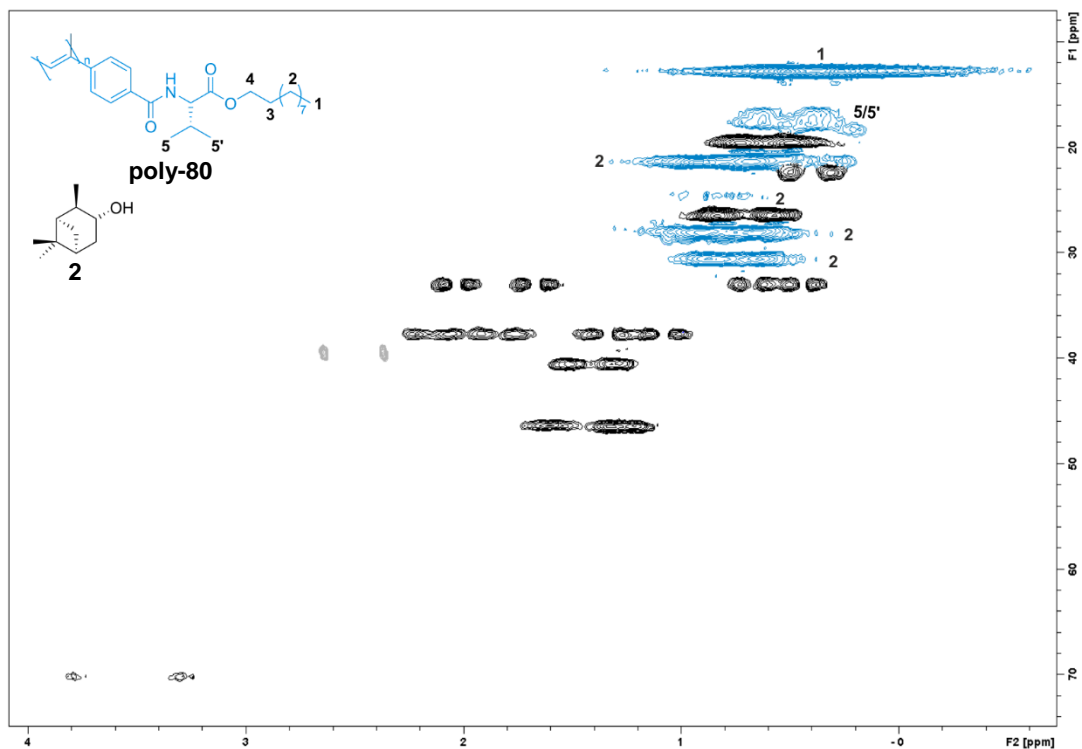
**Abbildung 4.58:** HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von (-)-IPC 2 (oben: 0.95 mg, unten: 1.02 mg) in einer LLC-Phase von oben: P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** und unten: P(PA-L-Valinol)decanoat-d<sub>19</sub> **poly-80-d<sub>19</sub>** (12.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Schwarze Signale gehören zum Analyten, bei grün markierten Signalen handelt es sich um Polymerrestsignale. Das grau eingefärbte Signal wird durch die zum Locken verwendete DMSO-Kapillare verursacht. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.28.



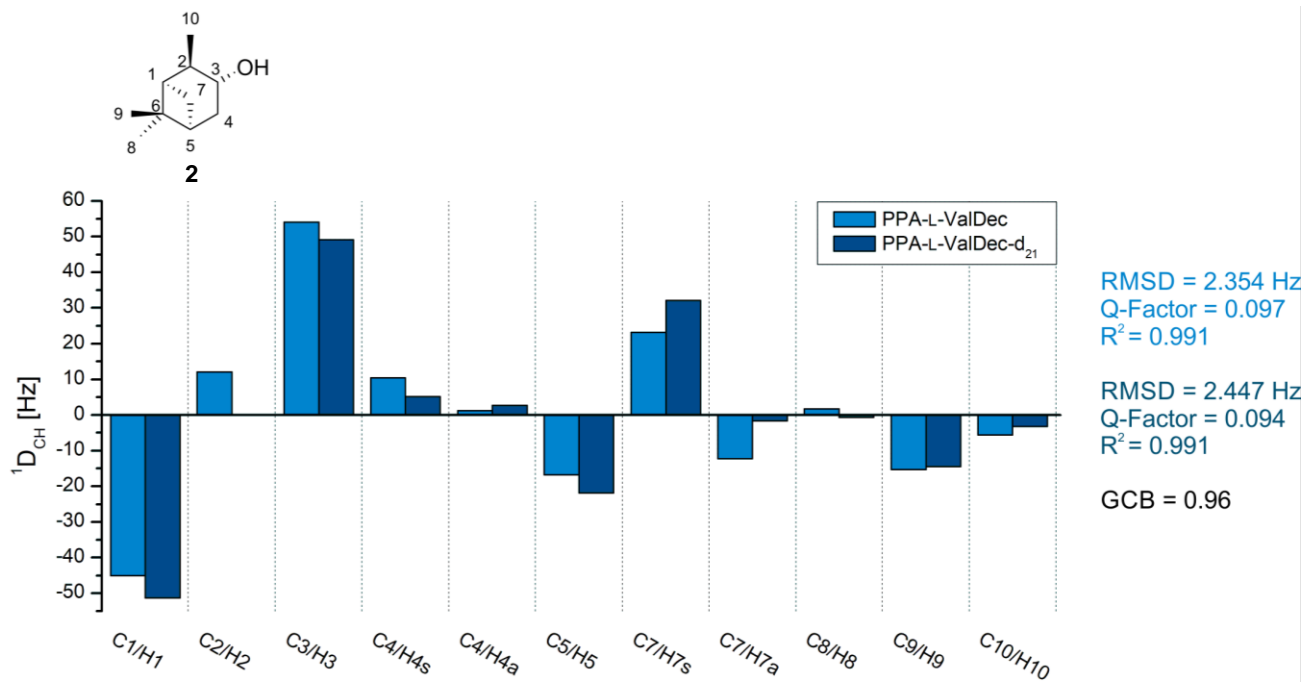
**Abbildung 4.59:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-IPC 2 in einer LLC-Phase von P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** und P(PA-L-Valinol)decanoat-d<sub>19</sub> **poly-80-d<sub>19</sub>** (12.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.28.

#### 4.3.6 Reduktion der Analytmenge in LLC-Phasen von PPA-L-ValDec-d<sub>21</sub>

Nun sollte auch der Effekt der Deuterierung der Alkylkette anhand des bereits etablierten PPA-L-ValDec **poly-24** untersucht werden. Dazu wurden ebenfalls LLC-Phasen von **poly-24** bzw. **poly-24-d<sub>21</sub>** (20.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>) mit etwa 1 mg (-)-IPC angesetzt und HSQC-CLIP-Spektren aufgenommen (Abbildung 4.60). Erneut sind weder die Signale der Protonen in  $\alpha$ - noch  $\beta$ -Position (3 und 4) in den Spektren zu sehen. Wird das nicht-deuterierte Alignmentmedium basierend auf **poly-24** verwendet, sind neben des *iso*-Propyl-Restes (5) vor allem die endständige Methylgruppe des Alkylrestes (1) und die Methylengruppen (2) deutlich zu sehen. Wird stattdessen das deuterierte **poly-24-d<sub>21</sub>** eingesetzt, verschwinden die Signale der Methylenprotonen (2) fast vollständig. Das Signal der Methylgruppe (1) ist zwar immer noch vorhanden, wird aber deutlich abgeschwächt. Dennoch ist erstaunlich, wie hoch die Intensität dieses Signals trotz eines Deuterierungsgrades von 97% noch ist. Wie bereits bei **poly-80** beobachtet, scheint die Deuterierung zu einer geringeren Dipol-Dipol-Relaxation und damit zu intensiveren Signalen zu führen.<sup>[147]</sup> Die experimentell bestimmten RDCs aus beiden LLC-Phasen unterscheiden sich nur geringfügig (Abbildung 4.61). Für den Tensorvergleich wird ein GCB von  $0.96 \pm 0.01$  erhalten, die Orientierung des Analyten wird durch die Deuterierung der Alkylkette also höchstens marginal beeinflusst.



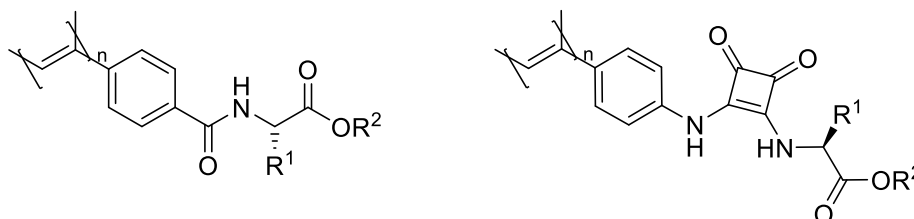
**Abbildung 4.60:** HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von (-)-IPC **2** (oben: 1.13 mg, unten: 1.04 mg) in einer LLC-Phase von oben: PPA-L-ValDec **poly-24** und unten: PPA-L-ValDec-d<sub>21</sub> **poly-24-d<sub>21</sub>** (20.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Schwarze Signale gehören zum Analyten, bei blau markierten Signalen handelt es sich um Polymerrestsignale. Das grau eingefärbte Signal wird durch die zum Locken verwendete DMSO-Kapillare verursacht. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.30.



**Abbildung 4.61:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-IPC 2 in einer LLC-Phase von PPA-L-ValDec **poly-24** und PPA-L-ValDec-d<sub>21</sub> **poly-24-d<sub>21</sub>** (12.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.30.

## 4.4 Quadratsäure-basierte Polyacetylene

Typischerweise wurden die bisher im AK REGGELIN als LLC-Phasenbildner eingesetzten Polyacetylene nach dem in Schema 4.20 auf der linken Seite gezeigten Prinzip aufgebaut.  $R^1$  ist üblicherweise die Seitenkette einer natürlichen Aminosäure, die teilweise noch weiter modifiziert ist.  $R^2$  dient als Löslichkeitsvermittler.



**Schema 4.20:** Typischer Aufbau der im AK REGGELIN untersuchten Polyacetylene (links) und der geplanten Quadratsäure-basierten Polyacetylene (rechts).

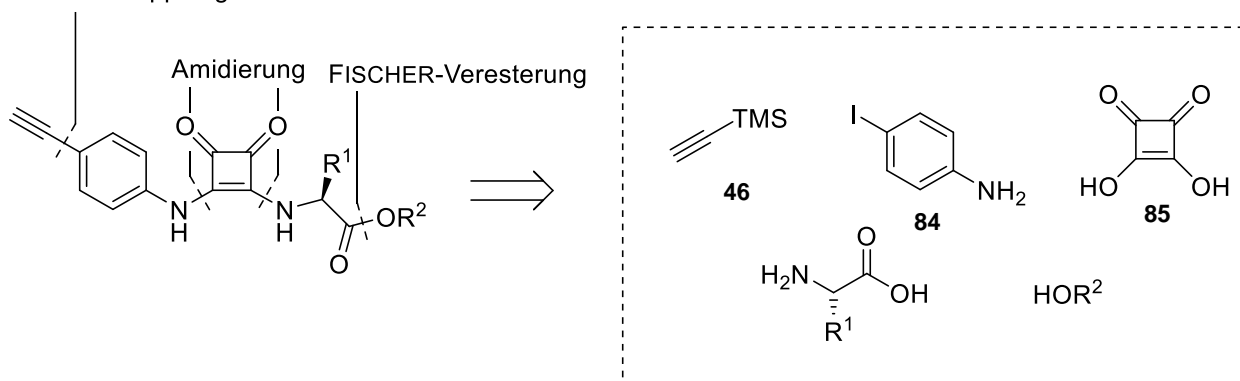
Mit dem Ziel, die helikale Überstruktur der Polymere zu stabilisieren und damit auch die kritische Konzentration herabzusetzen, sollten nun Polyacetylene entworfen werden, welche zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Dazu sollte eine Quadratsäureeinheit in das Polymer eingebaut werden, sodass sich das in Schema 4.20 auf der rechten Seite gezeigte Strukturmotiv ergibt. Squaramide zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch ihre Carbonylgruppen als H-Brücken-Akzeptoren fungieren können, während die beiden vinylogenen Amid-Gruppen gleichzeitig H-Brücken-Donoren sind. Für zusätzliche Informationen über die Eigenschaften von Squaramiden sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[148-149]</sup> Neben der Stabilisierung der Helix durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen könnte dadurch die Interaktion von Analyten, die entweder H-Brücken-Akzeptoren bzw. -Donoren sind, mit dem Alignmentmedium verstärkt werden. Dadurch werden diastereomorphe Wechselwirkungen wahrscheinlicher, was in einer erhöhten Enantiodifferenzierung resultieren könnte. Im AK REGGELIN wurden bereits Polyisocyanide mit einer Squaramideinheit auf ihre Eignung als Organokatalysator untersucht<sup>[150]</sup>, allerdings wurde bisher nicht überprüft, ob sie in der Lage sind, flüssigkristalline Phasen auszubilden und als Alignmentmedium eingesetzt werden können.

### 4.4.1 Synthese der Quadratsäure-basierten Polyacetylene

Die Quadratsäure-basierten Monomere setzen sich aus den in Schema 4.21 gezeigten Ausgangsstoffen zusammen. Quadratsäure **85** wird einerseits mit Iodanilin **84** bzw. einem Derivat davon und einem Aminosäureester amidiert. Dieser wird analog der bisher gezeigten Synthesen durch FISCHER-Veresterung einer Aminosäure mit einem Alkohol hergestellt. Als Polymerisationseinheit dient wiederum eine Acetylen-Gruppe, die über eine SONOGASHIRA-Kupplung in das Molekül eingeführt wird.



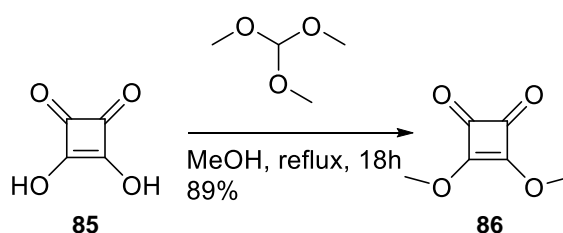
## SONOGASHIRA-Kupplung



**Schema 4.21:** Retrosynthetische Zerlegung der Quadratsäure-basierten Monomere.

Prinzipiell ergeben sich zwei Syntheserouten, die sich in der Reihenfolge der Amidierung unterscheiden. Da aber Aniline deutlich unreaktiver sind als die primären Aminosäureester, ist es sinnvoll, sie als erstes in das Molekül einzuführen. Zusätzlich ergibt sich dadurch eine gemeinsame Vorstufe, ausgehend von der durch Variation der Aminosäureester verschiedene Monomere zugänglich sind. Diese sollten also möglichst spät in der Syntheseroute eingeführt werden.

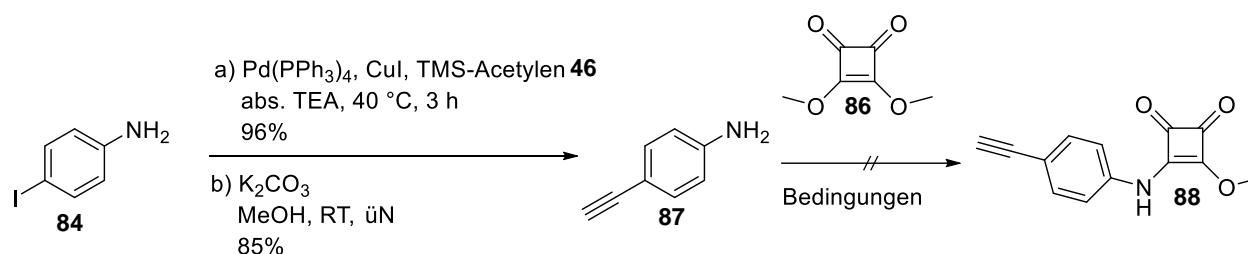
Die Kupplung von Quadratsäurederivaten mit Aminen zu Squaramiden ist literaturbekannt und wird üblicherweise ausgehend von Quadratsäuredimethylester **86** durchgeführt. Dieser wird durch Veresterung von Quadratsäure **85** mit Trimethylorthoformiat nach einem Standardprotokoll erhalten (Schema 4.22). Im Gegensatz zur Literatur<sup>[151]</sup> konnte das Produkt durch Kristallisation aus Petrolether erhalten werden, wodurch keine säulenchromatographische Aufreinigung nötig war.



**Schema 4.22:** Veresterung von Quadratsäure **85** mit Trimethylorthoformiat zu Quadratsäuredimethylester **86**.

Anschließend wurde die Acetylenkomponente hergestellt (Schema 4.23). Dazu wurde *p*-Iodanilin **84** in einer SONOGASHIRA-Kupplung mit TMS-Acetylen **46** umgesetzt. Nach Entfernung der TMS-Schutzgruppe mit Kaliumcarbonat konnte *p*-Ethinylanilin **87** in einer Ausbeute von 82% erhalten werden. Im Anschluss sollte das Anilinderivat mit Quadratsäuredimethylester **86** zum einfach substituierten Squaramidderivat **88** umgesetzt werden. Dazu wurde die Amidierung zunächst nach dem

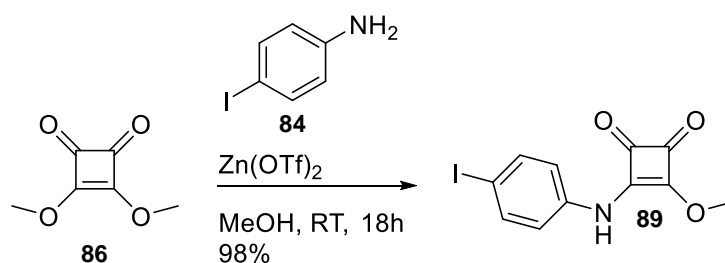
Standardprotokoll in Methanol getestet (#1). Dünnschichtchromatographisch konnte der Umsatz der Edukte nachgewiesen werden, das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte allerdings keine Produktsignale und stattdessen ein breites Nebenproduktspektrum, die nicht weiter identifiziert werden konnten. Auch die Zugabe von  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  als Lewis-Säure zur Aktivierung der Carbonylgruppe führte zu keiner Produktbildung (#2).



#	Bedingungen	Ausbeute
1	MeOH, RT, üN	-
2	$\text{Zn}(\text{OTf})_2$ , MeOH, RT, üN	-

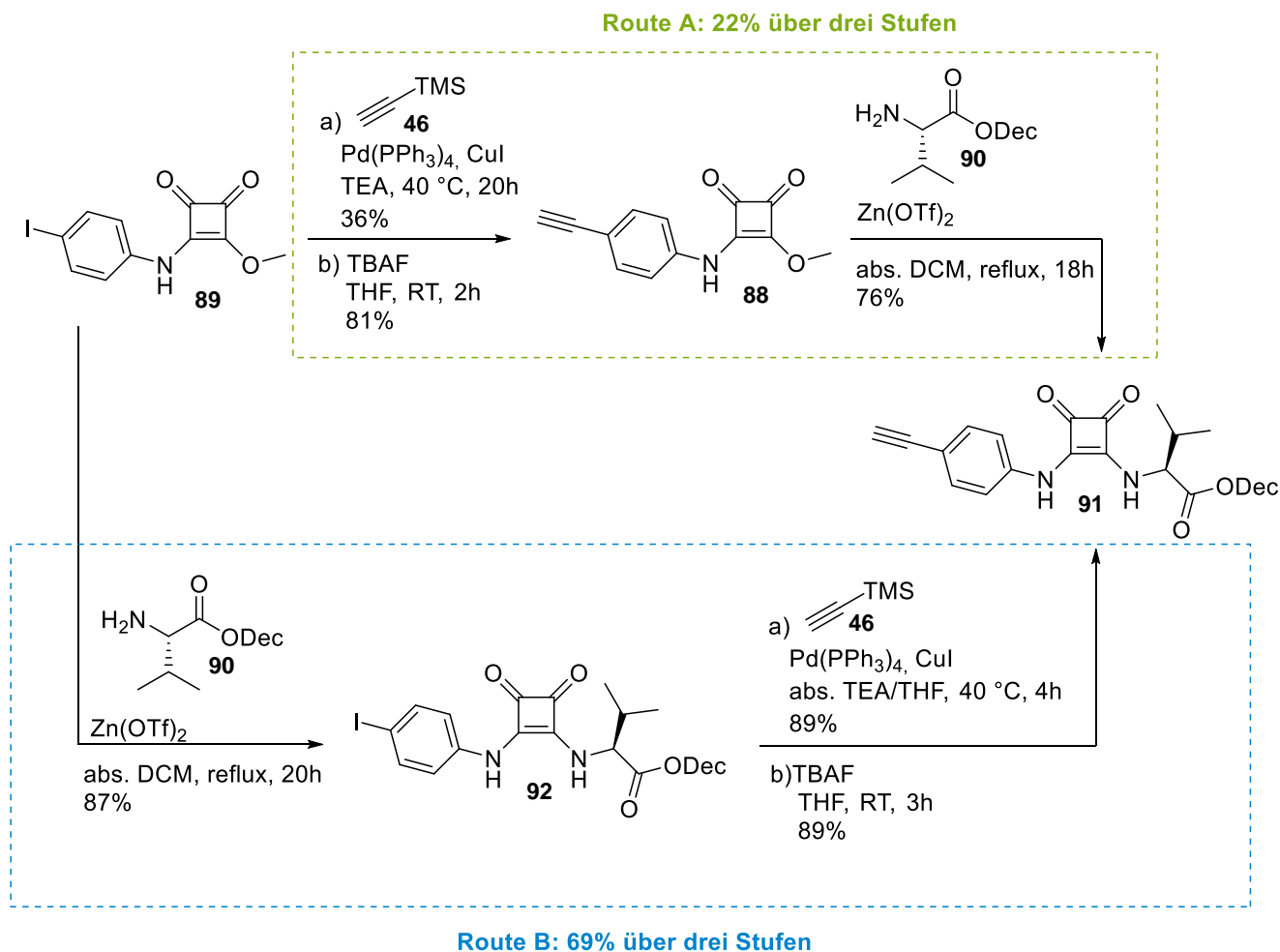
**Schema 4.23:** Synthese von *p*-Ethynylanilin **87** über eine SONOGASHIRA-Kupplung und getestete Bedingungen zur Umsetzung mit Quadratsäuredimethylester **86** zum einfach substituierten Squaramidderivat **88**.

Aus diesem Grund wurde die Reihenfolge von SONOGASHIRA-Kupplung und Amidierung umgekehrt. Dazu wurde zunächst das mit 4-Iodanilin-substituierte Squaramid **89** über eine  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ -katalysierte Amidierung hergestellt (Schema 4.24). Um den Anteil an doppelt substituiertem Squaramid zu minimieren, stellte es sich dabei als besonders wichtig heraus, 4-Iodanilin **84** über einen möglichst langen Zeitraum langsam zuzugeben, um keinen Überschuss an noch nicht abreagiertem Edukt zu generieren. Das Produkt konnte durch einfache Filtration in fast quantitativer Ausbeute isoliert werden.



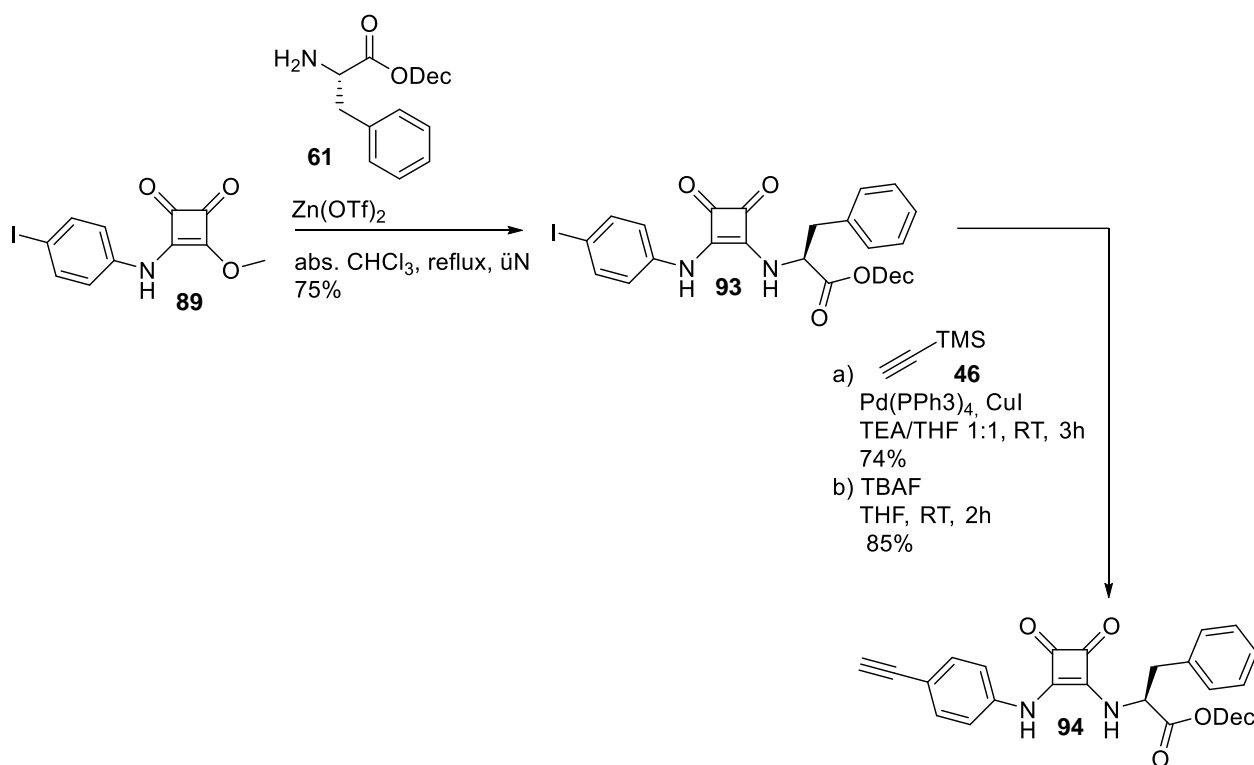
**Schema 4.24:** Einfache Amidierung von Quadratsäuredimethylester **86** mit 4-Iodanilin **84** zu (4-Iodanilin)-CBD-methylester **89**.

Im Anschluss wurde erneut die SONOGASHIRA-Reaktion durchgeführt und anschließend mit TBAF entschützt, um zum 4-Ethynylanilin-substituierten Quadratsäurederivat **88** zu gelangen (Schema 4.25, Route A). Dieses wurde mit L-Valindecylester **90** zum Monomer **91** umgesetzt. Dabei konnte eine Gesamtausbeute von 22% über drei Stufen erzielt werden, wobei die Ausbeuteverluste vorrangig durch die SONOGASHIRA-Reaktion verursacht wurden. Diese werden durch die schlechte Löslichkeit sowohl des Edukts als auch des Produkts bedingt, was einerseits zur Bildung von Nebenprodukten, andererseits zu einem Ausbeuteverlust bei der säulenchromatographischen Aufreinigung führte. Um die Löslichkeit des Edukts bei der SONOGASHIRA-Reaktion zu verbessern, wurde deshalb in Route B zuerst die Amidierung mit L-Valindecylester **90** durchgeführt. Das nun gut lösliche Zwischenprodukt **92** konnte erfolgreich über die SONOGASHIRA-Kupplung und anschließende Entschützung mit TBAF zum Monomer **91** umgesetzt werden (Schema 4.25, Route B). Dabei konnte einer Gesamtausbeute von 69% über drei Stufen erreicht werden.



**Schema 4.25:** Synthese des doppelt substituierten Squaramids **91** über eine SONOGASHIRA-Kupplung des Iodanilin-substituierten Quadratsäurederivats **89** und anschließende Amidierung mit L-Valindecylester **90** (Route A) bzw. in umgekehrter Reihenfolge nach Route B.

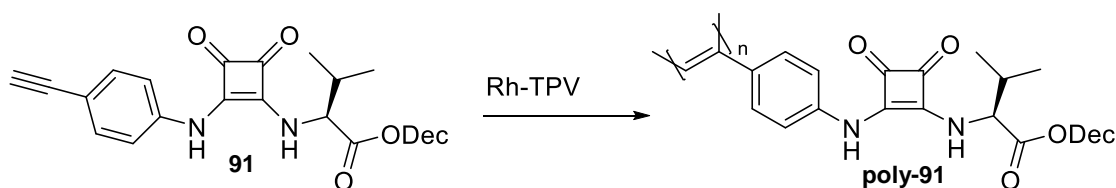
Obwohl nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Acetylens **91** keine Verunreinigungen mehr im NMR-Spektrum zu sehen waren, zeigte sich sowohl am äußeren Erscheinungsbild des Produkts als auch bei der folgenden Polymerisation, dass noch Verunreinigungen enthalten sind. Sowohl weitere säulenchromatographische Aufreinigungen als auch Versuche, das braune Harz zu kristallisieren und so die Verunreinigung abzutrennen, schlugen fehl. Aufgrund des aromatischen Charakters der Quadratsäureeinheit und der Möglichkeit zu  $\pi$ -stacking sind Squaramide üblicherweise gut kristallisierbar. Es wurde deshalb vermutet, dass der Isopropylrest der Aminosäure die Kristallisation des Produkts stört. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Monomer synthetisiert, das auf Phenylalanin basiert, um durch  $\pi$ -stacking des Phenylrings mit den Quadratsäureeinheiten eine bessere Kristallisierbarkeit zu erzielen und damit eine höhere Reinheit des Monomers zu erreichen. Das Phenylalanin-basierte Squaramid **94** wurde analog des Valin-Derivats nach Syntheseroute B hergestellt (Schema 4.26). Tatsächlich konnte jede Stufe als kristalliner Feststoff isoliert werden, was die Aufreinigung deutlich vereinfachte. Über drei Stufen konnte so eine Gesamtausbeute von 47% erzielt werden.



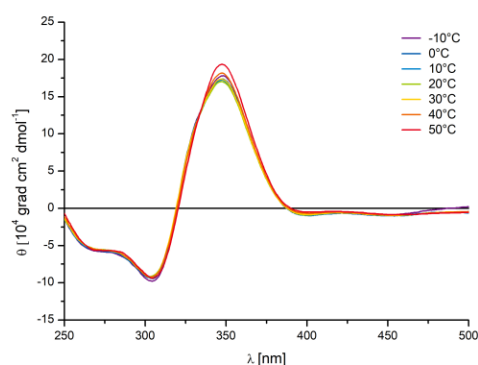
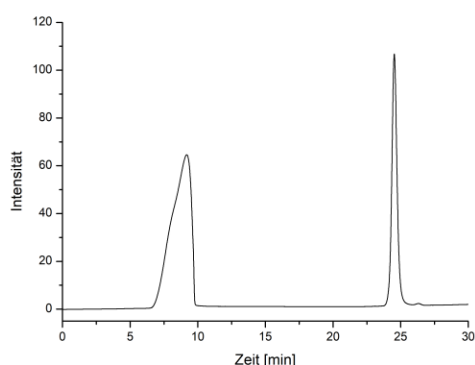
Schema 4.26: Synthese des L-Phenylalanin-basierten Squaramids **94**.

#### 4.4.2 Polymerisation und Charakterisierung der Quadratsäure-basierten Polyacetylene

Die Polymerisation wurde anhand des Valin-basierten Monomer **91** getestet (Schema 4.27). Zunächst wurde die Polymerisation nach dem Standardprotokoll in abs. THF durchgeführt (#1). Auch nach zwei Tagen Reaktionszeit konnte kein vollständiger Umsatz festgestellt werden und das Polymer konnte in einer Ausbeute von lediglich 57% isoliert werden. Deshalb wurde als nächstes auf DMF als Lösungsmittel zurückgegriffen (#2). Dabei wurde zwar ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet, das Polymer fiel allerdings während der Reaktion aus, was sich negativ auf die Molmassenverteilung und damit auch die Orientierungseigenschaften des Polymers auswirkt.



#	Lösungsmittel	t	Ausbeute	Anmerkung
1	THF	2d	57%	kein vollständiger Umsatz
2	DMF	1d	82%	Polymer fällt während Reaktion aus
3	THF/DMF 3:1	1d	51%	kein vollständiger Umsatz
4	THF/DMF 1:1	1d	77%	Polymer fällt bei Zugabe von Essigsäure aus
5	THF/DMF 1:3	1d	82%	Polymer fällt während Reaktion aus

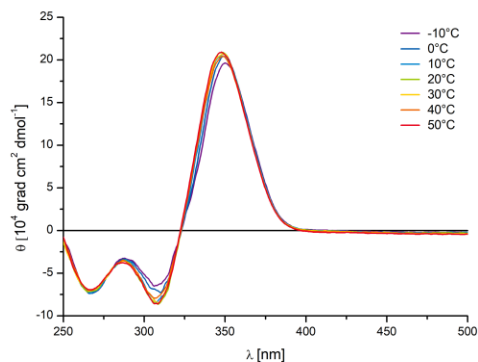
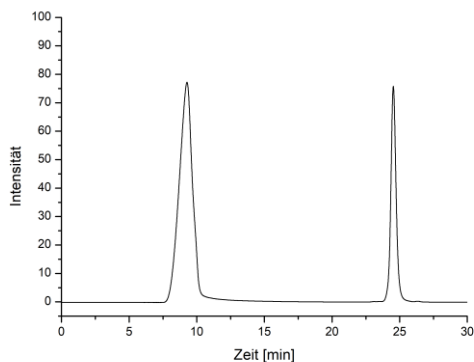
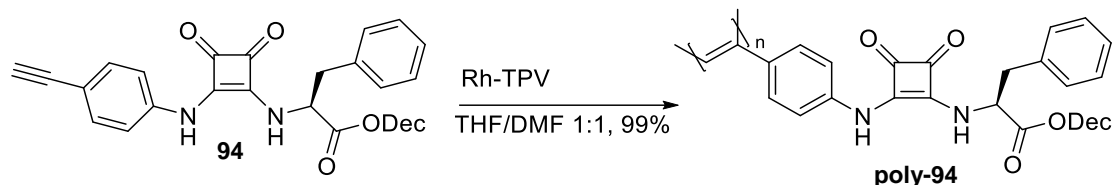


**Schema 4.27:** Optimierung der Polymerisationsbedingungen des Valin-basierten Squaramids **91** und GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) des unter den in #4 angegebenen Bedingungen polymerisierten Polymers.

---

Deshalb wurden Lösemittelgemische aus THF und DMF getestet, um das optimale Verhältnis zu finden, bei dem der Umsatz vollständig ist, das Polymer aber nicht aus der Reaktionslösung ausfällt. Während bei einem Verhältnis von THF/DMF 3:1 (#3) noch kein vollständiger Umsatz beobachtet wurde, fiel das Polymer bei einem Verhältnis von 1:3 (#5) aus der Polymerisationslösung aus. Bei gleichen Anteilen von DMF und THF (#4) konnte einerseits ein vollständiger Umsatz beobachtet werden, andererseits blieb das Polymer während der Reaktion in Lösung und fiel erst bei Zugabe von Essigsäure zum Beenden der Polymerisation aus. Da zu diesem Zeitpunkt die Polymerisation schon beendet ist, stellt dies kein Problem mehr dar. Beim Fällen des Polymers in Methanol fiel auf, dass sich der Überstand braun färbte, was erneut darauf hindeutet, dass das Monomer noch Verunreinigungen enthält. Dies macht sich auch an der Ausbeute von nur 77% trotz vollständigem Umsatz bemerkbar. Das GP-Chromatogramm dieses Polymers zeigt eine enge Molmassenverteilung, was auf eine kontrollierte Polymerisation hindeutet. Da das Polymer allerdings oberhalb der Größenausschlussgrenze eluiert, konnte weder das Molekulargewicht noch der PDI des Polymers bestimmt werden. Das CD-Spektrum von **poly-91** weicht deutlich von den bisher betrachteten Polymeren ab. Zunächst ist eine leichte hypsochrome Verschiebung des Maximums des ersten COTTON-Effekts von üblicherweise 365 nm auf etwa 350 nm zu beobachten, die vermutlich durch die Squaramideinheit verursacht wird. Zudem wird ein im Vergleich zu PPA-L-ValDec **poly-24** um ein Vierfaches erhöhtes CD-Signal beobachtet, das zudem kaum eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Dies könnte bereits daraufhin deuten, dass durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen durch die Squaramideinheit eine deutlich stabilere Helix erhalten wird. Da der COTTON-Effekt wie auch im Stammpolymer **poly-24** positiv ist, liegt auch für **poly-91** eine vorrangig rechtsdrehende Helix vor.

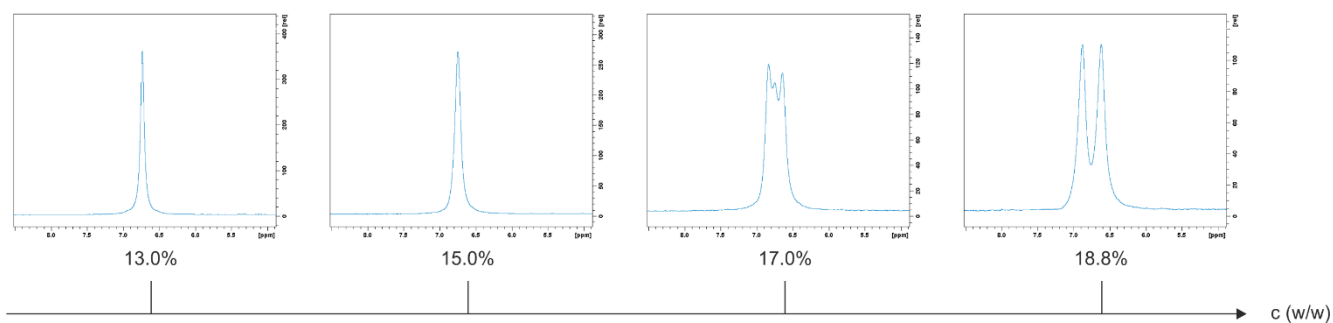
Das Phenylalanin-basierte Squaramid **94** wurde unter den optimierten Polymerisationsbedingungen in einem Gemisch aus THF/DMF 1:1 polymerisiert (Schema 4.28). Das Polymer **poly-94** konnte beinahe quantitativ in einer Ausbeute von 99% isoliert werden. Erneut zeigt das GP-Chromatogramm, dass eine enge Molekulargewichtsverteilung erreicht wurde und die Polymerisation sehr kontrolliert ablief. Das CD-Spektrum weist einen ersten COTTON-Effekt bei etwa 350 nm auf. Wie bereits beim Valin-basierten Polyacetylen **poly-91** wird ein sehr starker COTTON-Effekt beobachtet, der um ein Fünffaches höher ist als der des entsprechenden Stammpolymers PPA-L-PheDec **poly-33**, welcher wiederum kaum durch Temperaturänderungen beeinflusst wird. Im Gegensatz zum Stammpolymer, welches eine linksgängige Helix aufweist, besitzt **poly-94** eine rechtsgängige Helix.



**Schema 4.28:** Polymerisation des Phenylalanin-basierten Squaramids **94** und GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts).

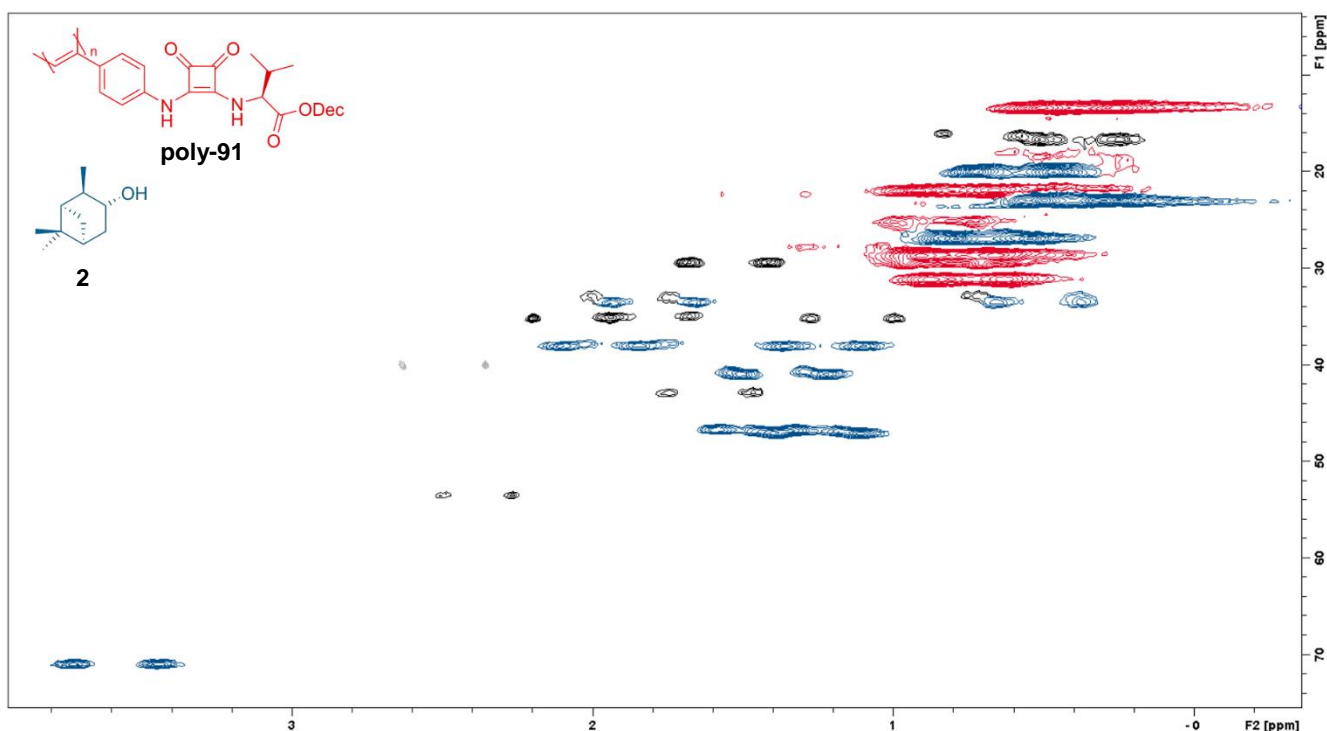
#### 4.4.3 Phasenverhalten der Quadratsäure-basierten Polyacetylene

Als nächstes wurde untersucht, ob die beiden Quadratsäure-basierten Polyacetylene in der Lage sind, flüssigkristalline Phasen auszubilden. Für das Valin-basierte Polymer **poly-91** konnte ab einer kritischen Konzentration von 11.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  die Ausbildung einer LLC-Phase beobachtet werden. Damit ist die kritische Konzentration im Vergleich zum Stammpolymer PPA-L-ValDec **poly-24** um etwa 4.0% niedriger, es scheint also durch die Quadratsäureeinheit eine Absenkung der kritischen Konzentration erreicht zu werden. Erstaunlich ist die extrem kleine Quadrupolaufspaltung des deuterierten Lösemittels Chloroform von nur etwa 4 Hz knapp über der kritischen Konzentration. Chloroform scheint also kaum eine Orientierung durch das Alignmentmedium zu erfahren. Die Orientierungseigenschaften von **poly-91** sollten zunächst mit IPC als Analyt untersucht werden. Dazu wurde eine Probe mit einer Konzentration von 13.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  angesetzt. Obwohl die Konzentration 2.0% über der zuvor bestimmten kritischen Konzentration liegt, wurde kein anisotroper Zustand erreicht (Abbildung 4.62). Schrittweise wurde nun die Probenkonzentration erhöht. Bei einer Konzentration von 17.0% waren erste anisotrope Anteile zu beobachten, bei einer Polymerkonzentration von 18.8% wurde schließlich ein vollständig anisotroper Zustand erreicht. Im Vergleich zur analytfreien LLC-Phase ist also eine um etwa 8.0% erhöhte Polymerkonzentration notwendig, um eine vollständig anisotrope LLC-Phase zu erreichen. Dies zeigt, dass IPC eine destabilisierende Wirkung auf die LLC-Phase hat. Möglicherweise wird durch die Interaktion des Analyten mit der Quadratsäureeinheit das stabilisierende H-Brücken-Netzwerk des Alignmentmediums derartig gestört, dass deutlich höhere Konzentrationen zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase notwendig sind.



**Abbildung 4.62:**  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren (76 MHz, 300 K) einer (-)-IPC-haltigen LLC-Phase von PPA-QS-L-ValDec **poly-91** in  $\text{CDCl}_3$  bei verschiedenen Konzentrationen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.31.

Bei einer Polymerkonzentration von 18.8% (w/w) wurde ein HSQC-CLIP-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4.63).



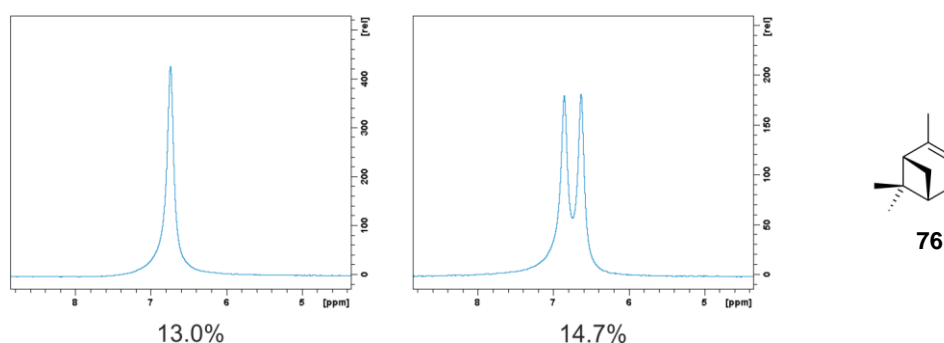
**Abbildung 4.63:** HSQC-CLIP-Spektrum (500 MHz, 300 K) von (-)-IPC **2** in einer LLC-Phase von PPA-QS-L-ValDec **poly-91** (18.8% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Blau markierte Signale gehören zum Analyten, rot markierte Signale stamme vom Alignmentmedium. Das grau markierte Signal wird durch die zum Locken verwendete DMSO-Kapillare verursacht. Schwarze Signale konnten weder dem üblichen Analytspektrum noch dem Alignmentmedium zugeordnet werden. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.31.

Dabei fiel auf, dass zusätzlich zu den erwarteten Signalen für (-)-IPC (blau markiert) deutliche Fremdsignale im Spektrum auftraten. Durch Vergleich mit einem HSQC-CLIP-Spektrum einer analytfreien LLC-Phase konnten einige der Signale dem Alignmentmedium (rot markiert) zugeordnet werden. Die im Spektrum schwarz markierten Signale konnten aber weder dem Polymer noch dem



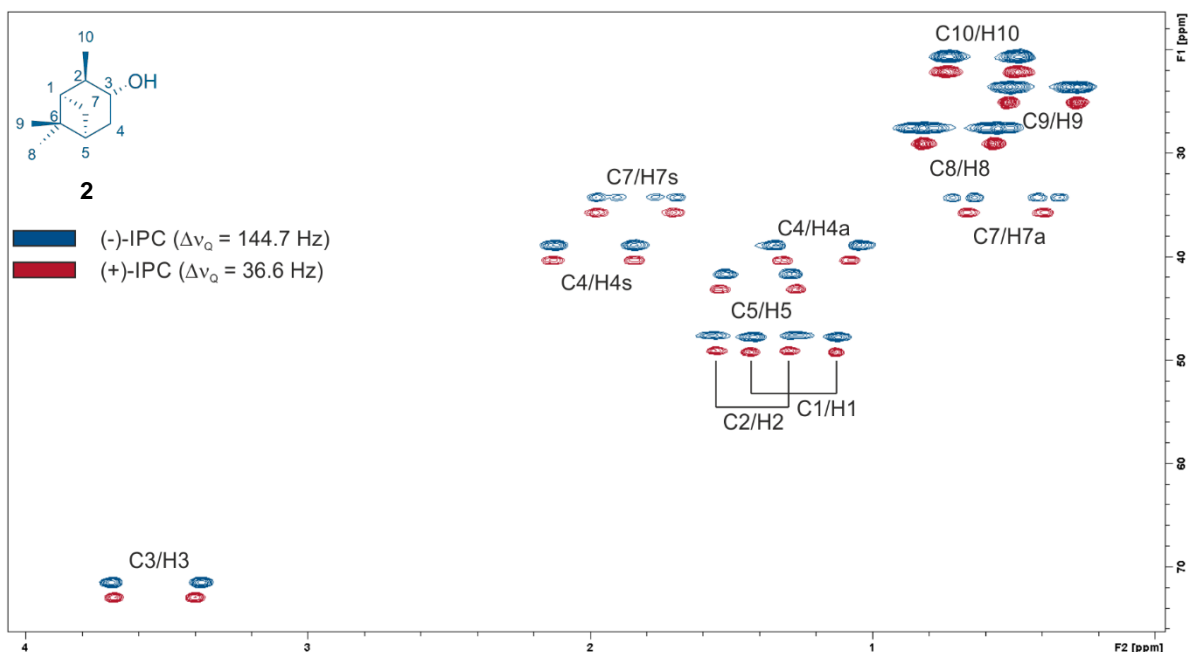
üblichen Spektrum von IPC zugeordnet werden. Durch Interaktion des Analyten mit dem Alignmentmedium muss es zur Ausbildung einer Analytspezies kommen, die ein vom freien Analyten abweichendes Spektrum erzeugt. Dafür spricht auch, dass einige der schwarz markierten Signale ein ähnliches aber im Vergleich zum üblichen Spektrum von IPC leicht verschobenes Signalmuster zeigen. Eine Identifizierung dieser Spezies wurde jedoch nicht vorgenommen. Die Extraktion von RDCs gelang zwar, IPC wurde aber so schwach durch das Alignmentmedium orientiert, dass die meistens RDCs im angenommenen Fehlerbereich lagen. Durch Erhöhung der Probenkonzentration hätte zwar eventuell eine stärkere Orientierung des Analyten erreicht werden können, da aber die Polymerrestsignale schon bei dieser Konzentration so präsent waren, wurde darauf verzichtet.

Um zu überprüfen, ob die LLC-Phase nur durch Analyten, die entweder als H-Brücken-Donoren bzw. -Akzeptoren fungieren gestört werden und bei Analyten, die dazu nicht in der Lage sind, Messungen auch bei niedrigeren Polymerkonzentrationen möglich sind, wurde eine LLC-Phase mit  $\alpha$ -Pinen angesetzt. Bei einer Konzentration von 13.0% lag erneut eine isotrope Phase vor. Erst bei einer Erhöhung der Konzentration auf 14.7% konnte ein vollständig anisotroper Zustand erreicht werden (Abbildung 4.64). Damit war im Vergleich zur analytfreien LLC-Phase erneut eine um etwa 4.0% höhere Konzentration zur Ausbildung der flüssigkristallinen Phase nötig. Obwohl  $\alpha$ -Pinen weder ein H-Brücken-Donor noch -Akzeptor ist, scheint es die flüssigkristalline Phase dennoch zu destabilisieren, wenn auch schwächer als der H-Brücken-Donor IPC. Auch von  $\alpha$ -Pinen wurde eine HSQC-CLIP-Spektrum aufgenommen, allerdings war auch in diesem Fall die Orientierung zu schwach, um aussagekräftige RDCs extrahieren zu können.



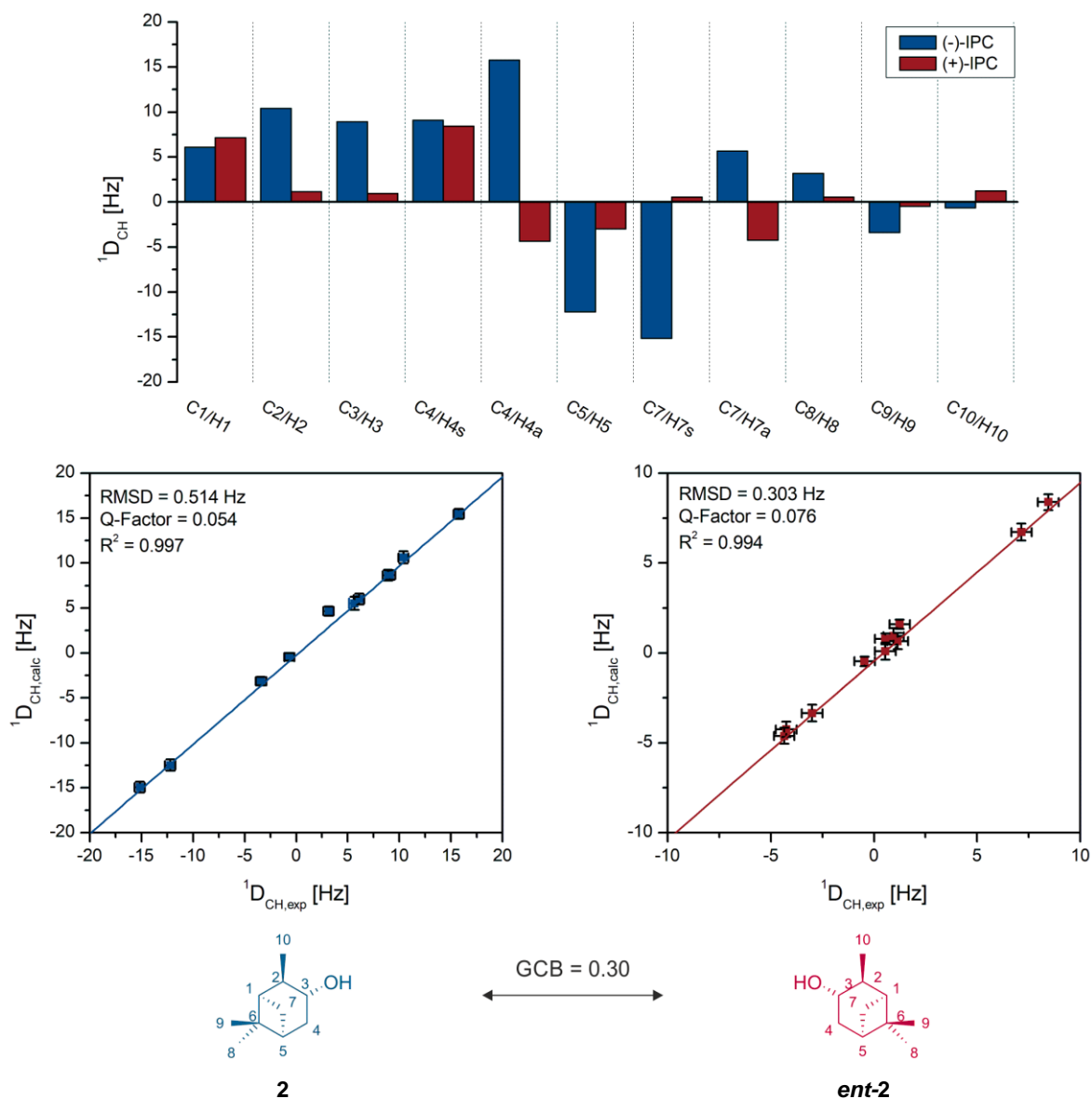
**Abbildung 4.64:**  $^2\text{H}$ -Spektren (76 MHz, 300 K) einer (-)- $\alpha$ -Pinen-haltigen LLC-Phase von PPA-QS-L-ValDec **poly-91** in  $\text{CDCl}_3$  bei verschiedenen Konzentrationen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.31.

Auch das Phenylalanin-basierte Polymer **poly-94** bildete ab einer kritischen Konzentration von 10.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$  eine flüssigkristalline Phase aus. Im Vergleich zum Stammpolymer PPA-L-PheDec **poly-33** liegt die kritische Konzentration etwa 4.0% niedriger.



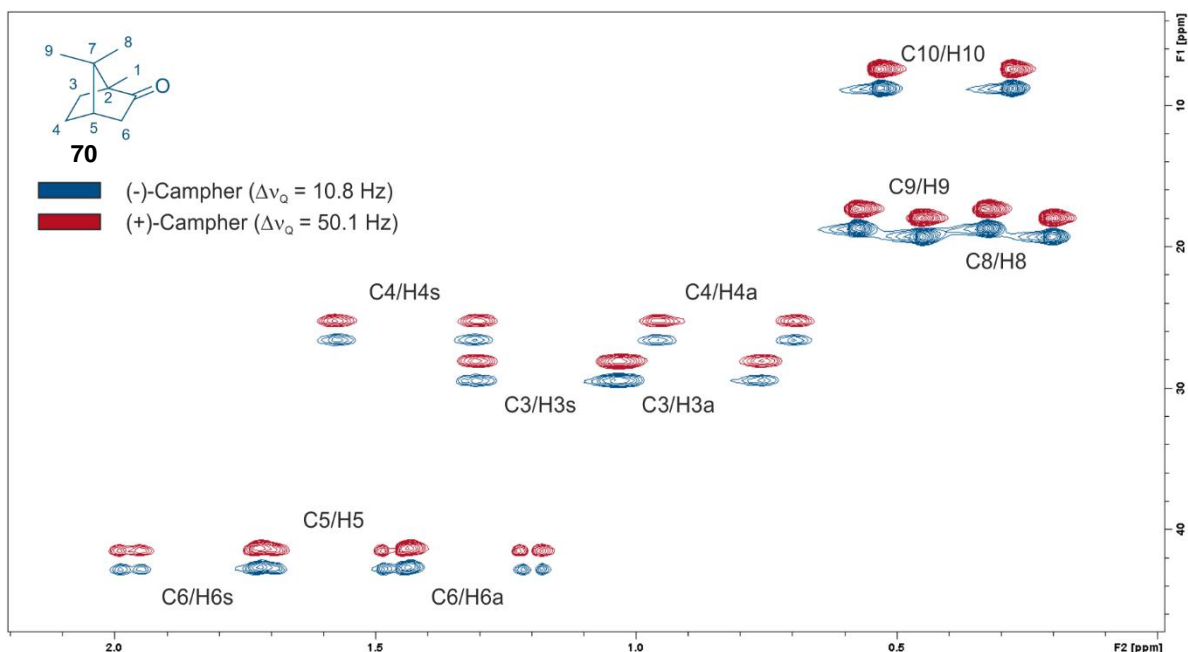
**Abbildung 4.65:** Überlagerung der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von (-)-IPC (blau) und (+)-IPC (rot) in einer LLC-Phase von PPA-QS-L-PheDec **poly-94** (12.0 % (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Das Spektrum von (-)-IPC wurde referenziert, das von (+)-IPC wurde für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.32.

Das Orientierungsverhalten von PPA-QS-L-PheDec **poly-94** wurde anhand von IPC **2** untersucht (Abbildung 4.65). Von beiden Enantiomeren wurden HSQC-CLIP-Spektren in hoher Qualität erhalten, bei denen keine störenden Fremdsignale auftraten. Auffallend war, dass die Quadrupolaufspaltung des deuterierten Chloroforms stark davon abhing, welches Enantiomer verwendet wurden. Während in der (-)-IPC-haltigen Phase eine Quadrupolaufspaltung von 144.7 Hz bestimmt wurde, lag sie in der (+)-IPC-haltigen etwa 100 Hz niedriger bei 36.6 Hz. Üblicherweise wird die Quadrupolaufspaltung nicht bzw. nur kaum durch den verwendeten Analyten beeinflusst. Dies spricht dafür, dass diastereomorphe Wechselwirkungen des Analyten mit dem Alignmentmedium vorliegen, wodurch dessen Struktur derartig verändert wird, dass auch die Orientierung des Lösemittels  $\text{CDCl}_3$  beeinflusst wird. IPC wurde in der LLC-Phase von PPA-QS-L-PheDec **poly-94** stark genug orientiert, sodass RDCs in einer aussagekräftigen Größenordnung (-15 bis 16 Hz) extrahiert werden konnten (Abbildung 4.66). Die für (-)- und (+)-IPC extrahierten RDCs zeigen deutliche Unterschiede insbesondere in der Größe der dipolaren Kopplungen. Entsprechend wird für den heterochiralen Tensorvergleich ein GCB von  $0.30 \pm 0.05$  erhalten, was einem signifikanten Unterschied in der Orientierung der beiden Enantiomere entspricht. Zumindest IPC als H-Brücken-Donor kann also in LLC-Phasen von **poly-94** erfolgreich orientiert werden, wobei durch diastereomorphe Wechselwirkungen eine sehr gute Enantiodifferenzierung erreicht wird.



**Abbildung 4.66:** Experimentell bestimmte RDCs von IPC in einer LLC-Phase von PPA-QS-L-PheDec **poly-94** (12.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.32.

Mit Campher wurde als nächstes ein Analyt, welcher zu den H-Brücken-Akzeptoren zählt, untersucht. Erneut konnten HSQC-CLIP-Spektren in guter Qualität erhalten werden, sodass alle RDCs extrahiert werden konnten (Abbildung 4.67). Wie bereits in LLC-Phasen der beiden Enantiomere von IPC beobachtet, wird die Quadrupolaufspaltung von CDCl<sub>3</sub> stark davon beeinflusst, welches Enantiomer verwendet wird. Dies deutet erneut daraufhin, dass es zu diastereomorphen Wechselwirkungen kommt. Leider lagen die extrahierten RDCs aber in einer zu kleinen Größenordnung, sodass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob eine Enantiodifferenzierung von Campher in dem Alignmentmedium vorliegt.



**Abbildung 4.67:** Überlagerung der HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von (-)-Campher (blau) und (+)-Campher (rot) in einer LLC-Phase von PPA-QS-L-PheDec **poly-94** (11.0% bzw. 12.0 % (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Das Spektrum von (-)-Campher wurde referenziert, das von (+)-Campher wurde für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.32.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Quadratsäure-basierte Polyacetylene in der Lage sind, flüssigkristalline Phasen auszubilden. Die kritische Konzentration lag dabei für beide Polymere unterhalb der kritischen Konzentration des jeweiligen Stammpolymers, was auf das verbesserte H-Brücken-Netzwerk zurückzuführen sein könnte. Die LLC-Phasen zeigten sich als sehr empfindlich gegenüber den untersuchten Analyten. Die Zugabe eines Analyten sorgte für eine Erhöhung der kritischen Konzentration in LLC-Phasen von PPA-QS-L-ValDec **poly-91**. Dieses Verhalten wurde in LLC-Phasen von PPA-QS-L-PheDec **poly-94** nicht beobachtet, die Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals war allerdings stark abhängig davon, welches Enantiomer des Analyten eingesetzt wurde. Dies deutet daraufhin, dass es zu derartigen Interaktionen des Analyten mit dem Alignmentmedium kommt, dass dessen Struktur verändert wird. Insgesamt wurden die Analyten zu schwach orientiert, sodass keine aussagekräftigen RDCs erhalten werden konnten. Lediglich die Orientierung von IPC in PPA-QS-L-PheDec **poly-94** gelang in zufriedenstellender Größenordnung. Mit einem GCB von 0.30 wurde eine hohe Enantiodifferenzierung erreicht.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Abbildung 5.1 dargestellten Themenfelder bearbeitet, mit dem Ziel Alignmentmedien mit erweitertem Anwendungsprofil zu entwickeln. Mithilfe von *mixed-LLCs* konnten aus einer Probe sowohl zwei Alignment-Tensoren als auch die zur Berechnung von RDCs notwendigen skalaren Kopplungen bestimmt werden, was für den Anwender ein erhöhter Informationsgewinn bei verringertem Aufwand für die Probenpräparation mit sich bringt. Durch die Synthese von *Block-Copolymeren* konnten die enantiodifferenzierenden Eigenschaften zweier bereits etablierter Polyacetylene kombiniert werden, um so ein neues Alignmentmedium zu schaffen, welches in der Lage ist, sowohl für IPC als auch für Campher einen signifikanten Unterschied in der Orientierung zu induzieren. Eine signifikante Reduktion von Polymerrestsignalen gelang durch die *Deuterierung des Löslichkeitsvermittlers*. Dadurch war die Messung von deutlich geringeren Analytmengen möglich. Zudem konnte der Pool an Alignmentmedien um die Klasse der *Quadratsäure-basierten Polyphenylacetylene* erweitert werden, welche im Vergleich zu ihren Stammpolymeren eine verringerte kritische Konzentration aufwiesen. In den folgenden Abschnitten sollen die Ergebnisse der einzelnen Themenfelder nochmal detaillierter vorgestellt werden.

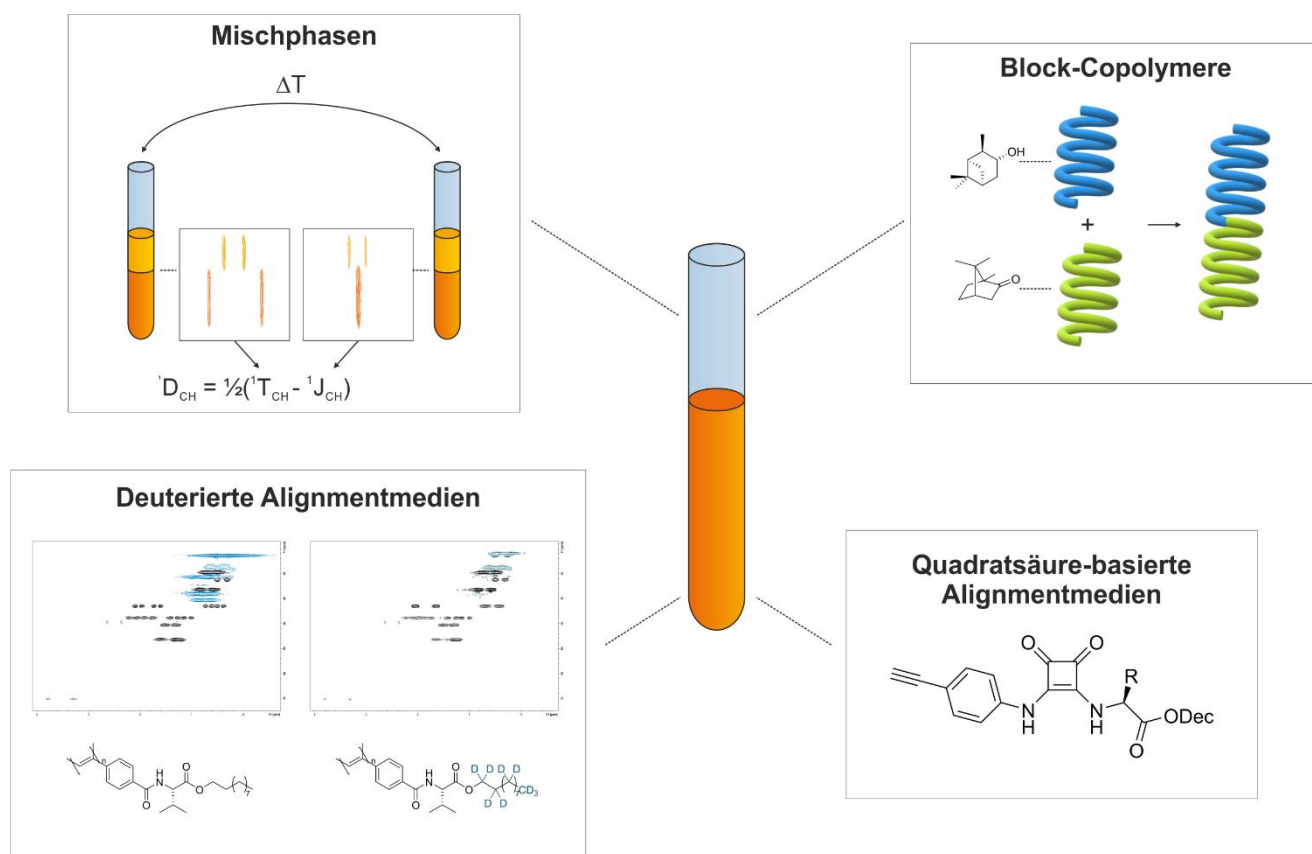


Abbildung 5.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Dissertation bearbeiteten Themenfelder.

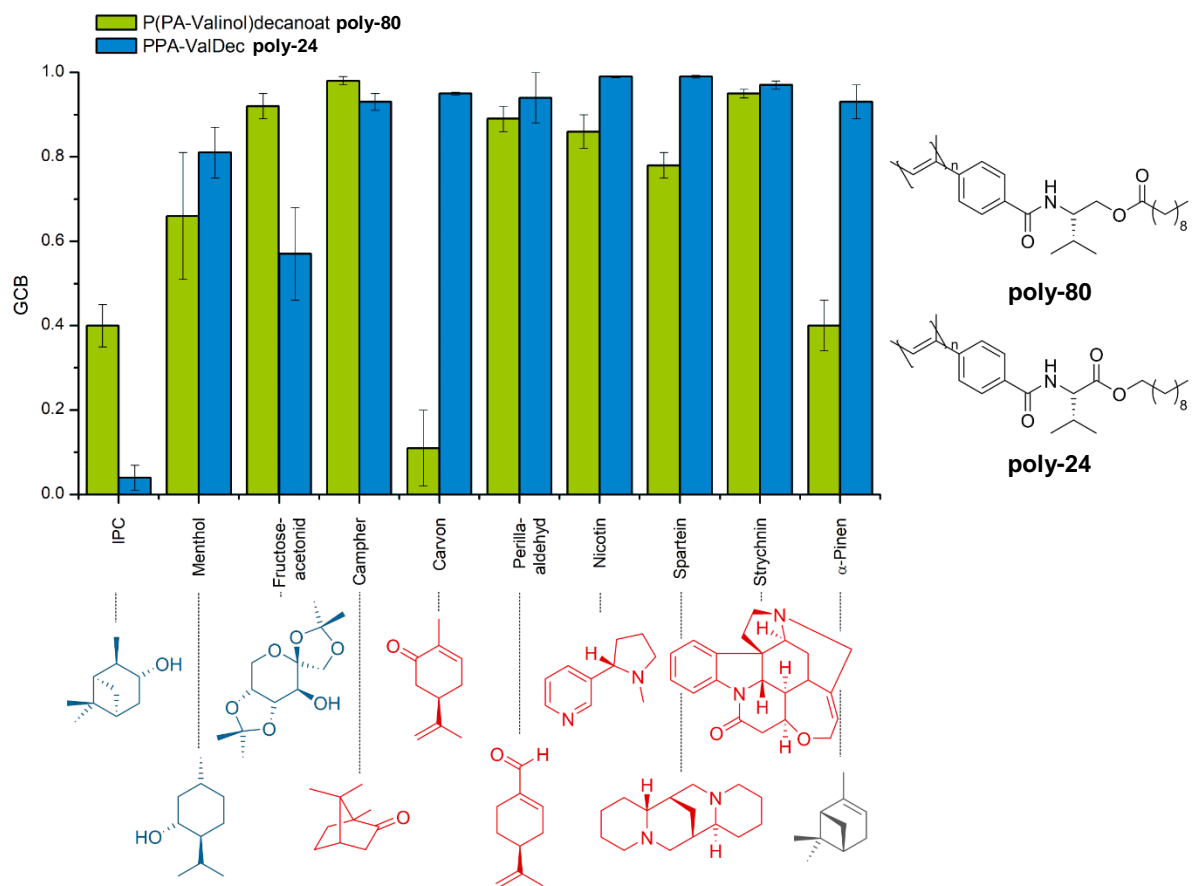
---

### 5.1.1 Quadratsäure-basierte Alignmentmedien

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Quadratsäure-basierte Polyacetylene erstmals auf ihre Eignung als Alignmentmedien untersucht werden. Im Vergleich zu ihren Stammpolymeren wiesen die beiden literaturunbekannten Polymere PPA-QS-L-ValDec **poly-91** und PPA-QS-L-PheDec **poly-94** sowohl einen 4–5-mal so starken COTTON-Effekt als auch eine niedrigere kritische Konzentration auf, was für die Ausbildung einer sehr stabilen Helix und eines starken H-Brücken-Netzwerks spricht (s. Kapitel 4.4.2). Leider hing die Phasenstabilität des L-Valin-basierten Polymers sehr empfindlich von seiner Umgebung ab, sodass bei Zugabe eines Analyten deutlich höhere Polymerkonzentrationen notwendig waren, um einen anisotropen Zustand in der LLC-Phase aufrechtzuerhalten. Analyten wurden in beiden Alignmentmedien außerdem nur sehr schwach orientiert, sodass keine aussagekräftigen RDCs extrahiert werden konnten. Lediglich IPC konnte in einer LLC-Phase von PPA-QS-L-PheDec enantiodifferenzierend orientiert werden (s. Kapitel 4.4.3).

### 5.1.2 Deuterierte Alignmentmedien

Um den Anteil an Polymerrestsignalen im NMR-Spektrum zu reduzieren und zu ermöglichen, auch geringere Substanzmengen zu untersuchen, wurden deuterierte Alignmentmedien synthetisiert. Der Fokus lag dabei auf der Deuterierung der Alkylkette, die als Löslichkeitsvermittler dient, da dadurch die intensivsten Polymerrestsignale verursacht werden. Nachdem die Deuterierungsmethode optimiert worden war und so Deuterierungsgrade von bis zu 98% möglich waren (s. Kapitel 4.3.1), wurden das deuterierte PPA-L-ValDec-d<sub>21</sub> **poly-24-d<sub>21</sub>** und P(PA-L-Valinol)decanoat-d<sub>19</sub> **poly-80-d<sub>19</sub>** hergestellt (s. Kapitel 4.3.2). Bei letzterem handelt es sich um ein literaturunbekanntes Polyacetylen, welches sich als vielversprechendes Alignmentmedium herausstellte, da es eine extrem niedrige kritische Konzentration von nur 7.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub> aufwies. Eine Breitbandstudie mit insgesamt zehn verschiedenen Analyten zeigte, dass das Alignmentmedium mit den verschiedensten funktionellen Gruppen und Molekülgrößen kompatibel ist, zudem konnte für einige der Analyten eine signifikante Enantiodifferenzierung nachgewiesen werden (s. Kapitel 4.3.3). Der Vergleich der Breitbandstudie mit den Ergebnissen von KRUPP<sup>[132]</sup> für PPA-L-ValDec (Abbildung 5.2) zeigte, dass bereits die scheinbar kleine Veränderung durch Inversion des Esters große Auswirkungen auf die Orientierungseigenschaften des Alignmentmediums hat (s. Kapitel 4.3.4).



**Abbildung 5.2:** Gegenüberstellung der GCB-Werte für verschiedene Analyten in LLC-Phasen von P(PA-Valinol)decanoat poly-80 und PPA-ValDec poly-24.

In beiden deuterierten Alignmentmedien wurde untersucht, inwieweit die Analytmenge reduziert werden kann, ohne dass Polymerrestsignale überwiegen. Für **poly-80** zeigte sich, dass allein durch die niedrigere kritische Konzentration der Anteil an Polymerrestsignalen deutlich reduziert wird, sodass sowohl im deuterierten als auch im nicht-deuterierten P(PA-L-Valinol)decanoat die Vermessung von lediglich 1 mg IPC möglich war. Während in LLC-Phasen des nicht-deuterierten PPA-L-ValDec mit nur 1 mg IPC Polymerrestsignale deutlich zu sehen waren, konnten diese durch Verwendung des deuterierten Analogons signifikant reduziert werden (s. Kapitel 4.3.5 und 4.3.6).

Trotz des hohen Deuterierungsgrades war die endständige Methylgruppe des Decylrestes von beiden Polymeren noch deutlich im Spektrum erkennbar. Als Grund dafür wird angenommen, dass der Austausch von Protonen gegen Deuteronen die Spin-Diffusion minimiert. Dadurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert und die Signalqualität der verbleibenden Protonen erhöht.<sup>[147]</sup>

---

### 5.1.3 Block-Copolymere

Mit dem Ziel, die guten enantiodifferenzierenden Eigenschaften von PPA-L-ValDec **poly-24** für IPC mit denen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** für Campher zu kombinieren, wurden im Rahmen dieses Teilprojekts insgesamt zwei Block-Copolymere hergestellt. Da die beiden Homopolymere in der L-Konfiguration gegenläufige Helikalitäten aufweisen, wurde PPA-L-mSerPhDec sowohl mit PPA-L-ValDec als auch PPA-D-ValDec copolymerisiert. Zusätzlich wurden zum Vergleich zwei statistische Copolymere synthetisiert (s. Kapitel 4.2.1).

Untersuchungen mittels CD-Spektroskopie zeigten, dass die Helikalität der Homopolymere im Block-Copolymer konserviert wird. Die Helixgängigkeit der statistischen Copolymere hingegen schien durch PPA-L-mSerPhDec bestimmt zu werden (s. Abbildung 4.43 und Abbildung 4.44).

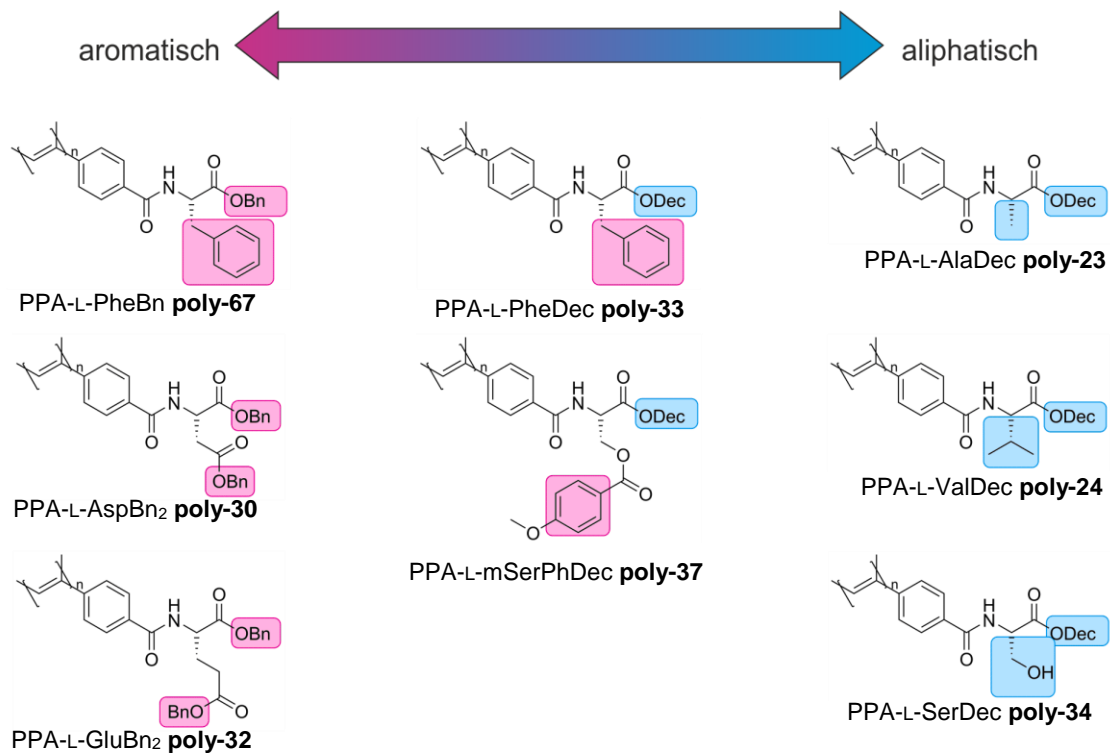
Die Orientierungseigenschaften der Block-Copolymere wurden anhand von IPC und Campher untersucht und jeweils der GCB für den heterochiralen Tensorvergleich berechnet, um die enantiodifferenzierenden Eigenschaften zu quantifizieren. Dabei konnte festgestellt werden, dass beide Block-Copolymere sowohl für IPC als auch für Campher einen signifikanten Unterschied in der Orientierung induzieren, der Unterschied in der Orientierung war allerdings etwas kleiner als bei Verwendung des Homopolymers, das den jeweiligen Analyten am besten orientiert (s. Tabelle 4.6). Das Ziel durch Copolymerisation ein Orientierungsmedium zu schaffen, das die Eigenschaften der Homopolymere in sich vereint, wurde somit erreicht (s. Kapitel 4.2.2).

Durch den homochiralen Tensorvergleich zwischen den Block-Copolymeren und den Homopolymeren konnte festgestellt werden, dass beide Blocksegmente an der Orientierung von IPC beteiligt sind. Im Gegensatz dazu ist die Orientierung von Campher in LLC-Phasen der Block-Copolymere fast identisch wie in Phasen des Homopolymers PPA-L-mSerPhDec. Campher wird also bevorzugt am **poly-37** Blocksegment orientiert. Obwohl in den statistischen Copolymeren nicht mehr die helikale Struktur der Homopolymere konserviert ist, konnte beobachtet werden, dass die Orientierung von Campher in diesen Phasen dennoch sehr ähnlich zu Phasen von PPA-L-mSerPhDec ist. Die Orientierung von IPC hingegen unterschied sich deutlich in jedem der Copolymere (s. Abbildung 4.51 und Abbildung 4.52).

### 5.1.4 Mehrphasige LLC-Systeme (mLLCs)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt acht verschiedene Mischphasen untersucht, die in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Dabei stellte sich heraus, dass immer dann eine homogene Phase entsteht, wenn sowohl der Löslichkeitsvermittler als auch die Aminosäureseitenkette der beiden Polyacetylene jeweils paarweise entweder aromatisch oder aliphatisch waren (s. Kapitel 4.1.3).





		aromatisch			gemischt		aliphatisch		
		PPA-L-PheBn	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>	PPA-L-GluBn <sub>2</sub>	PPA-L-PheDec	PPA-L-mSerPhDec	PPA-L-AlaDec	PPA-L-ValDec	PPA-L-SerDec
aromatisch	PPA-L-PheBn								
	PPA-L-AspBn <sub>2</sub>	M4							
	PPA-L-GluBn <sub>2</sub>	M5	M6						
gemischt	PPA-L-PheDec	M8	M3	⊗					
	PPA-L-mSerPhDec	M7	M2		M1				
aliphatisch	PPA-L-AlaDec	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗			
	PPA-L-ValDec	⊗	⊗		⊗				
	PPA-L-SerDec	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗		

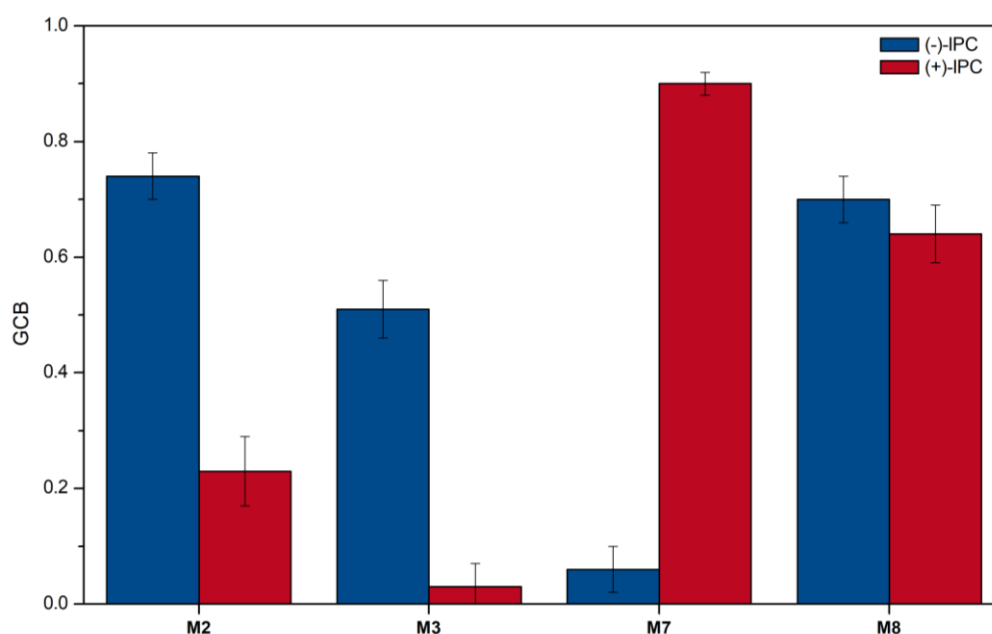
entmischt  
 mischbar  
⊗ nicht untersucht

**Abbildung 5.3:** Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mischphasen. Die Polyacetylene wurden entsprechend der aufgestellten Hypothese zur Mischbarkeit der Polyacetylene angeordnet. Blassere Kästen symbolisieren Mischphasen, die bereits im Rahmen der Dissertation von WOLF<sup>[138]</sup> betrachtet wurden.

Mit den vier nicht mischbaren Phasen (**M2**, **M3**, **M7**, **M8**) wurden RDC-Studien mit den beiden Enantiomeren von IPC durchgeführt. Die Mischphasen wurden hinsichtlich folgender Eigenschaften untersucht:

- Generierung von *multi-alignment datasets* durch Analyse des homochiralen Tensorvergleichs zwischen der oberen und unteren Teilphase (s. Abbildung 5.4)
- Fähigkeit zur Enantiodifferenzierung durch Betrachtung des heterochiralen Tensorvergleichs innerhalb einer Phase und zwischen den Teilphasen
- thermische Schaltbarkeit einer Teilphase zwischen isotropen und anisotropen Verhalten zur Bestimmung der skalaren Kopplungen

In allen betrachteten Mischphasen besteht ein Unterschied in der Orientierung des jeweiligen Enantiomers zwischen den beiden Teilphasen. Für (+)-IPC in der Mischphase **M3** und (-)-IPC in **M7** waren die Alignment-Tensoren in den Teilphasen sogar fast orthogonal zueinander ausgerichtet. Damit sind die RDC-Datensätze für die Generierung von *multi-alignment datasets* geeignet und bieten komplementäre Informationen (Abbildung 5.4).



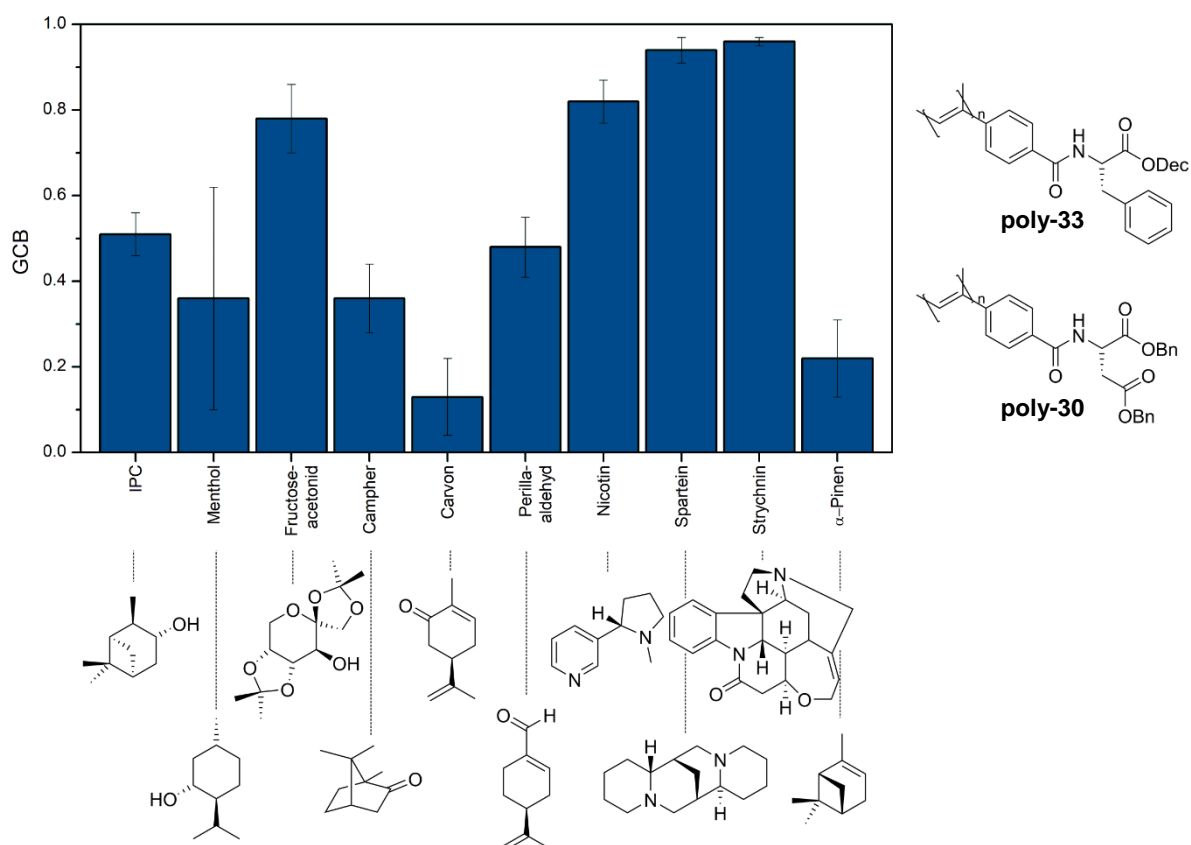
**Abbildung 5.4:** Überblick über die GCB-Werte für IPC für den homochiralen Tensorvergleich aus der oberen und unteren Teilphase der untersuchten mLLCs.

Im Gegensatz zu Reinphasen, bei denen für jedes Enantiomer nur ein Tensor gewonnen wird, bieten Mischphasen jeweils zwei Tensoren pro Enantiomer, die zur Zuordnung der Absolutkonfiguration genutzt werden könnten. Um zwischen zwei Enantiomeren zu differenzieren, können zusätzlich zu den

heterochiralen Tensorvergleichen innerhalb einer Teilphase, auch der Alignment-Tensor eines Analyten aus der oberen Phase mit dem seines Enantiomers aus der unteren Teilphase verglichen werden. In allen vier betrachteten Mischphasen konnte ein signifikanter Unterschied ( $GCB < 0.80$ ) in der Orientierung der Enantiomere von IPC festgestellt werden.

Die Mischphasen **M2** und **M3** ließen sich thermisch schalten, sodass eine Teilphase in den isotropen Zustand überführt werden konnte. Dadurch konnten die zur Berechnung der RDCs notwendigen skalaren Kopplungen direkt aus derselben Probe bestimmt werden.

Eine Breitbandstudie mit insgesamt zehn verschiedenen Analyten in der Mischphase **M3** zeigte die Kompatibilität der Mischphase mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. In fünf Fällen (Menthol, Campher, Carvon, Nicotin und  $\alpha$ -Pinen) bildete sich ein Drei-Phasen-Gemisch aus, wobei die mittlere Phase isotrop war, sodass die skalaren Kopplungen ohne Änderung der Temperatur bestimmt werden konnten. In allen anderen Fällen war eine Erhöhung der Temperatur von 10 – 15 K ausreichend, um einen isotropen Zustand in einer der Teilphasen zu erzeugen (s. Kapitel 4.1.4).



**Abbildung 5.5:** Ergebnisse der Breitbandstudie von zehn verschiedenen Analyten in einer Mischphase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30**. Betrachtet wurde jeweils nur der homochirale Tensorvergleich zwischen den beiden Teilphasen.

---

Um zu überprüfen, ob durch die Mischphase linear unabhängige Alignmenttensoren erhalten werden, wurde jeweils der GCB-Wert des homochiralen Tensorvergleichs berechnet (Abbildung 5.5). Für sechs der Analyten konnte ein signifikanter Unterschied (GCB: 0.13 – 0.82) in der Orientierung des Analyten in den Teilphasen nachgewiesen werden. Diese bieten optimale Voraussetzungen für die Generierung von *multi-alignment datasets*. Lediglich Spartein und Strychnin wurden in beiden Phasen sehr ähnlich orientiert. Dennoch können Mischphasen auch in solchen Fällen dazu beitragen, die richtige Struktur zu ermitteln, wenn wie im Falle von Strychnin durch die zwei RDC-Datensätze unterschiedliche Bereiche des Moleküls abgedeckt werden.

## 5.2 Ausblick

### 5.2.1 Quadratsäure-basierte Alignmentmedien

Wenn auch die bisher betrachteten Quadratsäure-basierten Polyacetylene eher ungeeignet als Alignmentmedien erschienen, so könnten sie als polymere Organokatalysatoren in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde beobachtet, dass die Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  stark vom untersuchten Enantiomer eines Analyten abhängt, es also zu derartigen Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und dem Alignmentmedium kommt, dass dessen Struktur beeinflusst wird. Zudem zeigt die hohe Enantiodifferenzierung von IPC in PPA-QS-L-PheDec, dass diastereomorphe Wechselwirkungen vorliegen. Sowohl die Zugänglichkeit des Katalysezentrums für das Substrat als auch das Vorliegen diastereomorpher Wechselwirkungen scheinen gegeben zu sein. Ob dadurch eine asymmetrische Induktion möglich ist, muss in weiteren Untersuchungen überprüft werden.

### 5.2.2 Deuterierte Alignmentmedien

Aus den Ergebnissen der deuterierten Alignmentmedien ergeben sich neue Ansatzpunkte. Zum einen sollte die Deuterierungsmethode nochmal dahingehend optimiert werden, dass die Protonen quantitativ gegen Deuteronen ausgetauscht werden, damit keine Polymerrestsignale mehr im Spektrum präsent sind. Zum anderen sollte auch die Deuterierung des *iso*-Propyl-Restes angestrebt werden, da dieser ebenfalls starke Polymerrestsignale verursacht. Eine Schwierigkeit dabei stellt vor allem das stereogene Zentrum der Aminosäure dar, welches vermutlich während der Deuterierung racemisieren würde. Zwar gibt es Protokolle zur Racemattrennung von Valin<sup>[152]</sup>, allerdings müsste dabei ein Ausbeuteverlust von 50% in Kauf genommen werden. Eine Alternative könnte an dieser Stelle die UGI-4-Komponentenreaktion (s. Kapitel 5.2.3, Schema 5.1) sein. Dadurch, dass der Aldehyd, dessen Rest im Monomer der Aminosäureseitenkette entspricht, achiral ist, kann er ohne Gefahr der Racemisierung deuteriert werden, da das stereogene Zentrum erst während der UGI-Reaktion gebildet wird.

### 5.2.3 Block-Copolymere

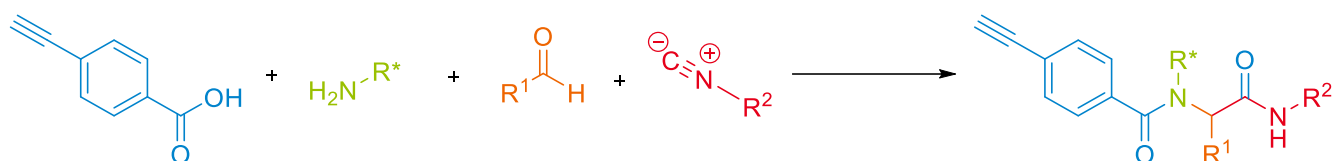
Das unterschiedliche Orientierungsverhalten von IPC in den verschiedenen Copolymeren könnte sich zu Nutze gemacht werden. Durch Synthese von nur zwei Monomeren und anschließender Copolymerisation in Form von Block-Copolymeren bzw. statistischen Copolymeren könnte eine Vielzahl an Alignmentmedien hergestellt werden, die linear unabhängige Alignmenttensoren liefern und damit für die Generierung von *multi-alignment datasets* genutzt werden können. Bisher war der Anteil der Monomere im Polymer gleich, durch Variation der Anteile der beiden Monomere könnte die Zahl an möglichen Alignmentmedien nochmal deutlich erhöht werden. Hierbei müsste allerdings überprüft werden, ob die Tensoren auch wirklich linear unabhängig sind.

Außerdem könnten Block-Copolymere in Zukunft auch als eine Art Sonde verwendet werden, um zu identifizieren, welcher Analyt bevorzugt an welchem Block orientiert wird. Dadurch könnte ein besseres Verständnis über die Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und unterschiedlichen Alignmentmedien gewonnen werden, um so in Zukunft besser Vorhersagen treffen zu können, welches Orientierungsmedium für welchen Analyten gut geeignet ist. Analog dem Modell von LESOT<sup>[91]</sup> zur Beschreibung von Analytaffinitäten (s. Kapitel 2.3.2) könnte durch Variation des Monomeranteils im Block-Copolymer überprüft werden, ob nicht-lineare Effekte durch erhöhte Affinität eines Analyten gegenüber einem der Blöcke beobachtet werden.

### 5.2.4 Mehrphasige LLC-Systeme (mLLCs)

Der große Vorteil von Mischphasen gegenüber Reinphasen liegt vor allem in der verringerten Zeit für die Probenpräparation bei gleichzeitiger Erhöhung des Informationsgehalts durch die Bestimmung zweier Alignmenttensoren und der skalaren Kopplungen aus nur einer Probe. Nachteil ist jedoch vor allem der Verlust an Spektrenqualität dadurch, dass nur ein schmaler Bereich der Probe betrachtet wird, wodurch die effektive Probenmenge verringert wird. Zudem hängt die minimale Orientierungsstärke nicht mehr nur von einem Polymer sondern von beiden verwendeten Polyacetylenen ab, da in beiden Phasen ein vollständig anisotroper Zustand hergestellt werden muss. Umso wichtiger ist die Synthese von LLC-Phasenbildnern mit einer möglichst niedrigen kritischen Konzentration. Einerseits wird dadurch die minimale Orientierungsstärke herabgesetzt, da bei niedrigeren Polymerkonzentrationen gearbeitet werden kann. Andererseits wird der Anteil an Polymerrestsignal im Spektrum verringert, da weniger Polymer für die Probenpräparation nötig ist. Bei gleichbleibender Analytmenge wird eine bessere Spektrenqualität erhalten, da weniger störende Polymerrestsignale auftreten. Auch durch die Kombination von deuterierten Alignmentmedien, wie in Kapitel 4.3 dieser Arbeit vorgestellt, in Mischphasen, könnte die Spektrenqualität verbessert werden.

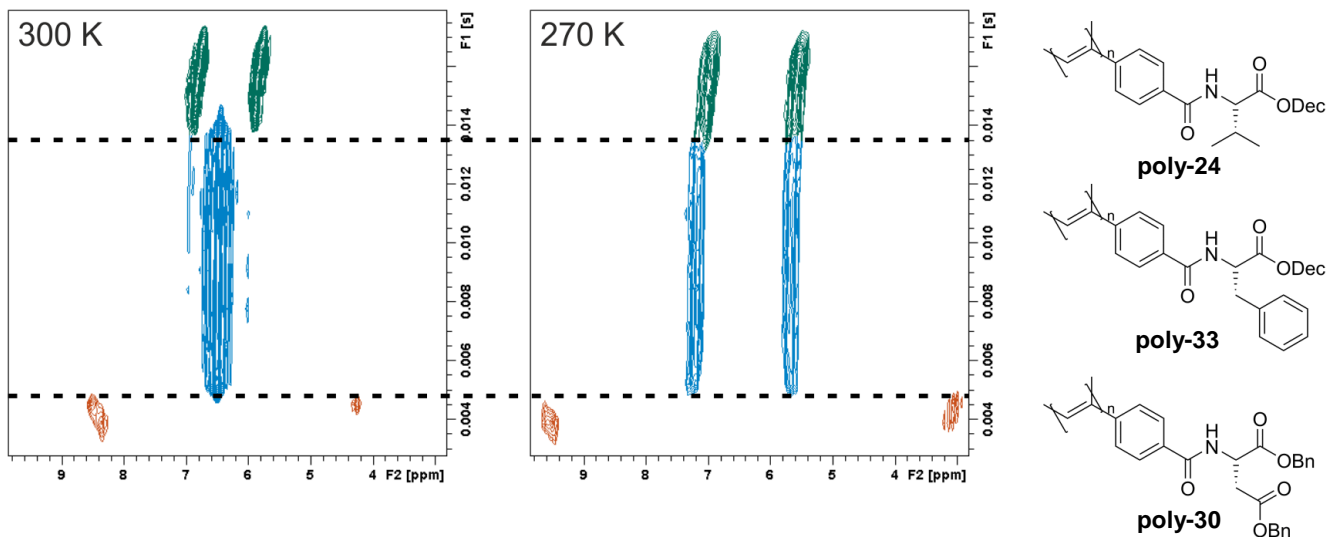
Um für einen Analyten die passende Mischphase zu finden, sollte auch in Zukunft der Pool an LLC-Phasenbildnern kontinuierlich erweitert werden. In vorangegangenen Arbeiten wurde vorrangig auf den *chiral pool* zurückgegriffen und die Synthesen ausgehend von natürlichen Aminosäuren durchgeführt. Ein neuer Ansatz im AK REGGELIN beschäftigt sich mit der Synthese von Polyacetylenen über die UGI-4-Komponentenreaktion.<sup>[153-154]</sup> Hierbei kann durch Reaktion einer Carbonsäure, eines (chiralen) Amins, eines Aldehyds und eines Isonitrils in einem Schritt ein Phenylacetylen hergestellt werden (Schema 5.1).



**Schema 5.1:** UGI-4-Komponentenreaktion zur Synthese neuer Monomerbausteine.

Während der Reaktion entsteht ein neues stereogenes Zentrum. Durch Verwendung eines chiralen Amins in der Reaktion werden Diastereomere gebildet, die chromatographisch voneinander getrennt werden können. Zwar weisen die Monomere aufgrund des chiralen Rests  $R^*$  am Amin keine freie N-H-Gruppe direkt am Polymerrückgrat mehr auf, welche wichtig für die Ausbildung des H-Brücken-Netzwerks zur Stabilisierung der Helix ist, bei geeigneter Wahl des Rests kann dieser aber sauer abgespalten werden. Der Rest  $R^1$ , der in den Standardacetylenen der Aminosäureseitenkette entspricht, kann prinzipiell frei gewählt werden, wodurch eine deutlich größere konstitutionelle Breite möglich ist. So könnte eine Vielzahl unterschiedlicher Polyphenylacetylene hergestellt und auf ihre Eignung als Alignmentmedien untersucht werden. Sollten auch die durch die über die UGI-Reaktion hergestellten Polyphenylacetylene teilweise untereinander nicht mischbar sein, könnten auch sie zur Generierung von *multi-alignment datasets* durch Mischphasen genutzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bisher nur Systeme vorgestellt, die aus zwei verschiedenen Polyphenylacetylenen bestanden. Prinzipiell wäre allerdings auch die Kombination aus drei oder mehr nicht mischbaren Polymeren denkbar. Erste Versuche zeigten, dass sich bei einer mLLC aus PPA-L-ValDec **poly-24**, PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** ein Drei-Phasen-Gemisch ausbildet. Während die mittlere Phase bei 300 K noch isotrop vorlag, konnte durch Absenkung der Temperatur auf 270 K ein anisotroper Zustand in allen drei Phasen erzeugt werden (Abbildung 5.6). Bisher konnte dieses Verhalten allerdings nicht auf einen Analyten übertragen werden. In zukünftigen Arbeiten könnte daran angeknüpft werden, um so aus einer einzigen Probe insgesamt drei Alignmenttensoren und die skalaren Kopplungen bestimmen zu können.



**Abbildung 5.6:** Erste Versuche zur Präparation einer Mischphase aus drei verschiedenen Polyacetylenen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.33.

Neben der Entwicklung von neuen LLC-Systemen sollte auch die theoretische Beschreibung dieser Systeme im Vordergrund stehen, um Vorhersagen darüber zu treffen, welches System für eine bestimmte Fragestellung geeignet ist. Gerade auch im Hinblick auf das Ziel, Enantiomere nicht nur differenzieren sondern auch unterscheiden zu können, könnten KI-gestützte Modelle genutzt werden, um Affinitäten zwischen Analyten und Alignmentmedium besser verstehen und vorhersagen zu können, wie es beispielsweise schon für Protein-Ligand-Interaktionen möglich ist.<sup>[155]</sup> Hierfür werden allerdings große Datensätze benötigt.

---

## 6 Experimenteller Teil

---

### 6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

#### Edukte, Reagenzien und wasserfreie Lösungsmittel

Alle verwendeten Chemikalien werden von kommerziellen Anbietern (ABCR, Acros Organics, BLDpharm, Carbolution Chemicals, Sigma-Aldrich, Fluka) bezogen und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. DCM, Chloroform und Triethylamin werden von CaH<sub>2</sub>, THF und Diethylether von Na/Benzophenon abdestilliert. DMF und Pyridin werden in einer Septenflasche unter Schutzgasatmosphäre und über Molekularsieb gelagert erworben. Zum Entgasen von Lösungsmitteln wird entweder die *freeze-pump-thaw* Technik angewandt oder über einen Zeitraum von 30 min Argon über eine Kanüle in die Lösung eingeleitet.

#### Schutzgas

Als Schutzgas kommt Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz.

#### Dünnschichtchromatographie (DC)

Qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgt unter Verwendung von Kieselgelplatten SIL G-25 UV<sub>254</sub> mit einer Schichtdicke von 0.25 mm der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren. Die Chromatogramme werden zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und gegebenenfalls durch Behandlung mit Kaliumpermanganatlösung oder Ninhydrinlösung angefärbt und durch Erhitzen mit einem Heißluftfön entwickelt. Überschüssiges Kaliumpermanganat wird im Wasserbad entfernt. Das verwendete Laufmittel wird jeweils in Klammern angegeben.

#### Flash-Säulenchromatographie

Chromatographische Aufreinigungen werden unter Verwendung von Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH durchgeführt. Als stationäre Phase wird Kieselgel 60 (0.015 – 0.04 mm) der Firma Merck eingesetzt. Die Trennung erfolgt bei einem Überdruck von 2.0 bar. Vor jeder Trennung wird das Kieselgel durch Spülen mit Methanol, Essigester und Petrolether konditioniert.

#### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren werden auf Spektrometern der Bruker BioSpin GmbH (300 MHz Avance II und III, DRX 500) aufgenommen und mit der Software MestReNova (Version 14.2, Mestrelab Research) ausgewertet. Die Spektren werden jeweils auf das Lösungsmittelsignal referenziert<sup>[156]</sup>:



$\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}} = 7.26$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 77.16$  ppm)

$\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta_{\text{H}} = 2.50$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 39.52$  ppm)

Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) werden in ppm, Kopplungskonstanten (J) in Hz angegeben. Die Feinstrukturen der Signale werden als Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q) und Multiplett (m) sowie Kombinationen davon beschrieben. Breite Signale werden mit br gekennzeichnet. Die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale wird aus breitbandenkoppelten Spektren entnommen und durch 2D-Spektren (HSQC, HMBC) zugeordnet. Falls eine eindeutige Zuordnung nicht eindeutig möglich ist, wird eine Liste der beobachteten Signale angegeben. Das verwendete Lösungsmittel, die Messfrequenz sowie die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt.

Flüssigkristalline Phasen werden an einem DRX 500 NMR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Als Auswertungssoftware wird Topspin 4.0.6 der Firma Bruker verwendet.

### Drehwert

Drehwerte werden bei  $20^\circ\text{C}$  an einem MCP 300 Polarimeter 241 der Firma Anton Paar bei einer Wellenlänge von 589 nm, 579 nm, 546 nm, 436 nm, 405 nm und 365 nm bestimmt. Alle eingesetzten Lösungsmittel werden vor der Verwendung getrocknet. Die Messung erfolgt in 1 dm Küvetten. Konzentration und Lösungsmittel werden in Klammern angegeben. Die angegebenen spezifischen Drehwerte ergeben sich nach Gleichung 6.1.

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\text{Messung}}}{d} \cdot \frac{100}{c} \quad 6.1$$

mit	T	Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	$\lambda$	Wellenlänge [nm]
	d	Schichtdicke der Küvette [dm]	c	Konzentration [ $0.01 \text{ g mL}^{-1}$ ]

### Schmelzpunkt

Schmelzpunkte werden am Schmelzpunktbestimmungsgerät SG2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik gemessen und sind unkorrigiert.

### Infrarot-Spektroskopie (IR)

IR-Spektren werden an einem FTIR-Spektrometer Spectrum Two der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Proben werden üblicherweise mittels ATR untersucht. Es werden jeweils einzelne charakteristische Banden aufgelistet.

---

---

## Massenspektrometrie (MS)

ESI-Massenspektren werden an einem Impact II Spektrometer der Firma Bruker Daltonik, EI-Massenspektren an einem Fisons MD 800 bzw. Finnigan MAT 95 aufgenommen.

## Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen werden an einem VarioEL III CHN der Firma Elementar durchgeführt.

## Zentrifugation

Zentrifugationen sowohl von Polymersuspensionen als auch flüssigkristallinen Proben werden mithilfe der Tischzentrifuge Rotina 46 der Firma Hettich durchgeführt.

## Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung der Polymere erfolgt an der Gefriertrocknungsanlage 2-4 LD plus der Firma Christ aus Benzol.

## Circulardichroismus-Spektroskopie (CD)

CD-Spektren werden an einem Spektropolarimeter J-810 bzw. J1500 der Firma Jasco in einer 1cm-Quarzglasküvette durchgeführt. Das verwendete Lösemittel Chloroform wird vor der Verwendung frisch von CaH<sub>2</sub> destilliert. Die Proben werden jeweils mit einer Konzentration von etwa 0.1 g/mL angesetzt. CD-Spektren werden über einem Temperaturbereich von -10°C bis 50°C in Intervallen von 10°C und einen Wellenlängenbereich von 250 bis 500 nm aufgenommen. Von den Rohdaten werden die Nullwerte des verwendeten Lösungsmittels subtrahiert. Die Berechnung der molaren Elliptizität folgt Gleichung 6.2.

$$[\theta] = \frac{\theta \cdot M \cdot V}{10 \cdot m \cdot d} \quad 6.2$$

mit	$[\theta]$	molare Elliptizität [ $\text{deg cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ]	$\theta$	Elliptizität [mdeg]
	M	molare Masse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	V	Volumen der Stammlösung [mL]
	m	Masse der Probe [mg]	d	Schichtdicke der Küvette [cm]

## Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC wird mit einer HPLC-Pumpe der Firma Jasco bei einem Fluss von 1.0 mL/min und einem Druck von 35 bis 38 bar bei 30°C durchgeführt. Es werden zwei MZ-Gel-Sdplus 10<sup>-3</sup> Å- und 10<sup>-5</sup> Å-Säulen der Firma MZ-Analysetechnik verwendet. Zur Kalibrierung kommen Polystyrol-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG zum Einsatz. Es werden jeweils etwa 3 mg des Polymers in THF gelöst und ein Tropfen Toluol pro 10 mL Lösungsmittel als interner Standard zugegeben. 100 µL dieser Lösung

---

werden injiziert und mit THF als Laufmittel vermessen. Als Detektor wird ein UV975-Detektor der Firma Jasco eingesetzt und bei 254 nm betrieben. Die Chromatogramme wurden mithilfe der Software WinGPC der Firma Polymer Standard Service GmbH ausgewertet.

### **Berechnung von Alignment-Tensoren**

Für die Berechnung von Alignment-Tensoren wird das Programm *ConArch*<sup>[42]</sup> verwendet. Der Ablesefehler aus den HSQC-CLIP-Spektren wird mit 0.5 Hz angenommen. Die verwendeten Strukturkoordinaten, zur Berechnung der RDCs benötigten skalaren Kopplungen und experimentell bestimmten RDCs sind in Kapitel II.2 und II.3 zu finden.

### **Laborjournalnummer**

Die Laborjournalnummern SF-### sind den jeweiligen Experimenten zugeordnet.

## 6.2 Bestimmung des Deuterierungsgrades mittels NMR

Für Verbindungen, die auch nicht-deuterierte Positionen enthalten, wird der Deuterierungsgrad einzelner Positionen im Molekül durch Vergleich des Integrals des zugehörigen Signals mit dem Integral eines Referenzsignals des Moleküls berechnet. Für Verbindungen, die vollständig deuteriert wurden, wird eine definierte Menge eines internen Standards zugegeben. Die Berechnung des Deuterierungsgrades erfolgte dann entsprechend folgender Vorgehensweise.

Die Masse einer Verbindung ergibt sich nach Gleichung 6.3 aus dem Produkt ihres Molekulargewichts und ihrer Stoffmenge.

$$m = n \cdot M \quad 6.3$$

mit  $m$  Masse  
 $M$  Molekulargewicht  
 $n$  Stoffmenge

Das gemittelte Molekulargewicht der Verbindung setzt sich aus dem Molekulargewicht aller Kohlen- und Sauerstoffatome, sowie dem Anteil an Protonen bzw. Deuteronen und deren Molekulargewicht zusammen (Gleichung 6.4).

$$M = N_C \cdot M_C + N_O \cdot M_O + \sum_{i=1}^n N_{H,i} \cdot \%H_i \cdot M_H + \sum_{i=1}^n N_{H,i} \cdot \%D_i \cdot M_D \quad \text{mit } \%D_i = 1 - \%H_i \quad 6.4$$

mit  $N_C$  Anzahl an Kohlenstoffatomen  $\%H$  Protonierungsgrad  
 $M_C$  Molekulargewicht des Kohlenstoffs  $M_H$  Molekulargewicht des Wasserstoffs  
 $N_O$  Anzahl an Sauerstoffatomen  $\%D$  Deuterierungsgrad  
 $M_O$  Molekulargewicht des Sauerstoffs  $M_D$  Molekulargewicht des Deuteriums  
 $N_{H,i}$  Anzahl an Protonen an Position  $i$

Die Stoffmenge eines einzelnen Protons in der Probe ergibt sich aus der Gesamtstoffmenge und dem Anteil an Protonen an dieser Position (Gleichung 6.5).

$$n_{H,i} = n \cdot \%H_i \quad \text{bzw.} \quad n = \frac{n_{H,i}}{\%H_i} \quad 6.5$$

mit  $n_{H,i}$  Stoffmenge des Protons  $i$

Damit lässt sich der Anteil an Protonen an einer bestimmten Position über den Protonierungsgrad an einer beliebigen anderen Position (in diesem Fall Position 1) ausdrücken (Gleichung 6.6).

$$\%H_i = \frac{n_{H,i}}{n_{H,1}} \cdot \%H_1 \quad 6.6$$

Das Stoffmengenverhältnis zweier Verbindungen entspricht dem Verhältnis der auf die Kernanzahl normierten Integrale. Wird eine definierte Menge eines Standards zur zu untersuchenden Probe zugegeben, können die Integrale einzelner Signale der Probe mit dessen Stoffmenge korreliert werden (Gleichung 6.7).

$$\frac{n_{H,i}}{n_{Ref}} = \frac{I_{norm,i}}{I_{norm,Ref}} \text{ bzw. } n_{H,i} = \frac{I_{norm,i}}{I_{norm,Ref}} \cdot n_{Ref} \quad 6.7$$

mit  $I_{norm,i} = \frac{I_i}{N_{H,i}}$  und  $I_{ref} = \frac{I_{Ref}}{N_{H,Ref}}$

mit  $n_{Ref}$  Stoffmenge der Referenz  $I$  Integral  
 $I_{norm}$  normiertes Integral

Durch Einsetzen von Gleichung 6.4 bis 6.7 in Gleichung 6.3 wird eine Formel erhalten, die einen Zusammenhang zwischen der Masse der deuterierten Verbindung und dem Protonierungsgrad an Position 1 herstellt und sonst nur von der Stoffmenge der Referenzsubstanz, Konstanten sowie experimentell bekannten Größen wie Integralen oder der Anzahl an Protonen an einer bestimmten Position abhängt (Gleichung 6.8). Da die Masse der Probe ebenfalls bekannt ist, kann daraus der Protonierungsgrad an Position 1 berechnet werden.

$$m = \frac{I_{norm,1} \cdot n_{Ref}}{I_{norm,Ref} \cdot \%H_1} \left[ N_C \cdot M_C + N_O \cdot M_O + \sum_{i=1}^n N_{H,i} \cdot \frac{I_{norm,i} \cdot n_{Ref}}{I_{norm,Ref} \cdot n_{Ref}} \cdot \%H_1 \cdot M_H \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^n N_{H,i} \cdot \left( 1 - \frac{I_{norm,i} \cdot n_{Ref}}{I_{norm,Ref} \cdot n_{Ref}} \cdot \%H_1 \right) \cdot M_D \right] \quad 6.8$$

Über den Protonierungsgrad an Position 1 kann dann auf alle anderen Positionen rückgeschlossen werden und so der Gesamtdeuterierungsgrad der Verbindung berechnet werden.

### 6.3 Bestimmung des Deuterierungsgrades mittels ESI-HRMS

Um den Deuterierungsgrad einer Verbindung zu bestimmen werden außerdem ESI-HRMS Spektren aufgenommen. Die Intensität der Molekülpeaks der verschiedenen deuterierten Spezies gibt Auskunft über den Anteil der jeweiligen Spezies. Dabei ist zu beachten, dass die Intensität jedes Molekülpeaks zusätzlich durch den Isotopenpeaks des um eine Masseneinheit geringeren Peaks erhöht wird, da kohlenstoffhaltige Verbindungen zu 1.1% das  $^{13}\text{C}$ -Isotop enthalten (Gleichung 6.9).

$$I_{\text{korrr},i} = I_i - N_{\text{C}} \cdot 0.011 \cdot I_{i-1} \quad 6.9$$

mit  $I_{\text{korrr},i}$  korrigierte Intensität  $N_{\text{C}}$  Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Verbindung  
 $I_i$  unkorrigierte Intensität

Mithilfe der korrigierten Intensitäten wird der Anteil der deuterierten Spezies berechnet (Gleichung 6.10).

$$d_i = \frac{I_{\text{korrr},i}}{\sum_{i=0}^n I_{\text{korrr},i}} \quad 6.10$$

mit  $d_i$  Anteil der deuterierten Spezies

Der Deuterierungsgrad der Verbindung ergibt sich schließlich aus dem Summenprodukt des Anteils der deuterierten Spezies und dem prozentualen Anteil an Deuterium bezogen auf alle austauschbaren Protonen in dieser Verbindung (Gleichung 6.11).

$$\%D_{\text{ges}} = \sum_{i=0}^n d_i \cdot \%D_i \quad \text{mit } D_i = \frac{i}{N_{\text{H}}} \quad 6.11$$

mit  $\%D_{\text{ges}}$  Gesamtdeuterierungsgrad  $N_{\text{H}}$  Anzahl an austauschbaren Protonen  
 $\%D_i$  Deuterierungsgrad einer Spezies

## 6.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 6.4.1 Veresterung von Aminosäuren mit Decanol 52 zu Ammoniumtosylaten (AAV1)

In Anlehnung an die Literatur<sup>[132, 134, 157]</sup> wird zu einer Suspension aus der Aminosäure (1.0 eq.) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat 95 (1.1 eq.) in Toluol bzw. Benzol Decanol 52 (1.0 – 2.0 eq.) gegeben und am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Die klare Lösung wird (nach eventuellem Einengen im Vakuum) mit Petrolether überschichtet, wobei das Produkt auskristallisiert. Die Kristallisation wird in der Kälte vervollständigt. Das Rohprodukt kann durch Umkristallisation aus PE/EE aufgereinigt werden.

### 6.4.2 Veresterung von Aminosäuren mit Benzylalkohol 57 zu Ammoniumtosylaten (AAV2)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[158]</sup> wird zu einer Suspension aus der Aminosäure (1.0 eq.) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat 95 (1.2 eq.) in Chloroform Benzylalkohol 57 (3.0 – 10.0 eq.) gegeben und am inversen Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Die klare Lösung wird mit Diethylether überschichtet, wobei das Produkt auskristallisiert. Die Kristallisation wird in der Kälte vervollständigt. Das Rohprodukt kann durch Umkristallisation aus DCM/Diethylether vervollständigt werden.

### 6.4.3 Amidkupplung von Aminosäurealkylester Ammoniumtosylaten mit *p*-Ethinylbenzoesäure 49 (AAV3)

Das Amin wird zunächst freigesetzt, indem das Ammoniumtosylat in EE gelöst und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt wird. Die organische Phase wird mit Brine gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt.

Zu einer Suspension aus *p*-Ethinylbenzoesäure 49 (1.0 eq.) in abs. DCM wird erst DMAP (0.15 eq.), dann das freie Amin (1.1 eq.) gelöst in wenig abs. DCM zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 0°C gekühlt und EDCl (1.1 eq.) zugegeben. Nach vollständiger Reaktion wird die klare Lösung erst mit Wasser, dann mit Brine gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung und Umkristallisation liefert das entsprechende Produkt.

#### 6.4.4 Amidkupplung monosubstituierter Quadratsäurederivate mit Aminosäurealkylestern (AAV4)

Das Amin wird zunächst freigesetzt, indem das Ammoniumtosylat in EE gelöst und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt wird. Die organische Phase wird mit Brine gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt.

In Anlehnung an die Literatur<sup>[159]</sup> wird zu einer Suspension des Quadratsäurederivats (1.0 eq.) und Zn(OTf)<sub>2</sub> (0.1 eq.) in abs. DCM bzw. CHCl<sub>3</sub> eine Lösung aus dem freien Amin (0.95 eq.) in abs. DCM bzw. CHCl<sub>3</sub> gegeben. Die Suspension wird unter Rückfluss gerührt. Nach vollständiger Reaktion wird die Reaktionslösung filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung und Umkristallisation liefert das entsprechende Produkt.

#### 6.4.5 SONOGASHIRA-Reaktion an Quadratsäurederivaten (AAV5)

In Anlehnung an die Literatur<sup>[160]</sup> wird zunächst das Lösungsmittelgemisch aus abs. TEA/abs. THF (1:1) durch Einleiten von Argon entgast. Anschließend wird erst das Iodanilin-Derivat (1.0 eq.), dann Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.05 eq.) und Kupferiodid (0.1 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 0°C gekühlt, dann wird TMS-Acetylen **46** (3.0 eq.) zugegeben und für 3 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und mit EE nachgespült. Die organische Phase wird erst mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen, bis keine Blaufärbung der wässrigen Phase mehr zu erkennen ist, anschließend mit Brine. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung bzw. Umkristallisation liefert das entsprechende Produkt.

#### 6.4.6 Entschützung von TMS-geschützten Acetylderivaten mit TBAF (AAV6)

Zu einer Lösung des TMS-geschützten Acetylderivats (1.0 eq.) in abs. THF wird bei -20°C eine 1M Lösung von TBAF in THF (1.1 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Wasser zugegeben und mit EE extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung bzw. Umkristallisation liefert das entsprechende Produkt.

#### 6.4.7 Polymerisation von Phenylacetylenen (AAV7)

Nach der Literatur<sup>[161]</sup> wird Lithium-Folie (69 mg, 10 mmol, 10 eq.) unter Ar-Atmosphäre in einen ausgeheizten Schlenkkolben überführt. Anschließend wird erst abs. und entgaster Diethylether (20 mL), dann TPV-Br **65** (342 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Dabei verfärbt sich die Lösung zunächst gelb. Das Ende der Reaktion ist an der tiefvioletten Färbung der Lösung zu erkennen. Die Li-TPV-Lösung **21** (0.05M) wird anschließend für die Synthese des Rh-Katalysators verwendet.



---

Alternativ wird zu einer Lösung aus TPV-Br **65** (168 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq.) in abs. und entgastem Diethylether (10 mL) eine 2.5M Lösung von *n*-BuLi in Hexan (0.20 mL, 0.50 mmol, 1.0 eq.) gegeben und für 30 min gerührt. Dabei ist eine Gelbfärbung der Lösung zu erkennen. Die Li-TPV-Lösung **21** (0.05M) wird anschließend für die Synthese des Rh-Katalysators verwendet.

[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **19** (10.0 mg, 0.02 mmol, 1.0 eq.) und Triphenylphosphan **22** (34.1 mg, 0.13 mmol, 6.0 eq.) werden in einen ausgeheizten Schlenkkolben gegeben und durch dreimaliges Evakuieren und Belüften mit Argon entgast. Anschließend wird erst abs. und entgastes THF (2.60 mL) zugegeben, anschließend die frische Li-TPV-Lösung **21** (1.74 mL, 0.09 mmol, 4.0 eq.). Die Katalysatorlösung **66** (0.01M) wird für 1 h gerührt und anschließend für die Polymerisation eingesetzt.

#### a) Homopolymere

Das Monomer (1.0 eq.) wird in einen ausgeheizten Schlenkkolben gegeben und durch dreimaliges Evakuieren und Belüften mit Argon entgast. Anschließend wird abs. und entgastes THF zugegeben (0.05 – 0.25M). Unter starkem Rühren wird die Katalysatorlösung **66** (0.002 eq., [M] : [I] = 500 : 1) zügig zugegeben, wobei eine Orangefärbung der Lösung sowie eine Zunahme der Viskosität zu erkennen ist. Die Lösung wird über Nacht gerührt und die Polymerisation dann durch Zugabe von Eisessig (0.5 mL) beendet. Das Polymer wird in der zehnfachen Menge Methanol gefällt und zentrifugiert. Der Überstand wird abdekantiert. Anschließend wird das Polymer in Benzol aufgenommen und lyophilisiert. Statistische Copolymere werden analog der Homopolymere hergestellt, indem direkt beide Monomere eingewogen werden. Die zugegebene Katalysatormenge wird bezogen auf die Gesamtstoffmenge der Monomere.

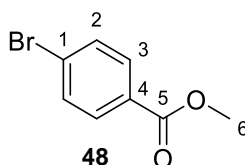
#### b) Blockcopolymere

Das erste Monomer (1.0 eq.) wird in einen ausgeheizten Schlenkkolben gegeben und durch dreimaliges Evakuieren und Belüften mit Argon entgast. Anschließend wird abs. und entgastes THF zugegeben (0.1M). Unter starkem Rühren wird die Katalysatorlösung **66** (0.004 eq., [M] : [I] = 250 : 1 bezogen auf das erste Monomer) zügig zugegeben, wobei eine Orangefärbung der Lösung sowie eine Zunahme der Viskosität zu erkennen ist. Die Lösung wird bis zum vollständigen Umsatz des ersten Monomers gerührt. Das zweite Monomer (1.0 eq.) wird in einen zweiten ausgeheizten Schlenkkolben gegeben und durch dreimaliges Evakuieren und Belüften mit Argon entgast. Anschließend wird abs. und entgastes THF zugegeben (0.2M). Die Lösung wird zügig zur Polymerisationslösung gegeben. Die Lösung wird bis zum vollständigen Umsatz des Monomers gerührt und dann durch Zugabe von Eisessig (0.5 mL) beendet. Das Polymer wird in der zehnfachen Menge Methanol gefällt und zentrifugiert. Der Überstand wird abdekantiert. Anschließend wird das Polymer in Benzol aufgenommen und lyophilisiert.

## 6.5 Allgemeine Vorstufen

### 6.5.1 *p*-Brombenzoesäuremethylester **48**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[162]</sup> wird *p*-Brombenzoesäure **47** (50.0 g, 248.73 mmol, 1.0 eq.) in Methanol (500 mL) suspendiert. Es wird Schwefelsäure (3.4 mL, 62.18 mmol, 0.25 eq.) zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die klare Reaktionslösung abgekühlt und die ausgefallenen Kristalle abfiltriert. Nach Kristallisation aus Methanol wird *p*-Brombenzoesäuremethylester **48** (53.22 g, 247.50 mmol, 99%) in Form farbloser Kristalle erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[163]</sup>



SF-130.

$R_f$  0.80 (PE/EE 3:1).

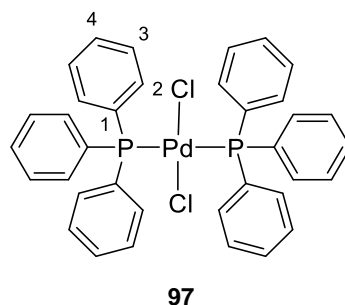
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.89 (d, 2- $\text{H}_2$ ), 7.58 (d, 3- $\text{H}_2$ ), 3.91 (s, 6- $\text{H}_3$ ).

$^3J_{2,3} = 8.8$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 166.5 (5-C), 131.8 (3-C), 131.2 (2-C), 129.2 (4-C), 128.2 (1-C), 52.4 (6-C).

### 6.5.2 Palladium-*bis*-(triphenylphosphin)-dichlorid **97**

Nach einer Literaturvorschrift<sup>[164]</sup> werden Palladium(II)chlorid **96** (3.00 g, 16.92 mmol, 1.0 eq.) und Triphenylphosphin **22** (9.76 g, 37.22 mmol, 2.2 eq.) in einen Dreihalskolben gegeben und durch dreimaliges Evakuieren und Fluten mit Argon entgast. Anschließend wird Benzonitril (90 mL) zugegeben und die Reaktionslösung 1 h bei 200°C gerührt. Die Reaktionslösung wird langsam auf RT abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Palladium-*bis*-(triphenylphosphin)-dichlorid **97** (11.06 g, 15.76 mmol, 93%) wird in Form gelber Kristalle erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[164]</sup>



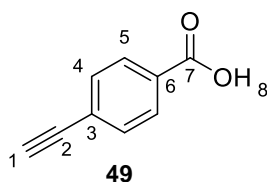
SF-267.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.77 – 7.67 (m, 2- $\text{H}_{12}$ ), 7.54 – 7.29 (m, 3- $\text{H}_{12}$ , 4- $\text{H}_6$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 23.28.

### 6.5.3 *p*-Ethinylbenzoesäure **49**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[165]</sup> wird *p*-Brombenzoesäuremethylester **49** (25.00 g, 116.26 mmol, 1.0 eq.) in  $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$  1:1 (0.25M bezüglich Methylester) gelöst. Über 15 min wird Argon in die Reaktionslösung eingeleitet. Anschließend wird Kupferiodid (221.4 mg, 1.16 mmol, 0.01 eq.), Triphenylphosphin (304.9 mg, 1.16 mmol, 0.01 eq.) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (979.2 mg, 1.16 mmol, 0.01 eq.) zugegeben. Die orangene Lösung wird auf 0°C abgekühlt und TMS-Acetylen **46** (19.86 mL, 139.5 mmol, 1.2 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung über eine kurze Kieselgelfritte eluiert und mit THF nachgespült. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Der braune Rückstand wird mit einem Gemisch aus  $\text{MeOH}/1\text{M NaOH}$  1:1 (0.25M bezüglich Methylester) versetzt und 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und mit  $\text{MeOH}/1\text{M NaOH}$  (1:1) nachgespült. Methanol wird im Vakuum entfernt. Die wässrige Phase wird erst mit DCM, dann mit Diethylether extrahiert. Anschließend wird die wässrige Phase mit konz. HCl angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit etwas Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit EE extrahiert. Der Filterkuchen wird in EE gelöst. Die vereinten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird *p*-Ethinylbenzoesäure **49** (16.65 g, 113.93 mmol, 98%) in Form eines beigen Feststoffs erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[165]</sup>



## SF-277.

$R_f$  0.19 (PE/EE 4:1).

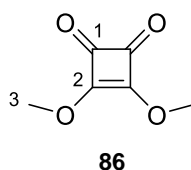
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K, DMSO)  $\delta$  (ppm) = 13.14 (bs, 8-H), 7.93 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.59 (d, 4-H<sub>2</sub>), 4.38 (s, 1-H).

$^3J_{4,5} = 8.2$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, 300 K, DMSO)  $\delta$  (ppm) = 166.8 (7-C), 132.0 (5-C), 131.0 (6-C), 129.6 (4-C), 126.1 (3-C), 83.5 (1-C), 82.8 (2-C).

### 6.5.4 Quadratsäuredimethylester **86**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[151]</sup> wird zu einer Suspension aus Quadratsäure **85** (14.13 g, 123.85 mmol, 1.0 eq.) in Methanol (150 mL) Orthoameisensäuretrimethylester (27.78 mL, 253.89 mmol, 2.05 eq.) gegeben. Die Reaktionslösung wird 18 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der Rückstand wird in DCM aufgenommen und mit Wasser und Brine gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das farblose Öl wird mit Petrolether überschichtet, wobei das Produkt bereits anfängt, auszukristallisieren. Die Kristallisation wird in der Kälte vervollständigt und die ausgefallenen Kristalle abfiltriert. Quadratsäuredimethylester **86** (15.71 g, 110.52 mmol, 89%) wird in Form farbloser Kristalle erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[151]</sup>



## SF-520.

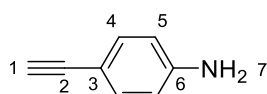
$R_f$  0.20 (PE/EE 2:1).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 4.34 (s, 3-H<sub>6</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 189.2 (1-C), 184.5 (2-C), 61.1 (3-C).

### 6.5.5 *p*-Ethinylanilin **87**

In Anlehnung an einer Literaturvorschrift<sup>[160]</sup> werden 4-Iodanilin **84** (4.20 g, 19.15 mmol, 1.0 eq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.11 g, 0.96 mmol, 0.05 eq.) und Kupferiodid (365 mg, 1.92 mmol, 0.10 eq.) unter Argon-Atmosphäre in abs. Triethylamin (60 mL) gelöst. Die Lösung wird durch Einleiten von Argon über 15 min entgast. Anschließend wird TMS-Acetylen **46** (8.3 mL, 60.00 mmol, 3.0 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h bei 40°C gerührt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung über eine Kieselgel/Celite-Fritte filtriert und mit EE nachgespült. Das Lösemittel wird vollständig entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EE 5:1 → 3:1) aufgereinigt, wodurch *p*-TMS-Ethinylanilin **98** (3.46 g, 18.30 mmol, 96%) als Zwischenprodukt erhalten wird. Zur Entfernung der Schutzgruppe wird nach einer Literaturvorschrift<sup>[166]</sup> *p*-TMS-Ethinylanilin **98** (3.46 g, 18.30 mmol, 1.0 eq.) in MeOH (40 mL) gelöst, mit Kaliumcarbonat (7.59 g, 54.89 mmol, 3.0 eq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird Wasser zugegeben und mit EE extrahiert. Die organische Phase wird mit Brine gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wird vollständig entfernt. Nach Elution des Rückstands mit DCM über eine Kieselgelfritte wird *p*-Ethinylanilin **87** (1.82 g, 15.52 mmol, 85%) als gelber Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur<sup>[166]</sup>.



**87**

SF-332, SF-334.

R<sub>f</sub> 0      .36 (PE/EE 3:1).

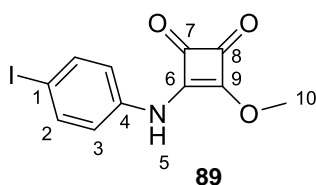
<sup>1</sup>H-NMR      (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.29 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.58 (d, 5-H<sub>2</sub>), 3.83 (s, 7-H<sub>2</sub>), 2.97 (s, 1-H).

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.5 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR      (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 147.2 (6-C), 133.6 (4-C), 114.7 (5-C), 111.3 (3-C), 84.6 (1-C), 75.0 (2-C).

### 6.5.6 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-methoxy-CBD **89**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[159]</sup> wird zu einer Lösung aus Quadratsäuredimethylester **86** (8.57 g, 60.27 mmol, 1.1 eq.) und Zinktriflat (1.99 g, 5.48 mmol, 0.1 eq.) in Methanol (100 mL) eine Lösung aus 4-Iodanilin **84** (12.00 g, 54.79 mmol, 1.0 eq.) in Methanol (40 mL) über den Zeitraum von einer Stunde zugetropft. Die entstehende Suspension wird 18 h bei RT gerührt. Die Suspension wird zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. Der Rückstand wird erneut in Methanol aufgeschlämmt und der Feststoff abzentrifugiert. 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-methoxy-CBD **89** (17.63 g, 53.57 mmol, 98%) wird in Form eines weißen Feststoffs erhalten.



#### SF-521.

**R<sub>f</sub>** 0.37 (PE/EE 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, DMSO)  $\delta$  (ppm) = 10.78 (s, 5-H), 7.68 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.18 (d, 3-H<sub>2</sub>), 4.37 (s, 10-H<sub>3</sub>).

$^3J_{2,3} = 8.8$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, DMSO)  $\delta$  (ppm) = 187.6 (7-C), 183.9 (8-C), 178.9 (9-C), 139.8 (6-C), 137.6 (2-C), 137.3 (4-C), 121.6 (3-C), 88.0 (1-C), 60.5 (10-C).

**Smp.** Zersetzung.

**IR**  $\tilde{\nu} = 1794, 1698, 1606, 1564, 1508, 1405, 1386, 816, 503$  cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%) 329 (100, [M]<sup>+</sup>), 273 (55, [C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>INO]<sup>+</sup>), 203 (38, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I]<sup>+</sup>), 202 (24, [C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

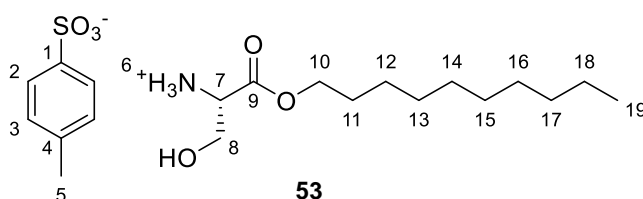
**ESI-HRMS** (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>INO<sub>3</sub>) berechnet: 329.96217 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 329.96196 [M+H]<sup>+</sup>

EA	berechnet	C	40.15	H	2.45	N	4.26
	gefunden	C	40.24	H	2.58	N	4.18

## 6.6 Synthese von PA-L-metSerPhenol 37

### 6.6.1 L-Serindecylester Ammoniumtosylat 53

Nach AAV1 wird L-Serin 50 (15.00 g, 142.73 mmol, 1.0 eq.), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat 95 (32.58 g, 171.28 mmol, 1.2 eq.) und Decanol 52 (54 mL, 285.46 mmol, 2.0 eq.) in Benzol am Wasserabscheider zur Reaktion gebracht. Umkristallisation aus PE/EE 1:1 liefert L-Serindecylester Ammoniumtosylat 53 (51.04 g, 122.24 mmol, 86%) in Form farbloser Kristalle.



SF-131.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8.04 (d, 6-H<sub>3</sub>), 7.72 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.12 (d, 3-H<sub>2</sub>), 4.12 – 3.95 (m, 8-H<sub>2</sub>, 10-H<sub>2</sub>), 3.94 – 3.84 (m, 7-H), 2.34 (s, 5-H<sub>3</sub>), 1.59 – 1.43 (m, 11-H<sub>2</sub>), 1.35 – 1.13 (m, 12-H<sub>2</sub>, 13-H<sub>2</sub>, 14-H<sub>2</sub>, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>), 0.88 (t, 19-H<sub>3</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>18,19</sub> = 7.1 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 167.9 (9-C), 140.9 (1-C), 140.8 (4-C), 129.1 (3-C), 126.2 (17-C), 66.9 (10-C), 60.1 (8-C), 55.6 (7-C), 32.1 – 22.8 (11-C, 12-C, 13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C), 21.5 (20-C), 14.3 (19-C).

Drehwert (c = 0.64 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = -7.97      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = -7.50      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = -7.19      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = -13.44  
 [α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = -14.53      [α]<sub>365</sub><sup>20</sup> = -15.62

Smp. 93°C.

IR  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>) = 2921, 1737, 1233, 1118, 680, 563.

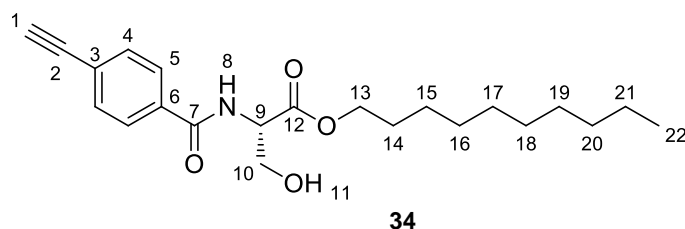
EI-MS m/z (%) 172 (17, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>), 91 (16, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 60 (100, [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>NO]<sup>+</sup>)

**ESI-HRMS** (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: 246.20637 [M+H]<sup>+</sup>  
 gefunden: 246.20648 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	57.53	H	8.45	N	3.35
	gefunden	C	57.92	H	8.70	N	3.27

### 6.6.2 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Serindecylester **34**

Nach AAV3 wird L-Serindecylester **60** (1.76 g, 7.19 mmol, 1.1 eq.) mit *p*-Ethynylbenzoesäure **49** (956 mg, 6.54 mmol, 1.0 eq.), DMAP (120 mg 0.98 mmol, 0.15 eq.) und EDCl (1.38 g, 7.19 mmol, 1.1 eq.) in abs. DCM für 17 h zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 2:1 → 1:1) und Umkristallisation aus DCM/Petrolether wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Serindecylester **34** (1.79 g, 4.80 mmol, 73%) in Form farbloser Kristalle erhalten.



**SF-526.**

**R<sub>f</sub>** 0.32 (PE/EE 2:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.74 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.50 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.22 (d, 8-H), 4.80 (dt, 9-H), 4.16 (t, 13-H<sub>2</sub>), 4.07 – 3.96 (m, 10-H<sub>2</sub>), 3.20 (s, 1-H), 3.19 – 3.08 (m, 11-H), 1.69 – 1.59 (m, 14-H<sub>2</sub>), 1.37 – 1.18 (m, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 0.87 (t, 22-H<sub>3</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 3.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 170.7 (12-C), 167.0 (7-C), 133.6 (6-C), 132.4 (4-C), 127.3 (5-C), 126.0 (3-C), 82.8 (2-C), 79.9 (1-C), 66.4 (13-C), 63.5 (10-C), 55.5 (9-C), 32.0 – 22.8 (14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C), 14.2 (22-C).



**Drehwert** (c = 1.04 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

$$[\alpha]_{589}^{20} = 41.55 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 43.82 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 51.49 \quad [\alpha]_{436}^{20} = 91.50$$

$$[\alpha]_{405}^{20} = 113.27 \quad [\alpha]_{365}^{20} = 157.67$$

**Smp.** 94.0°C.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3235, 2921, 2853, 1742, 1623, 1538, 1209, 1053, 852, 765.

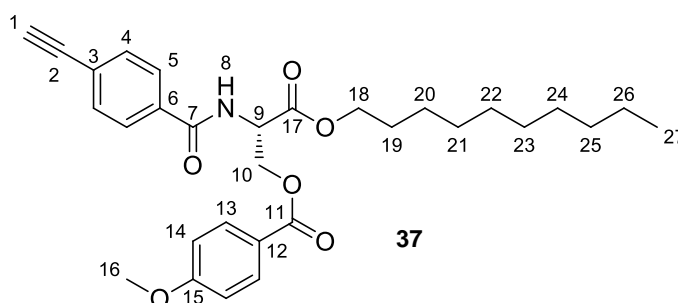
**EI-MS** m/z (%) 188 (27, [C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 146 (19, [C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NO]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (16, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub>) berechnet: 374.23258 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 374.23244 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	70.75	H	8.37	N	3.75
	gefunden	C	71.10	H	8.76	N	3.51

### 6.6.3 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*O*-4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester **37**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[167]</sup> wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Serindecylester **34** (3.50 g, 9.37 mmol, 1.0 eq.) in abs. Pyridin (30 mL) gelöst. Bei 0°C wird 4-Anisoylchlorid **64** (1.60 g, 9.37 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird in EE aufgenommen und mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, 2M HCl und Brine gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 6:1 → 3:1) und Kristallisation aus PE/Ether wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*O*-4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester **37** (3.93 g, 7.75 mmol, 83%) in Form farbloser Nadeln erhalten.



**SF-140.**

**R<sub>f</sub>** 0.16 (PE/EE 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.94 (d, 13-H<sub>2</sub>), 7.77 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.54 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.14 (d, 8-H), 6.90 (d, 14-H<sub>2</sub>), 5.11 (dt, 9-H), 4.73 (d, 10-H<sub>2</sub>), 4.27 – 4.14 (m, 18-H<sub>2</sub>), 3.84 (s, 16-H<sub>3</sub>), 3.20 (s, 1-H), 1.66 – 1.59 (m, 19-H<sub>2</sub>), 1.34 – 1.14 (m, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>, 26-H<sub>2</sub>), 0.87 (t, 27-H<sub>3</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 3.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 9.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>26,27</sub> = 7.0 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 169.8 (17-C), 166.4 (7-C), 166.2 (11-C), 163.9 (15-C), 133.7 (6-C), 132.5 (4-C), 131.9 (13-C), 127.3 (5-C), 125.9 (3-C), 121.8 (12-C), 113.9 (14-C), 82.8 (2-C), 79.8 (1-C), 66.5 (18-C), 64.5 (10-C), 55.6 (16-C), 53.0 (9-C), 32.0 – 22.8 (19-C, 20-C, 21-C, 22-C, 23-C, 24-C, 25-C, 26-C) 14.2 (27-C).

**Drehwert** (c = 1.01 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

$[\alpha]_{589}^{20} = 74.65$        $[\alpha]_{579}^{20} = 78.62$        $[\alpha]_{546}^{20} = 93.15$        $[\alpha]_{436}^{20} = 184.17$   
 $[\alpha]_{405}^{20} = 242.45$        $[\alpha]_{365}^{20} = 379.29$

**Smp.** 86°C.

**IR**  $\tilde{\nu} = 3280, 2920, 2852, 1732, 1644, 1535, 1276, 1183, 853, 634.$

**EI-MS** m/z (%) 507 (1, [M]<sup>+</sup>), 135 (72, [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (22, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

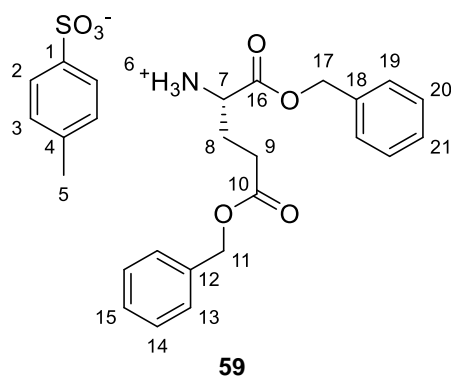
**ESI-HRMS** (C<sub>30</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>6</sub>) berechnet: 508.26936 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 508.26932 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	70.98	H	7.35	N	2.76
	gefunden	C	70.90	H	7.27	N	2.58

## 6.7 Synthese von PA-L-Glutaminsäuredibenzylester 32

### 6.7.1 L-Glutaminsäuredibenzylester Ammoniumtosylat 59

Nach AAV2 wird L-Glutaminsäure **56** (10.00 g, 66.61 mmol, 1.0 eq.), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat **95** (15.36 g, 79.93 mmol, 1.2 eq.) und Benzylalkohol **57** (69 mL, 666.08 mmol, 10.0 eq.) in Chloroform am inversen Wasserabscheider zur Reaktion gebracht. Kristallisation aus DCM/Diethylether liefert L-Glutaminsäuredibenzylester Ammoniumtosylat **59** (28.88 g, 57.81 mmol, 87%) in Form eines farblosen Pulvers.



**SF-134.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8.26 (bs, 6-H<sub>3</sub>), 7.64 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.26 – 7.08 (m, 12-H<sub>2</sub>, 13-H<sub>2</sub>, 14-H, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H), 6.89 (d, 3-H<sub>2</sub>), 5.01 – 4.80 (m, 11-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>), 4.13 – 4.02 (m, 7-H), 2.43 (ddd, 9-H), 2.32 (ddd, 9'-H), 2.16 (s, 5-H<sub>3</sub>), 2.15 – 2.01 (m, 8-H<sub>2</sub>).

$${}^3J_{2,3} = 8.0 \text{ Hz.}$$

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 172.1 (15-C), 169.0 (10-C), 141.4 (1-C), 140.5 (4-C), 135.9 (18-C), 134.8 (12-C), 129.0 (3-C), 128.6 – 128.2 (13-C, 14-C, 15-C, 19-C, 20-C, 21-C), 126.2 (2-C), 68.1 + 66.5 (11-C, 17-C), 52.6 (7-C), 29.5 (9-C), 25.3 (8-C), 21.4 (5-C).

**Drehwert** (c = 0.60 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

$$\begin{aligned} [\alpha]_{589}^{20} &= -5.03 & [\alpha]_{579}^{20} &= -1.76 & [\alpha]_{546}^{20} &= -2.18 & [\alpha]_{436}^{20} &= -7.88 \\ [\alpha]_{405}^{20} &= -10.73 & [\alpha]_{365}^{20} &= -14.75 \end{aligned}$$

**Smp.** 141.0°C.

**IR**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1729, 1200, 1104, 1033, 1009, 682, 564.$

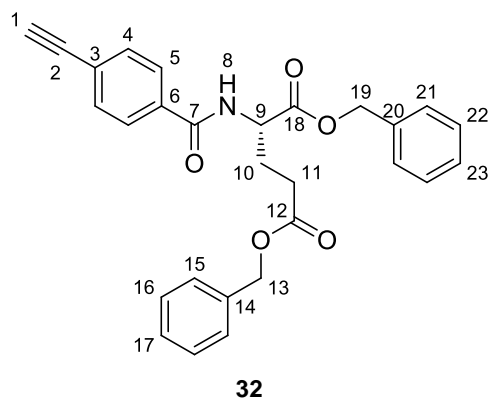
**EI-MS** m/z (%) 236 (6, [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 192 (54, [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 107 (13, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>), 91 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>) berechnet: 328.15433 [M+H]<sup>+</sup>  
 gefunden: 328.15457 [M+H]<sup>+</sup>

EA	berechnet	C	62.51	H	5.85	N	2.80
	gefunden	C	62.53	H	5.64	N	2.84

### 6.7.2 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Glutaminsäuredibenzylester **32**

Nach AAV3 wird L-Glutaminsäuredibenzylester **63** (5.06 g, 15.47 mmol, 1.1 eq.) mit *p*-Ethynylbenzoesäure **49** (2.06 g, 14.06 mmol, 1.0 eq.), DMAP (258 mg 2.11 mmol, 0.15 eq.) und EDCl (2.97 g, 15.47 mmol, 1.1 eq.) in abs. DCM für 20 h zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 2:1) und Umkristallisation aus Pentan/EE wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Glutaminsäuredibenzylester **32** (4.43 g, 9.73 mmol, 70%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



#### SF-503.

$R_f$  0.25 (PE/EE 1:1).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.75 (d, 5- $\text{H}_2$ ), 7.53 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.39 - 7.28 (m, 15- $\text{H}_2$ , 16- $\text{H}_2$ , 17-H, 21- $\text{H}_2$ , 22- $\text{H}_2$ , 23-H), 7.15 (d, 8-H), 5.20 (d, 19- $\text{H}_2$ ), 5.08 (s, 13- $\text{H}_2$ ), 4.85 (td, 9-H), 3.22 (s, 1-H), 2.58 - 2.41 (m, 11- $\text{H}_2$ ), 2.41 - 2.29 (m, 10-H), 2.24 - 2.12 (m, 10'-H).

$^3J_{4,5} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{8,9} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{9,10} = 4.8 \text{ Hz}$ .

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 173.2 (18-C), 171.8 (12-C), 166.4 (7-C), 135.6 (20-C), 135.2 (14-C), 133.6 (3-C), 132.4 (4-C), 128.7 - 128.3 (15-C, 16-C, 17-C, 21-C, 22-C, 23-C), 127.2 (5-C), 125.8 (6-C), 82.9 (2-C), 79.8 (1-C), 67.6 (19-C), 66.8 (13-C), 52.6 (9-C), 30.5 (11-C), 27.1 (10-C).

**Drehwert** (c = 1.00 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

$$[\alpha]_{589}^{20} = -1.86 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -1.81 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -1.30 \quad [\alpha]_{436}^{20} = -2.71$$

$$[\alpha]_{405}^{20} = -2.81$$

**Smp.** 108°C.

**IR**  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3249, 1753, 1717, 1641, 1267, 1220, 736, 698.$

**EI-MS** m/z (%) 455 (4, [M]<sup>+</sup>), 320 (34, [C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (25, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 91 (74, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

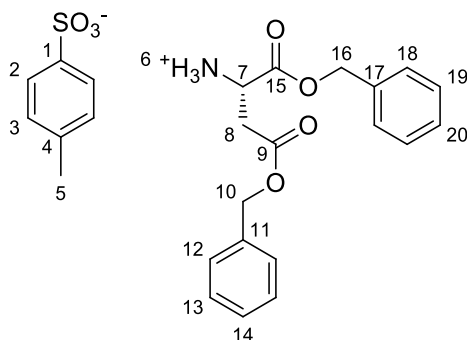
**ESI-HRMS** (C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>) berechnet: 456.18055 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 456.18080 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	73.83	H	5.53	N	3.08
	gefunden	C	74.57	H	6.17	N	2.83

## 6.8 Synthese von PA-L-Asparaginsäuredibenzylester 30

### 6.8.1 L-Asparaginsäuredibenzylester Ammoniumtosylat 58

Nach AAV2 wird L-Asparaginsäure **55** (5.32 g, 40.00 mmol, 1.0 eq.), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat **95** (8.37 g, 44.00 mmol, 1.1 eq.) und Benzylalkohol **57** (42 mL, 400.00 mmol, 10.0 eq.) in Chloroform am Wasserabscheider zur Reaktion gebracht. Umkristallisation aus DCM/Diethylether liefert L-Asparaginsäuredibenzylester Ammoniumtosylat **58** (19.24 g, 39.63 mmol, 99%) in Form eines weißen Feststoffes.



**58**

SF-153.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8.34 (s, 5-H<sub>3</sub>), 7.65 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.23 – 7.05 (m, 12-H<sub>2</sub>, 13-H<sub>2</sub>, 14-H, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H), 6.93 (d, 3-H<sub>2</sub>), 4.93 (q, 16-H<sub>2</sub>), 4.87 – 4.78 (m, 10-H<sub>2</sub>), 4.43 – 4.28 (m, 7-H), 3.09 (dd, 8-H), 2.98 (dd, 8'-H), 2.18 (s, 5-H<sub>3</sub>).

<sup>2</sup>J<sub>8,8'</sub> = 18.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 170.0 (15-C), 168.1 (9-C), 141.6 (1-C), 140.4 (4-C), 135.3 (17-C), 134.7 (11-C), 129.0 (3-C), 128.6 – 128.4 (12-C, 13-C, 14-C, 18-C, 19-C, 20-C), 126.3 (2-C), 68.4 (16-C), 67.3 (10-C), 49.8 (7-C), 33.9 (8-C), 21.4 (5-C).

**Drehwert** (c = 1.00 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 8.03      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 8.63      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 10.43      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = 15.72  
[α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = 18.36      [α]<sub>365</sub><sup>20</sup> = 23.95

**Smp.** 153.0°C.

**IR**  $\tilde{\nu}$  = 1755, 1734, 1178, 1125, 1034, 1010, 684.

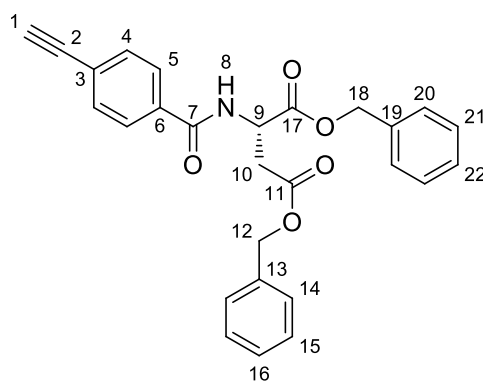
**EI-MS** m/z (%) 178 (72, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 91 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>) berechnet: 314.13868 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 314.13902 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	61.84	H	5.61	N	2.88
	gefunden	C	61.86	H	5.64	N	2.85

### 6.8.2 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Asparaginsäuredibenzylester 30

Nach AAV3 wird L-Asparaginsäuredibenzylester **62** (3.99 g, 12.73 mmol, 1.1 eq.) mit *p*-Ethynylbenzoesäure **49** (1.69 g, 11.57 mmol, 1.0 eq.), DMAP (212 mg 1.74 mmol, 0.15 eq.) und EDCI (2.44 g, 12.73 mmol, 1.1 eq.) in abs. DCM für 19 h zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 3:1) und Umkristallisation auf Pentan/EE wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Asparaginsäuredibenzylester **30** (3.89 g, 8.80 mmol, 76%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



**30**

**SF-483.**

**R<sub>f</sub>** 0.50 (PE/EE 2:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.66 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.51 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.38 – 7.27 (m, 14-H<sub>2</sub>, 15-H<sub>2</sub>, 16-H, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H), 7.20 (d, 8-H), 5.23 – 5.16 (m, 18-H<sub>2</sub>), 5.12 – 5.01 (m, 12-H<sub>2</sub>, 9-H), 3.22 (s, 1-H), 3.19 (dd, 10-H), 3.03 (dd, 10'-H).

<sup>2</sup>J<sub>10,10'</sub> = 17.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 4.4 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 170.8 (17-C), 170.6 (11-C), 166.2 (7-C), 135.4 (19-C), 135.2 (13-C), 133.7 (3-C), 132.4 (4-C), 128.8 – 128.4 (14-C, 15-C, 16-C, 20-C, 21-C, 22-C), 127.2 (5-C), 125.8 (3-C), 82.8 (2-C), 79.8 (1-C), 67.8 (18-C), 67.0 (12-C), 49.3 (9-C), 36.5 (10-C).

**Drehwert** (c = 1.03 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 15.93      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 16.08      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 18.71      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = 23.82

[α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = 27.09      [α]<sub>365</sub><sup>20</sup> = 26.01

**Smp.** 123.0°C.

**IR**  $\tilde{\nu}$  = 3259, 1740, 1639, 1241, 738, 701.

**EI-MS** m/z (%) 441 (4, [M]<sup>+</sup>), 306 (37, [C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (17, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 91 (45, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

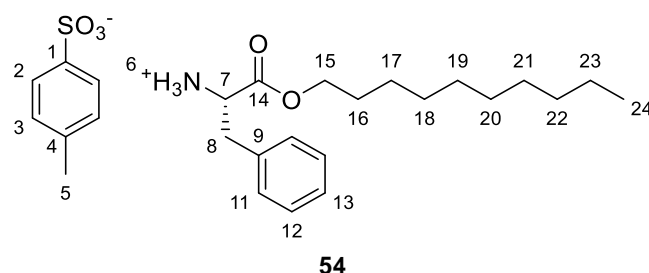
**ESI-HRMS** (C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>) berechnet: 442.16490 [M+H]<sup>+</sup>  
 gefunden: 442.16516 [M+H]<sup>+</sup>

EA	berechnet	C	73.46	H	5.25	N	3.17
	gefunden	C	73.58	H	5.47	N	3.05

## 6.9 Synthese von PA-L-Phenylalanindecylester 33

### 6.9.1 L-Phenylalanindecylester Ammoniumtosylat 54

Nach AAV1 wird L-Phenylalanin **51** (10.00 g, 60.54 mmol, 1.0 eq.), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat **95** (12.67 g, 66.59 mmol, 1.1 eq.) und Decanol **52** (12 mL, 60.54 mmol, 1.0 eq.) in Toluol am Wasserabscheider zur Reaktion gebracht. L-Phenylalanindecylester Ammoniumtosylat **54** (25.74 g, 53.88 mmol, 89%) wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



#### SF-591.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8.21 (d, 6-H<sub>3</sub>), 7.74 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.21 – 7.03 (m, 3-H<sub>2</sub>, 11-H<sub>2</sub>, 12-H<sub>2</sub>, 13-H), 4.35 – 4.19 (m, 7-H), 3.93 – 3.79 (m, 15-H<sub>2</sub>), 3.24 (dd, 8-H), 3.05 (dd, 8<sup>c</sup>-H), 2.33 (s, 5-H<sub>3</sub>), 1.38 – 0.99 (m, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>), 0.89 (t, 24-H<sub>3</sub>).

<sup>2</sup>J<sub>8,8<sup>c</sup></sub> = 14.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 5.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 5.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,8<sup>c</sup></sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 7.0 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 169.0 (14-C), 141.5 (1-C), 140.5 (4-C), 134.5 (9-C), 129.6 – 127.4 (3-C, 11-C, 12-C, 13-C), 126.4 (2-C), 66.4 (15-C), 54.4 (7-C), 36.5 (8-C), 32.1 – 22.8 (16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C, 22-C, 23-C), 21.5 (5-C), 14.3 (24-C).

Drehwert (c = 0.73 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 20.48      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 21.37      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 25.62      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = 43.77  
 [α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = 57.60      [α]<sub>365</sub><sup>20</sup> = 81.98

Smp. 103.0°C.

IR  $\tilde{\nu}$  = 2920, 2853, 1737, 1125, 1012, 678, 564.



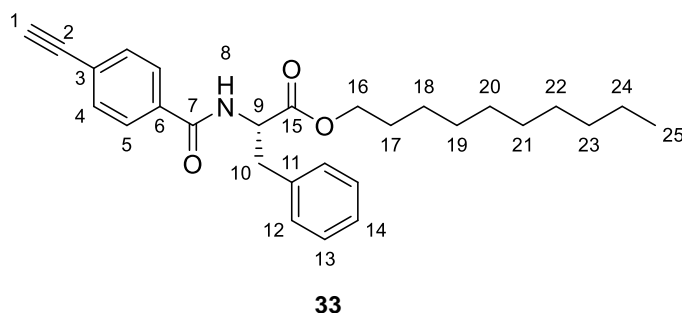
**EI-MS** m/z (%) 214 (72, [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 172 (11, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>), 120 (100, [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>), 91 (23, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>2</sub>) berechnet: 306.24276 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 306.24310 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	65.38	H	8.23	N	2.93
	gefunden	C	64.80	H	8.12	N	2.82

### 6.9.2 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **33**

Nach AAV3 wird L-Phenylalanindecylester **61** (4.01 g, 13.14 mmol, 1.1 eq.) mit *p*-Ethynylbenzoesäure **49** (1.60 g, 10.95 mmol, 1.0 eq.), DMAP (201 mg 1.64 mmol, 0.15 eq.) und EDCl (2.33 g, 12.04 mmol, 1.1 eq.) in abs. DCM für 23 h zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 6:1) wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-phenylalanin-decylester **33** (3.60 g, 8.30 mmol, 76%) in Form farbloser Nadeln erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[134]</sup>



#### SF-233.

**R<sub>f</sub>** 0.53 (PE/EE 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.70 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.54 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.34 – 7.24 (m, 13-H<sub>2</sub>, 14-H), 7.18 – 7.13 (m, 12-H<sub>2</sub>), 6.66 (d, 8-H), 5.08 (dt, 9-H), 4.22 – 4.10 (m, 16-H<sub>2</sub>), 3.28 (dd, 10-H), 3.26 (dd, 10'-H) 3.22 (s, 1-H), 1.65 (pseudo p, 17-H<sub>2</sub>), 1.39 – 1.22 (m, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>), 0.91 (t, 25-H<sub>3</sub>).

<sup>2</sup>J<sub>10,10'</sub> = 13.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 5.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10'</sub> = 5.6 Hz,  
<sup>3</sup>J<sub>16,17</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>17,18</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>24,25</sub> = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 171.8 (15-C), 166.1 (7-C), 136.0 (3-C), 134.0 (6-C), 132.4 (4-C), 129.5, 128.7 (12-C, 13-C), 127.3 (14-C), 127.1 (5-C), 125.8 (11-C), 82.8 (2-C), 79.8 (1-C), 66.0 (16-C), 53.8 (9-C), 38.1 (10-C), 32.0 – 22.8 (17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C, 22-C, 23-C, 24-C), 14.2 (25-C).

**Drehwert** (c = 1.05 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

$$\begin{aligned} [\alpha]_{589}^{20} &= 85.52 & [\alpha]_{579}^{20} &= 89.91 & [\alpha]_{546}^{20} &= 104.85 & [\alpha]_{436}^{20} &= 197.96 \\ [\alpha]_{405}^{20} &= 225.06 & [\alpha]_{365}^{20} &= 252.36 \end{aligned}$$

**Smp.** 84.0°C.

**IR**  $\tilde{\nu}$  = 3258, 2917, 2850, 1743, 1646, 1181, 703.

**EI-MS** m/z (%) 433 (5, [M]<sup>+</sup>), 248 (16, [C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>NO]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (17, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 91 (19, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

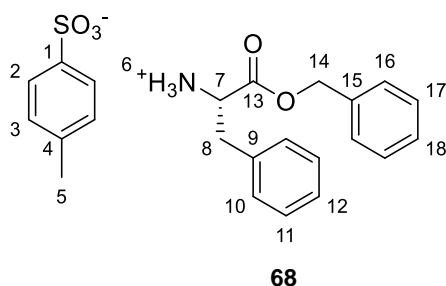
**ESI-HRMS** (C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: 434.26897 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 434.26944 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	77.56	H	8.14	N	3.23
	gefunden	C	77.83	H	8.02	N	3.21

## 6.10 Synthese von PA-L-Phenylalaninbenzylester 67

### 6.10.1 L-Phenylalaninbenzylester Ammoniumtosylat 68

Nach AAV2 wird L-Phenylalanin 51 (10.00 g, 60.54 mmol, 1.0 eq.), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat 95 (12.67 g, 66.59 mmol, 1.1 eq.) und Benzylalkohol 57 (18.9 mL, 181.61 mmol, 3.0 eq.) in Toluol am Wasserabscheider zur Reaktion gebracht. Umkristallisation aus DCM/Diethylether liefert L-Phenylalaninbenzylester Ammoniumtosylat 68 (25.88 g, 60.53 mmol, 99%) in Form eines farblosen Feststoffs.



**SF-295.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8.13 (d, 6-H<sub>3</sub>), 7.72 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.31 – 7.26 (m, 18-H), 7.26 – 7.21 (m, 11-H<sub>2</sub>), 7.17 – 7.06 (m, 3-H<sub>2</sub>, 12-H, 16-H<sub>2</sub>), 7.02 (d, 17-H<sub>2</sub>), 6.98 (d, 10-H<sub>2</sub>), 4.97 (d, 14'-H), 4.84 (d, 14-H), 4.34 (dt, 7-H), 3.24 (dd, 8'-H), 3.06 (dd, 8-H), 2.33 (s, 5-H<sub>3</sub>).

<sup>2</sup>J<sub>8,8'</sub> = 14.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>14,14'</sub> = 12.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 5.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,8'</sub> = 5.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>16,17</sub> = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 168.8 (13-C), 141.2 (1-C), 140.3 (4-C), 134.6 (9-C), 134.0 (15-C), 129.5 – 127.4 (3-C, 10-C, 11-C, 12-C, 16-C, 17-C, 18-C), 126.4 (2-C), 67.9 (14-C), 54.5 (7-C), 36.4 (8-C), 21.5 (5-C).

**Drehwert** (c = 0.82 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

$[\alpha]_{589}^{20} = 3.28$        $[\alpha]_{579}^{20} = 2.37$        $[\alpha]_{546}^{20} = 3.71$        $[\alpha]_{436}^{20} = 3.71$   
 $[\alpha]_{405}^{20} = 7.41$        $[\alpha]_{365}^{20} = 12.45$

**Smp.** 146.5°C.

**IR**  $\tilde{\nu} = 1739, 1174, 1125, 1037, 1012, 695, 677, 564$ .

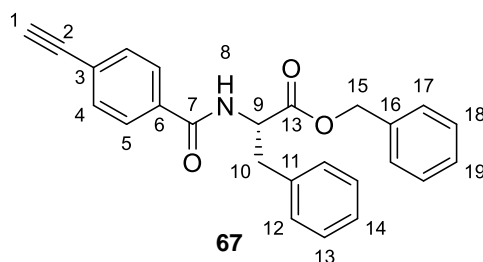
**EI-MS** m/z (%) 164 (23, [C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 120 (75, [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>), 91 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>) berechnet: 256.13321 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 256.13338 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	64.62	H	5.89	N	3.28
	gefunden	C	65.83	H	5.62	N	2.89

### 6.10.2 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalaninbenzylester **67**

Nach AAV3 wird L-Phenylalaninbenzylester **99** (11.75 g, 46.06 mmol, 1.2 eq.) mit *p*-Ethynylbenzoesäure **49** (5.61 g, 38.38 mmol, 1.0 eq.), DMAP (703.32 mg 5.76 mmol, 0.15 eq.) und EDCI (8.18 g, 42.22 mmol, 1.1 eq.) in abs. DCM für 22 h zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 5:1 nach 2:1) wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-phenylalaninbenzylester **67** (11.54 g, 30.10 mmol, 78%) in Form farbloser Nadeln erhalten.



SF-296.

$R_f$  0.27 (PE/EE 5:1).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.67 (d, 5- $\text{H}_2$ ), 7.52 (m, 4- $\text{H}_2$ ), 7.42 – 7.32 (m, 17- $\text{H}_2$ , 18- $\text{H}_2$ , 19-H), 7.25 – 7.19 (m, 13- $\text{H}_2$ , 14-H), 7.06 – 7.00 (m, 12- $\text{H}_2$ ), 6.65 (d, 8-H), 5.23 (d, 15-H), 5.16 (d, 15'-H), 5.12 (dt, 9-H), 3.28 (dd, 15-H), 3.22 (dd, 15'-H), 3.21 (s, 1-H).

$^2J_{15,15'} = 12.1$  Hz,  $^2J_{10,10'} = 13.9$  Hz,  $^3J_{4,5} = 8.4$  Hz,  $^3J_{8,9} = 7.6$  Hz,  $^3J_{9,10} = 5.8$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 171.5 (13-C), 166.1, (7-C) 135.7 (11-C), 135.1 (16-C), 134.0 (3-C), 132.4 (4-C), 129.5 – 127.3 (12-C, 13-C, 14-C, 17-C, 18-C, 19-C), 127.1 (5-C), 125.8 (6-C), 82.8 (2-C), 79.8 (1-C), 67.6 (15-C), 53.7 (9-C), 37.9 (10-C).

Drehwert ( $c = 1.07$  g/100 mL,  $\text{CHCl}_3$ )

$[\alpha]_{589}^{20} = 50.89$        $[\alpha]_{579}^{20} = 53.46$        $[\alpha]_{546}^{20} = 63.27$        $[\alpha]_{436}^{20} = 122.29$

$[\alpha]_{405}^{20} = 158.41$

Smp. 115.0°C.

IR  $\tilde{\nu} = 3275, 1747, 1644, 1537, 1269, 1186, 698$ .

**EI-MS** m/z (%) 383 (2, [M]<sup>+</sup>), 292 (10, [C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 248 (10, [C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>NO]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (18, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 91 (26, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>)

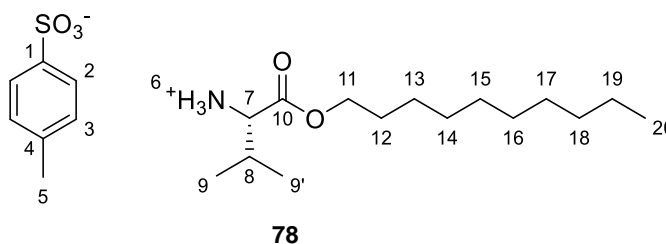
**ESI-HRMS** (C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) berechnet: 384.15942 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 384.15949 [M+H]<sup>+</sup>

**EA** berechnet C 78.31 H 5.52 N 3.65  
gefunden C 78.12 H 5.55 N 3.62

## 6.11 Synthese von PA-L-Valindecylester 24

### 6.11.1 L-Valindecylester Ammoniumtosylat 78

Nach AAV1 wird L-Valin **77** (10.00 g, 85.36 mmol, 1.0 eq.), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat **95** (17.86 g, 93.90 mmol, 1.1 eq.) und Decanol **52** (18 mL, 85.36 mmol, 1.0 eq.) in Toluol am Wasserabscheider zur Reaktion gebracht. Nach Umkristallisation aus PE/EE wird L-Valindecylester Ammoniumtosylat **78** (28.23 g, 65.71 mmol, 77%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.



#### SF-528.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8.13 – 7.95 (m, 6-H<sub>3</sub>), 7.76 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.13 (d, 3-H<sub>2</sub>), 4.08 – 3.91 (m, 11-H<sub>2</sub>), 3.90 – 3.83 (m, 7-H), 2.34 (s, 5-H<sub>3</sub>), 2.24 – 2.14 (m, 8-H), 1.55 – 1.47 (m, 12-H<sub>2</sub>), 1.34 – 1.20 (m, 13-H<sub>2</sub>, 14-H<sub>2</sub>, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>), 0.94 (d, 9-H<sub>3</sub>), 0.91 (d, 9'-H<sub>3</sub>), 0.87 (t, 20-H<sub>3</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9'</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>19,20</sub> = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 168.9 (10-C), 141.6 (1-C), 140.4 (4-C), 128.9 (3-C), 126.3 (2-C), 66.3 (11-C), 58.6 (7-C), 32.0 (12-C), 29.8 – 22.8 (8-C, 13-C, 14-C, 15-C, 16 C, 17-C, 18-C, 19-C), 21.5 (5-C), 18.5 (9-C), 17.6 (9'-C), 14.2 (20-C).

**Drehwert** (c = 0.90 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

$$[\alpha]_{589}^{20} = 9.11 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 9.22 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 12.18 \quad [\alpha]_{436}^{20} = 18.61$$

$$[\alpha]_{405}^{20} = 25.98 \quad [\alpha]_{365}^{20} = 36.93$$

**Smp.** 97.0°C.

**IR**  $\tilde{\nu}$  = 2929, 2851, 1742, 1225, 1179, 1124, 676, 564.

**EI-MS** m/z (%) 337 (1, [M]<sup>+</sup>), 172 (8, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>), 91 (7, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 72 (100, [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>) berechnet: 258.2428 [M+H]<sup>+</sup>

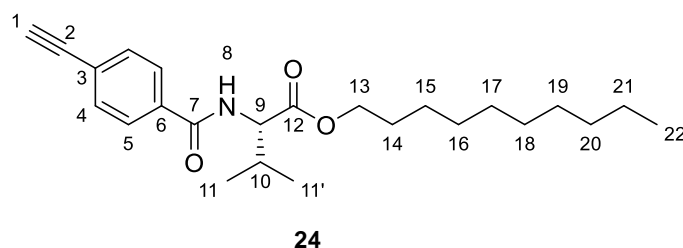
gefunden: 258.2428 [M+H]<sup>+</sup>

**EA** berechnet C 61.51 H 9.15 N 3.26

gefunden C 60.03 H 8.37 N 3.22

### 6.11.2 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester **24**

Nach AAV3 wird L-Valindecylester **90** (3.88 g, 15.05 mmol, 1.0 eq.) mit *p*-Ethynylbenzoesäure **49** (2.00 g, 13.69 mmol, 1.0 eq.), DMAP (251 mg, 2.05 mmol, 0.15 eq.) und EDCl (2.92 g, 15.05 mmol, 1.1 eq.) in abs. DCM für 19 h zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 8:1) und Umkristallisation aus PE wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-valindecylester **24** (4.38 g, 11.37 mmol, 83%) in Form farbloser Nadeln erhalten. *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-D-Valindecylester *ent*-**24** wird analog aus D-Valindecylester *ent*-**90** (Ausbeute: 85%) hergestellt.



SF-548, SF-554.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.76 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.56 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.64 (d, 8-H), 4.76 (dd, 9-H), 4.23 – 4.10 (m, 13-H<sub>2</sub>), 3.20 (s, 1-H), 2.33 – 2.23 (m, 10-H), 1.71 – 1.62 (pseudo p, 14-H<sub>2</sub>), 1.44 – 1.18 (m, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 1.01 (d, 11-H<sub>3</sub>), 0.99 (d, 11'-H<sub>3</sub>), 0.88 (t, 22-H<sub>3</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>14,15</sub> = 6.9 Hz,  
<sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11'</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 6.7 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 172.3 (12-C), 166.6 (7-C), 134.3 (6-C), 132.4 (4-C), 127.2 (5-C), 125.7 (3-C), 82.9 (2-C), 79.7 (1-C), 65.8 (13-C), 57.6 (9-), 32.0 – 22.8 (10-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C), 19.1 (11-C), 18.1 (11'-C), 14.2 (22-C).

**Drehwert** (c = 1.11 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>) (für **24**)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 44.44      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 46.03      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 54.02      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = 97.65

[α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = 122.36      [α]<sub>365</sub><sup>20</sup> = 173.07

(c = 1.07 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>) (für **ent-24**)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = -45.99      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = -48.42      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = -55.07      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = -104.57

[α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = -129.34      [α]<sub>365</sub><sup>20</sup> = -182.82

**Smp.** 51.5°C.

**IR**  $\tilde{\nu}$  = 3288, 2922, 2853, 1731, 1639, 1528, 1192, 855, 629.

**EI-MS** m/z (%) 385 (2, [M]<sup>+</sup>), 200 (93, [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NO]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (15, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: 386.2690 [M+H]<sup>+</sup>

gefunden: 386.2693 [M+H]<sup>+</sup>

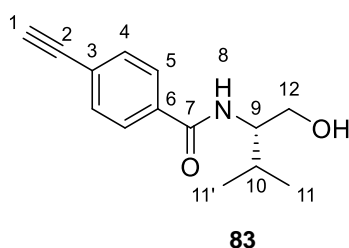
**EA** berechnet C 74.77 H 9.15 N 3.63

gefunden C 74.37 H 8.78 N 3.57

## 6.12 Synthese von Decansäure-(PA-L-Valinol)ester-d<sub>19</sub> 80-d<sub>19</sub>

### 6.12.1 PA-L-Valinol 83

In Anlehnung an die Literatur<sup>[168]</sup> wird zu einer Lösung aus *p*-Ethynylbenzoesäure **49** (5.08 g, 34.77 mmol, 1.0 eq.) und DMT-MM (10.6 g, 38.25 mmol, 1.1 eq.) in Methanol L-Valinol **82** (3.59 g, 34.77 mmol, 1.0 eq.) gegeben und für 20 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt. Der Rückstand wird in EE aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 1:1) und Umkristallisation aus PE/EE wird PA-L-Valinol **83** (5.68 g, 24.55 mmol, 71%) in Form gelblicher Nadeln erhalten. PA-D-Valinol **ent-83** wird analog aus D-Valinol **ent-82** (Ausbeute: 69%) hergestellt.



SF-419, SF-626.

R<sub>f</sub> 0.13 (PE/EE 2:1).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.67 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.46 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.63 (d, 8-H), 3.88 (ddt, 9-H), 3.72 (d, 12-H<sub>2</sub>), 3.19 (s, 1-H), 2.02 – 1.92 (m, 10-H), 0.98 (d, 11-H), 0.96 (d, 11'-H).

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,12</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11'</sub> = 6.8 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 165.1 (7-C), 132.1 (3-C), 129.8 (4-C), 124.3 (5-C), 123.0 (6-C), 80.3 (2-C), 77.2 (1-C), 60.8 (12-C), 55.0 (9-C), 26.8 (10-C), 17.2 (11-C), 16.6 (11'-C).

Drehwert (c = 0.94 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>) (für **83**)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = -42.00      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = -44.55      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = -49.93      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = -90.16  
[α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = -107.47

(c = 1.12 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>) (für **ent-83**)

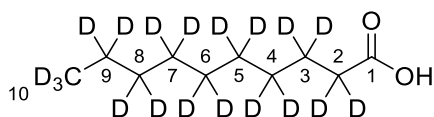
[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 46.97      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 48.80      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 56.58      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = 96.13  
[α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = 118.37



<b>Smp.</b>	115.0°C.						
<b>IR</b>	$\tilde{\nu} = 3287, 2959, 1635, 1538, 1071, 853, 630, 609 \text{ cm}^{-1}$ .						
<b>EI-MS</b>	m/z (%) 231 (2, [M] <sup>+</sup> ), 200 (37, [C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> NO] <sup>+</sup> ), 129 (100, [C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> O] <sup>+</sup> ), 101 (24, [C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> ).						
<b>ESI-HRMS</b>	(C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> ) berechnet:	232.13321 [M+H] <sup>+</sup>					
	gefunden:	232.13335 [M+H] <sup>+</sup>					
<b>EA</b>	berechnet	C	72.70	H	7.41	N	6.06
	gefunden	C	72.38	H	6.99	N	5.82

### 6.12.2 Decansäure-d<sub>19</sub> **79-d<sub>19</sub>**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[145]</sup> wird in einem Minireaktor Decansäure **79** (2.50 g, 14.51 mmol, 1.0 eq.) in D<sub>2</sub>O (29.0 mL, 5M bezogen auf austauschbare Protonen) mit 40% NaOD (1.49 g, 14.51 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Zu der klaren Lösung wird 10% Pt/C (85 mg, 0.04 mmol, 0.3 eq.) gegeben. Der Reaktor wird verschlossen und die Reaktionsmischung für 7 Tage bei 220°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert, um den Katalysator zu entfernen. Das Filtrat wird mit 1M HCl angesäuert und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Dieser Zyklus wird noch einmal durchgeführt. Decansäure-d<sub>19</sub> **79-d<sub>19</sub>** (2.31 g, 83%, 97%D) wird in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten.



**79-d<sub>19</sub>**

#### SF-517.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.34 – 2.29 (m, 2-H<sub>0.04</sub>), 1.61 – 1.55 (m, 3-H<sub>0.05</sub>), 1.35 – 1.17 (m, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-H<sub>0.30</sub>), 0.91 – 0.78 (m, 10-H<sub>0.09</sub>) (1,4-Dimethoxybenzol als interner Standard).

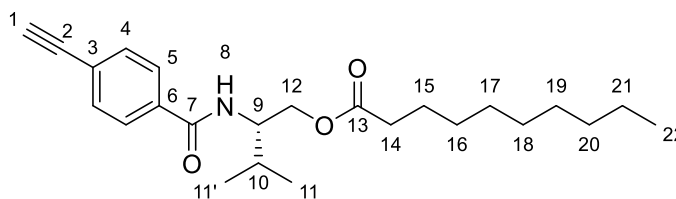
**<sup>2</sup>H-NMR** (76 MHz, 300 K, CHCl<sub>3</sub> + 3 Tropfen CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 2.31 (2-D), 1.59 (3-D), 1.21 (4-D), 5-D, 6-D, 7-D, 8-D, 9-D), 0.84 (10-D).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 180.8 (1-C), 33.6 (2-C), 30.7 – 21.5 (3-C, 4-C, 5-C, 6-C, 7-C, 8-C, 9-C), 13.1 (10-C).

ESI-HRMS 5% d<sub>17</sub>, 26% d<sub>18</sub>, 69% d<sub>19</sub>.

### 6.12.3 Decansäure-(PA-L-Valinol)ester **80**

Zu einer Lösung aus Decansäure **79** (1.00 g, 5.81 mmol, 1.0 eq.) in abs. DCM (50 mL) wird erst DMAP (106 mg, 0.87 mmol, 0.15 eq.), dann PA-L-Valinol **83** (1.48 g, 6.39 mmol, 1.1 eq.) und anschließend EDCl (1.22 mg, 6.39 mmol, 1.1 eq.) gegeben und für 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Brine gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 5:1) und Umkristallisation aus Pentan/EE wird Decansäure-(PA-L-Valinol)ester **80** (2.01 g, 5.21 mmol, 90%) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Decansäure-(PA-D-Valinol)ester *ent*-**80** wird analog aus PA-D-Valinol *ent*-**83** (Ausbeute: 90%) hergestellt.



**80**

SF-491, SF-627.

R<sub>f</sub> 0.36 (Pentan/EE 4:1).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.71 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.53 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.30 (d, 8-H), 4.39 (dd, 12-H), 4.22 (dddd, 9-H), 4.11 (dd, 12'-H), 3.19 (s, 1-H), 2.27 (t, 14-H<sub>2</sub>), 1.97 – 1.87 (m, 10-H), 1.54 (pseudo p, 15-H<sub>2</sub>), 1.31 – 1.17 (m, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 1.00 (d, 11-H<sub>3</sub>), 0.99 (d, 11'-H<sub>3</sub>), 0.86 (t, 22-H<sub>3</sub>).

<sup>2</sup>J<sub>12,12'</sub> = 11.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 9.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,12</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,12'</sub> = 3.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11'</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>14,15</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 7.0 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 174.5 (13-C), 166.6 (7-C), 134.6 (3-C), 132.4 (4-C), 127.0 (5-C), 125.5 (6-C), 82.8 (2-C), 79.6 (1-C), 64.3 (12-C), 54.4 (9-C), 34.4 (14-C), 32.0–22.8 (16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C), 30.0 (10-C), 25.1 (15-C), 19.4 (11-C), 18.9 (11'-C), 14.2 (22-C).

**Drehwert** (c = 0.94 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>) (für **80**)

$[\alpha]_{589}^{20} = -16.59$        $[\alpha]_{579}^{20} = -17.81$        $[\alpha]_{546}^{20} = -19.29$        $[\alpha]_{436}^{20} = -36.31$   
 $[\alpha]_{405}^{20} = -41.82$

(c = 0.97 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>) (für *ent*-**80**)

$[\alpha]_{589}^{20} = 17.75$        $[\alpha]_{579}^{20} = 18.17$        $[\alpha]_{546}^{20} = 21.72$        $[\alpha]_{436}^{20} = 34.26$   
 $[\alpha]_{405}^{20} = 43.50$

**Smp.** 83.0°C.

**IR**  $\tilde{\nu} = 3258, 2920, 1728, 1633, 1540, 1104, 852, 683 \text{ cm}^{-1}$ .

**EI-MS** m/z (%) 385 (3, [M]<sup>+</sup>), 200 (52, [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NO]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (18, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: 386.26897 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 386.26927 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	74.77	H	9.15	N	3.63
	gefunden	C	74.48	H	8.96	N	3.62

Decansäure-(PA-L-Valinol)ester-d<sub>19</sub> **80-d**<sub>19</sub> wird analog aus Decansäure-d<sub>19</sub> **79-d**<sub>19</sub> hergestellt (Ausbeute: 87%, 97%D).

**SF-619.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.71 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.53 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.28 (d, 8-H), 4.39 (dd, 12-H), 4.22 (dddd, 9-H), 4.11 (dd, 12'-H), 3.19 (s, 1-H), 2.29 – 2.21 (m, 14-H<sub>0.05</sub>), 1.98 – 1.87 (m, 10-H), 1.52 – 1.47 (m, 15-H<sub>0.02</sub>), 1.30 – 1.11 (m, 16-, 17-, 18-, 19-, 20-, 21-H<sub>0.37</sub>), 1.01 (d, 11-H<sub>3</sub>), 0.99 (d, 11'-H<sub>3</sub>), 0.83 – 0.77 (m, 22-H<sub>0.06</sub>).

<sup>2</sup>J<sub>12,12'</sub> = 11.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,12</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,12'</sub> = 3.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11'</sub> = 6.8 Hz.

**<sup>2</sup>H-NMR** (77 MHz, 300 K, CHCl<sub>3</sub> + 3 Tropfen CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 2.26 (14-D), 1.51 (15-D), 1.19 (16-D, 17-D, 18-D, 19-D, 20-D, 21-D), 0.82 (22-D).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 174.6 (13-C), 166.5 (7-C), 134.6 (3-C), 130.5 (4-C), 127.2 (5-C), 125.5 (6-C), 82.9 (2-C), 79.6 (1-C), 64.3 (12-C), 54.4 (9-C), 33.6 (14-C), 30.1 (10-C), 28.0 – 21.6 (15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C), 19.4 (11-C), 18.9 (11'-C), 13.1 (22-C).

**Drehwert** (c = 0.99 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

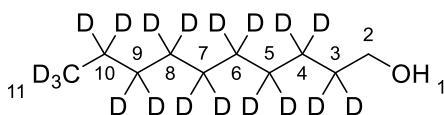
$[\alpha]_{589}^{20} = -15.60$      $[\alpha]_{579}^{20} = -17.22$      $[\alpha]_{546}^{20} = -18.64$      $[\alpha]_{436}^{20} = -35.30$   
 $[\alpha]_{405}^{20} = -40.92$      $[\alpha]_{365}^{20} = -53.37$

**ESI-HRMS** 5% d<sub>8</sub>-d<sub>16</sub>, 10% d<sub>17</sub>, 28% d<sub>18</sub>, 57% d<sub>19</sub>.

## 6.13 Synthese von PA-L-Valindecylester-d<sub>21</sub> 24-d<sub>21</sub>

### 6.13.1 Decanol-d<sub>19</sub> 52-d<sub>19</sub>

Zu einer Suspension aus LiAlH<sub>4</sub> (905 mg, 23.84 mmol, 2.2 eq.) in abs. Diethylether (30 mL) wird bei 0°C eine Lösung aus Decansäure-d<sub>19</sub> 79-d<sub>19</sub> (2.07 g, 10.84 mmol, 1.0 eq.) in abs. Diethylether (20 mL) zutropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach vollständiger Reaktion wird erst Wasser (1 mL), dann 1M NaOH (2 mL), dann wieder Wasser (1 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird filtriert und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Decanol-d<sub>19</sub> 52-d<sub>19</sub> (1.77 g, 10.02 mmol, 93%, 98%D) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.



**52-d<sub>19</sub>**

**SF-556.**

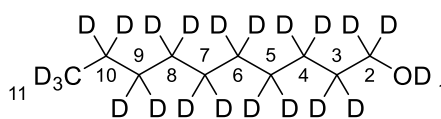
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 3.67 – 3.51 (m, 2-H<sub>2</sub>), 1.54 – 1.46 (m, 3-H<sub>0.05</sub>), 1.30 – 1.14 (m, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-H<sub>0.32</sub>), 0.84 – 0.77 (11-H<sub>0.08</sub>).

<sup>2</sup>H-NMR (76 MHz, 300 K, CHCl<sub>3</sub> + 3 Tropfen CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 1.62 – 1.46 (3-D), 1.44 – 1.02 (4-D, 5-D, 6-D, 7-D, 8-D, 9-D, 10-D), 0.93 – 0.73 (11-D).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 63.0 (2-C), 31.9 (3-C), 30.6 – 21.3 (4-C, 5-C, 6-C, 7-C, 8-C, 9-C, 10-C), 13.1 (11-C)

**6.13.2 Decanol-d<sub>22</sub> 52-d<sub>22</sub>**

Nach einer Literaturvorschrift<sup>[146]</sup> wird eine Suspension aus Decanol-d<sub>19</sub> **52-d<sub>19</sub>** (1.77 g, 10.01 mmol, 1.0 eq.) und 5% Ru/C (379 mg, 0.19 mmol, 0.02 eq.) in D<sub>2</sub>O (40 mL) 24 h unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 80°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Decanol-d<sub>22</sub> **52-d<sub>22</sub>** (1.76 g, 10.01 mmol, 93%, 96%D) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.

**52-d<sub>22</sub>****SF-557.**

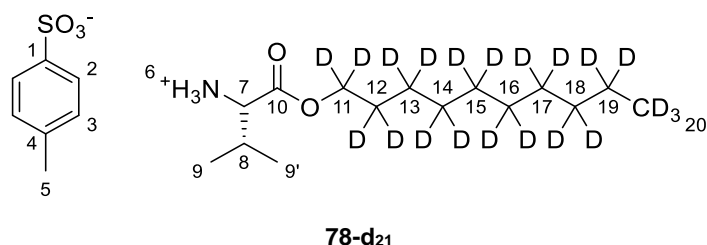
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 3.66 – 3.56 (m, 2-H<sub>0.33</sub>), 1.54 – 1.49 (m, 3-H<sub>0.04</sub>), 1.32 – 1.14 (m, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-H<sub>0.36</sub>), 0.90 – 0.78 (m, 11-H<sub>0.10</sub>) (Hexamethylbenzol als interner Standard).

<sup>2</sup>H-NMR (76 MHz, 300 K, CHCl<sub>3</sub> + 3 Tropfen CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 3.68 – 3.55 (2-D), 1.58 – 1.05 (3-D, 4-D, 5-D, 6-D, 7-D, 8-D, 9-D, 10-D), 0.90 – 0.77 (11-D).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 62.5 (2-C), 31.7 (3-C), 30.6 – 21.5 (4-C, 5-C, 6-C, 7-C, 8-C, 9-C, 10-C), 13.1 (11-C).

### 6.13.3 L-Valindecylester-d<sub>21</sub> Ammoniumtosylat 78-d<sub>21</sub>

Nach AAV1 wird L-Valin **77** (1.10 g, 9.38 mmol, 1.0 eq.), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat **95** (1.96 g, 10.32 mmol, 1.1 eq.) mit Decanol-d<sub>22</sub> **52-d<sub>22</sub>** (1.69 g, 9.38 mmol, 1.0 eq.) in Toluol am Wasserabscheider zur Reaktion gebracht. L-Valindecylester-d<sub>21</sub> Ammoniumtosylat **78-d<sub>21</sub>** (3.93 g, 8.73 mmol, 93%, 96%D) als farblose Kristalle erhalten.



**SF-564.**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 8.15 – 7.94 (m, 6-H<sub>3</sub>), 7.75 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.13 (d, 3-H<sub>2</sub>), 4.09 – 3.91 (m, 11-H<sub>0.30</sub>), 3.90 – 3.83 (m, 7-H), 2.34 (s, 5-H<sub>3</sub>), 2.26 – 2.11 (m, 8-H), 1.49 – 1.44 (m, 12-H<sub>0.03</sub>), 1.34 – 1.11 (m, 14-, 15-, 16-, 17-, 18-, 19-H<sub>0.28</sub>), 0.94 (d, 9-H<sub>3</sub>), 0.91 (d, 9'-H<sub>3</sub>), 0.83 – 0.74 (m, 20-H<sub>0.11</sub>).

$${}^3J_{2,3} = 7.9 \text{ Hz}, {}^3J_{8,9} = 6.9 \text{ Hz}, {}^3J_{8,9'} = 6.9 \text{ Hz}.$$

**<sup>2</sup>H-NMR** (76 MHz, 300 K, CHCl<sub>3</sub> + 3 Tropfen CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 4.17 – 3.88 (11-D), 1.61 – 1.39 (12-D), 1.33 – 1.00 (13-D, 14-D, 15-D, 16-D, 17-D, 18-D, 19-D), 0.89 – 0.69 (20-D).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 168.9 (10-C), 141.3 (1-C), 140.6 (4-C), 129.0 (3-C), 126.3 (2-C), 66.3 (11-C), 58.5 (7-C), 29.7 (8-C), 28.3 – 21.5 (5-C, 12-C, 13-C, 14-C, 15-C, 16-, 17-C, 18-C, 19-C), 18.5 (9-C), 17.6 (9'-C), 13.6 (20-C).

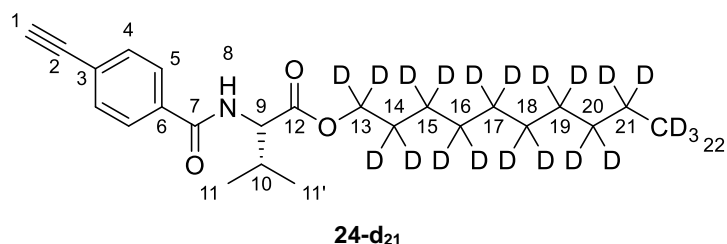
**Drehwert** (c = 0.83 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

$$\begin{array}{llll} [\alpha]_{589}^{20} = 7.94 & [\alpha]_{579}^{20} = 8.12 & [\alpha]_{546}^{20} = 10.46 & [\alpha]_{436}^{20} = 16.06 \\ [\alpha]_{405}^{20} = 22.37 & [\alpha]_{365}^{20} = 32.30 & & \end{array}$$

**ESI-HRMS** 1% d<sub>17</sub>-d<sub>18</sub>, 16% d<sub>19</sub>, 40% d<sub>20</sub>, 43% d<sub>21</sub>.

#### 6.13.4 *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester-d<sub>21</sub> **24-d<sub>21</sub>**

Nach AAV3 wird L-Valindecylester-d<sub>21</sub> **90-d<sub>21</sub>** (1.83 g, 6.57 mmol, 1.0 eq.) mit *p*-Ethynylbenzoesäure **49** (961 mg, 6.57 mmol, 1.0 eq.), DMAP (120 mg, 0.99 mmol, 0.15 eq.) und EDCI (1.40 g, 7.23 mmol, 1.1 eq.) in abs. DCM für 19 h zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (PE/EE 8:1) und Umkristallisation aus PE wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-valindecylester-d<sub>21</sub> **24-d<sub>21</sub>** (2.08 g, 5.12 mmol, 78%, 96%D) in Form farbloser Nadeln erhalten.



#### SF-565.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.75 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.54 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.67 (d, 8-H), 4.75 (dd, 9-H), 4.20 – 4.04 (m, 13-H<sub>0.35</sub>), 3.19 (s, α<sub>1</sub>-H), 2.34 – 2.21 (m, 10-H), 1.62 – 1.58 (m, 14-H<sub>0.04</sub>), 1.32 – 1.16 (m, 15-, 16-, 17-, 18-, 19-, 20-, 21-H<sub>0.37</sub>), 1.00 (d, 11-H<sub>3</sub>), 0.99 (d, 11'-H<sub>3</sub>), 0.83 – 0.78 (m, 22-H<sub>0.10</sub>).

$${}^3J_{4,5} = 8.4 \text{ Hz}, {}^3J_{8,9} = 8.5 \text{ Hz}, {}^3J_{9,10} = 4.8 \text{ Hz}, {}^3J_{10,11} = 6.9 \text{ Hz}, {}^3J_{10,11'} = 6.9 \text{ Hz}.$$

<sup>2</sup>H-NMR (76 MHz, 300 K, CHCl<sub>3</sub> + 3 Tropfen CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 4.33 – 3.97 (13-D), 1.76 – 1.47 (14-D), 1.47 – 0.96 (15-D, 16-D, 17-D, 18-D, 19-D, 20-D, 21-D), 0.92 – 0.62 (22-D).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 172.3 (12-C), 166.5 (7-C), 134.3 (3-C), 132.4 (4-C), 127.2 (5-C), 125.7 (6-C), 82.9 (2-C), 79.7 (1-C), 65.4 (13-C), 57.6 (9-C), 31.8 (10-C), 28.3 – 27.8 (14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C), 19.1 (11-C), 18.1 (11'-C), 13.2 (22-C).

Drehwert (c = 1.12 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

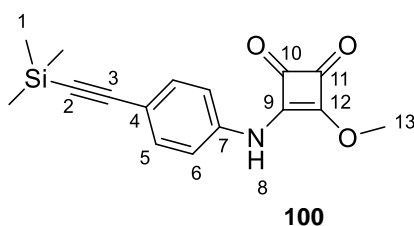
$$\begin{array}{llll} [\alpha]_{589}^{20} = 41.90 & [\alpha]_{579}^{20} = 44.10 & [\alpha]_{546}^{20} = 51.54 & [\alpha]_{436}^{20} = 92.14 \\ [\alpha]_{405}^{20} = 117.64 & [\alpha]_{365}^{20} = 166.08 & & \end{array}$$

ESI-HRMS 3% d<sub>17</sub>-d<sub>18</sub>, 13% d<sub>19</sub>, 37% d<sub>20</sub>, 47% d<sub>21</sub>.

## 6.14 Synthese von 3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD 91

### 6.14.1 3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-methoxy-CBD 100

Nach AAV5 wird 3-((4-Iodophenyl)amino)-4-methoxy-CBD **89** (10.00 g, 30.39 mmol, 1.0 eq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.76 g, 1.52 mmol, 0.05 eq.), Kupferiodid (579 mg, 3.04 mmol, 0.1 eq.) und TMS-Acetylen **46** (12.6 mL, 91.16 mmol, 3.0 eq.) in abs. TEA für 20 h bei 40°C zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE 3:1 → 1:1) liefert 3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-methoxy-CBD **100** (3.28 g, 10.95 mmol, 36%) in Form eines orange-braunen Feststoffs.



**SF-374.**

**R<sub>f</sub>** 0.11 (PE/EE 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.45 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.26 (d, 6-H<sub>2</sub>), 4.51 (s, 13-H<sub>3</sub>), 0.25 (s, 1-H<sub>9</sub>).

<sup>2</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.7 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 184.2 (10-C, 11-C, 12-C), 136.9 (4-C, 9-C), 133.4 (5-C), 119.8 (7-C), 118.9 (6-C), 104.3 (3-C), 95.0 (2-C), 61.2 (13-C), 0.00 (1-C).

**Smp.** 140°C (Zersetzung).

**IR**  $\tilde{\nu}$  = 3272, 2957, 2159, 1799, 1709, 1611, 1570, 1520, 1398, 829 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%) 299 (94, [M]<sup>+</sup>), 284 (19, [C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>3</sub>Si]<sup>+</sup>), 256 (32, [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>), 243 (35, [C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NOSi]<sup>+</sup>), 200 (100, [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>NSi]<sup>+</sup>).

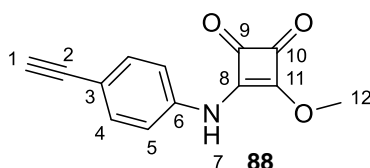
**ESI-HRMS** (C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>Si)      berechnet:      300.10505 [M+H]<sup>+</sup>  
   gefunden:      300.10506 [M+H]<sup>+</sup>



EA	berechnet	C	64.19	H	5.72	N	4.68
	gefunden	C	63.50	H	6.08	N	4.19

### 6.14.2 3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-methoxy-CBD **88**

Nach AAV6 wird 3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-methoxy-CBD **100** (170 mg, 0.57 mmol 1.0 eq.) und 1M TBAF in THF (0.63 mL, 0.62 mmol 1.1 eq.) in abs. THF für 2 h bei RT zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE 2:1 → 1:1) liefert 3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-methoxy-CBD **88** (105 mg, 0.46 mmol, 81%) in Form eines hellgelben Feststoffs.



SF-357.

R<sub>f</sub> 0.40 (PE/EE 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, DMSO) δ (ppm) = 10.88 (s, 7-H), 7.46 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.37 (d, 5-H<sub>2</sub>), 4.39 (s, 12-H<sub>3</sub>), 4.13 (s, 1-H).

<sup>2</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.3 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 183.7, 178.8 (9-C, 10-C), 166.6 (11-C), 138.2 (3-C), 132.3 (4-C), 128.2 (8-C), 118.9 (5-C), 116.4 (6-C), 82.9 (2-C), 80.1 (1-C), 60.2 (12-C).

Smp. 200°C (Zersetzung).

IR  $\tilde{\nu}$  = 3232, 1800, 1700, 1608, 1569, 1517, 1457, 1392, 830, 531 cm<sup>-1</sup>.

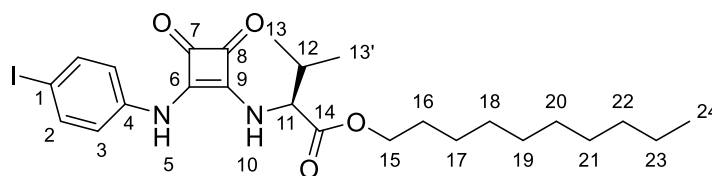
EI-MS m/z (%) 227 (100, [M]<sup>+</sup>), 171 (42, [C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO]<sup>+</sup>), 128 (87, [C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N]<sup>+</sup>), 101 (66, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

ESI-HRMS (C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: 228.06552 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 228.06540 [M+H]<sup>+</sup>

EA	berechnet	C	68.72	H	3.99	N	6.16
	gefunden	C	68.68	H	4.54	N	6.19

### 6.14.3 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD 92

Nach AAV4 wird 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-methoxy-CBD **89** (11.00 g, 33.43 mmol, 1.0 eq.), Zn(OTf)<sub>2</sub> (1.22 g, 3.34 mmol, 0.1 eq.) und L-Valindecylester **90** (9.30 g, 36.11 mmol, 1.1 eq.) in abs. DCM für 19 h zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan/EE 3:1) und Umkristallisation aus Pentan/EE liefert 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD **92** (16.05 g, 28.94 mmol, 87%) in Form eines beigen Feststoffs.



**92**

SF-460.

R<sub>f</sub> 0.18 (PE/EE 3:1).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 9.51 (s, 5-H), 7.58 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.19 (d, 3-H<sub>2</sub>), 4.92 – 4.84 (s, 11-H), 4.21 – 4.06 (m, 15-H<sub>2</sub>), 2.28 – 2.19 (m, 12-H), 1.71 – 1.58 (m, 16-H<sub>2</sub>), 1.40 – 1.19 (m, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>), 0.99 (d, 13-H<sub>3</sub>), 0.93 (d, 13'-H<sub>3</sub>), 0.87 (t, 24-H<sub>3</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 4.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>12,13'</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 6.8 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 182.6 (7-C, 8-C), 171.3 (14-C), 169.3, 163.2 (6-C, 9-C), 138.3 (2-C), 137.8 (4-C), 121.4 (3-C), 87.8 (1-C), 66.2 (15-C), 62.1 (11-C), 32.4 (12-C), 31.9 – 22.7 (16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C, 22-C, 23-C), 18.6 (13-C), 17.2 (13'-C), 14.1 (24-C).

Drehwert (c = 1.00 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 69.75      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 73.21      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 88.23      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = 215.67

[α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = 279.19      [α]<sub>365</sub><sup>20</sup> = 342.71

Smp. 120.0°C.

IR  $\tilde{\nu}$  = 2923, 1574, 1530, 1435, 1211, 1028, 637 cm<sup>-1</sup>.

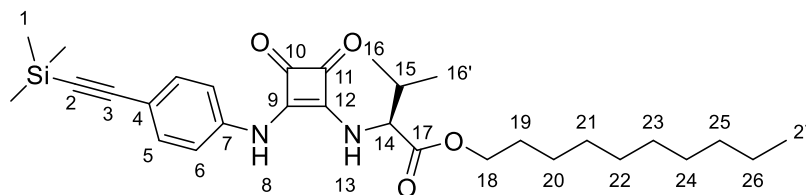
**EI-MS** m/z (%) 554 (100, [M]<sup>+</sup>), 369 (45, [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) berechnet: 555.17143 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 555.17130 [M+H]<sup>+</sup>

**EA** berechnet C 54.16 H 6.36 N 5.05  
gefunden C 53.89 H 6.18 N 4.85

#### 6.14.4 3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD 101

Nach AAV5 werden 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD **92** (2.50 g, 4.51 mmol, 1.0 eq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (261 mg, 0.23 mmol, 0.05 eq.), CuI (86 mg, 0.45 mmol, 0.1 eq.) und TMS-Acetylen (1.87 mL, 13.53 mmol, 3.0 eq.) in abs. TEA/abs. THF 1:1 für 4 h zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan/EE 4:1 → 3:1) liefert 3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD **101** (2.11 g, 4.02 mmol, 89%) in Form eines orange-braunen Harzes.



**SF-537.**

**101**

**R<sub>f</sub>** 0.28 (PE/EE 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 9.49 (s, 8-H), 7.43 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.34 (d, 6-H<sub>2</sub>), 5.00 (s, 14-H), 4.22 – 4.08 (m, 18-H<sub>2</sub>), 2.28 – 2.19 (m, 15-H), 1.73 – 1.56 (m, 19-H<sub>2</sub>), 1.44 – 1.18 (m, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>, 26-H<sub>2</sub>), 1.00 (d, 16-H), 0.92 (d, 16'-H), 0.87 (t, 27-H<sub>3</sub>), 0.24 (s, 1-H<sub>9</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 6.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>15,16'</sub> = 6.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>26,27</sub> = 6.8 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 183.1 (10-C, 11-C), 171.9 (17-C), 169.3, 163.4 (9-C, 12-C), 138.2 (4-C), 133.5 (5-C), 119.1 (6-C), 118.9 (7-C), 104.8 (3-C), 94.5 (2-C), 66.3 (18-C), 61.9 (14-C), 32.7 (15-C), 32.0 – 22.8 (19-C, 20-C, 21-C, 22-C, 23-C, 24-C, 25-C, 26-C), 18.8 (16-C), 17.3 (16'-C), 14.2 (27-C), 0.1 (1-C).

**Drehwert** (c = 0.11 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)  
[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 84.22      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 85.17      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 116.4

**IR**       $\tilde{\nu}$  = 2924, 1570, 1526, 1434, 862, 838 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS**      m/z (%) 524 (100, [M]<sup>+</sup>), 339 (45, [C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>).

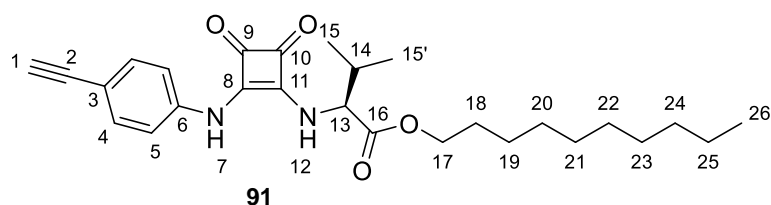
**ESI-HRMS** (C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si)      berechnet:      525.31431 [M+H]<sup>+</sup>  
   gefunden:      525.31495 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	68.66	H	8.45	N	5.34
	gefunden	C	67.32	H	8.18	N	4.88

### 6.14.5 3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD 91

Nach AAV4 wird 3-((4-Ethynyl)amino)-4-methoxy-CBD **88** (500 mg, 2.2 mmol, 1.0 eq.), Zinktriflat (80 mg, 0.22 mmol, 0.1 eq.) und L-Valindecylester **90** (604 mg, 2.35 mmol, 1.07 eq.) in abs. DCM für 18 h zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE 3:1) liefert 3-((4-Ethynyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD **91** (758 mg, 1.67 mmol, 76%) in Form eines orangenen Harzes.

Nach AAV6 werden 3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD **101** (2.07 g, 3.95 mmol, 1.0 eq.) und 1M TBAF in THF (4.35 mL, 4.35 mmol, 1.1 eq.) in abs. THF für 3 h bei RT zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan/EE 3:1) liefert 3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD **91** (1.59 g, 3.50 mmol, 89%) in Form eines orange-braunen Harzes.



**SF-368, SF-539.**

**R<sub>f</sub>**      0.21 (PE/EE 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 9.58 (s, 7-H), 7.44 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.37 (d, 5-H<sub>2</sub>), 4.96 (s, 13-H), 4.21 – 4.07 (m, 17-H<sub>2</sub>), 3.05 (s, 1-H), 2.24 (pd, 14-H), 1.71 – 1.57 (m, 18-H<sub>2</sub>), 1.37 – 1.17 (m, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>), 1.00 (d, 15-H), 0.92 (d, 15'-H), 0.87 (t, 26-H).

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>14,15</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>14,15'</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>25,26</sub> = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 182.9 (9-C, 10-C), 171.5 (16-C), 169.4 (8-C), 163.3 (11-C), 138.4 (3-C), 133.5 (4-C), 119.1 (5-C), 117.6 (6-C), 83.2 (2-C), 77.4 (1-C), 66.1 (17-C), 61.9 (13-C), 32.5 (14-C), 31.9 – 22.7 (18-C, 19-C, 20-C, 21-C, 22-C, 23-C, 24-C, 25-C), 18.6 (15-C), 17.2 (15'-C), 14.1 (26-C).

**Drehwert** (c = 0.94 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 88.73      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 93.76      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 114.11

**IR**       $\tilde{\nu}$  = 2924, 1604, 1569, 1526, 1432, 835, 534.

**EI-MS**      m/z (%) 452 (100, [M]<sup>+</sup>), 267 (41, [C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 72 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

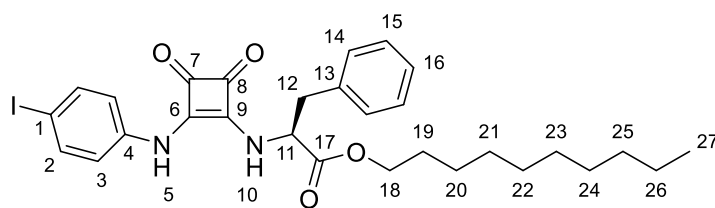
**ESI-HRMS** (C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)      berechnet:      453.27478 [M+H]<sup>+</sup>  
   gefunden:      453.27493 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	71.65	H	8.02	N	6.19
	gefunden	C	71.57	H	8.17	N	6.21

## 6.15 Synthese von 3-((4-Ethynylphenyl)-amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)-amino)-CBD 94

### 6.15.1 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD 93

Nach AAV4 wird 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-methoxy-CBD **89** (4.46 g, 13.55 mmol, 1.0 eq.), Zn(OTf)<sub>2</sub> (492 mg, 1.35 mmol, 0.1 eq.) und L-Phenylalanindecylester **61** (3.93 g, 12.87 mmol, 0.95 eq.) in abs. CHCl<sub>3</sub> für 3 Tage zur Reaktion gebracht. Umkristallisation aus EE/MeOH liefert 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD **93** (6.10 g, 10.12 mmol, 75%) in Form eines gelblichen Feststoffs.



93

**SF-605.**

**R<sub>f</sub>** 0.56 (PE/EE 2:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 9.30 (s, 5-H), 7.52 (d, 2-H<sub>2</sub>), 7.24 – 7.15 (m, 15-H<sub>2</sub> 16-H), 7.12 (d, 14-H<sub>2</sub>), 7.07 – 7.01 (m, 3-H<sub>2</sub>, 10-H), 5.29 – 5.14 (m, 11-H), 4.12 (t, 18-H<sub>2</sub>), 3.30 – 3.11 (m, 12-H<sub>2</sub>), 1.67 – 1.58 (m, 19-H<sub>2</sub>), 1.36 – 1.24 (m, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>, 26-H<sub>2</sub>), 0.87 (t, 27-H<sub>3</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>14,15</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>18,19</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>26,27</sub> = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 182.5 (7-C, 8-C), 171.1 (17-C), 168.6, 163.1 (6-C, 9-C), 138.4 (2-C), 137.5 (4-C), 135.3 (13-C), 129.4 (14-C), 128.7 (15-C), 127.4 (16-C), 121.3 (3-C), 88.0 (1-C), 66.4 (18-C), 57.9 (11-C), 39.7 (12-C), 31.9 – 22.7 (19-C, 20-C, 21-, 22-C, 23-C, 24-C, 25-C, 26-C), 14.1 (27-C).

**Drehwert** (c = 1.05 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 16.74      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 17.36      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 20.65      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = 30.00

[α]<sub>405</sub><sup>20</sup> = 37.40

**Smp.** 166.0 °C.

**IR**  $\tilde{\nu}$  = 2922, 1561, 1533, 1437, 1399, 697 cm<sup>-1</sup>.

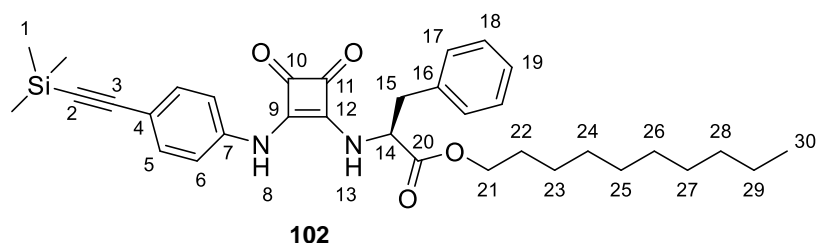
**EI-MS** m/z (%) 602 (100, [M]<sup>+</sup>), 511 (33, [C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)      berechnet:      603.17143 [M+H]<sup>+</sup>  
    gefunden:      603.17121 [M+H]<sup>+</sup>

EA	berechnet	C	57.81	H	5.86	N	4.65
	gefunden	C	57.52	H	5.62	N	4.64

### 6.15.2 3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD 102

Nach AAV5 werden 3-((4-Iodphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD **93** (9.00 g, 14.94 mmol, 1.0 eq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (863 mg, 0.75 mmol, 0.05 eq.), Kupferiodid (284 mg, 1.49 mmol, 0.1 eq.) und TMS-Acetylen **46** (6.21 mL, 44.81 mmol, 3.0 eq.) in abs. TEA/abs. THF 1:1 für 3 h zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (PE/EE 4:1 → 1:1) und Kristallisation aus DCM/PE liefert 3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD **102** (6.37 g, 11.12 mmol, 74%) in Form eines beigen Feststoffs.



SF-606.

R<sub>f</sub> 0.28 (PE/EE 4:1).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 9.26 (s, 8-H), 7.38 (m, 5-H<sub>2</sub>), 7.31 – 7.14 (m, 6-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H), 7.11 (d, 17-H<sub>2</sub>), 5.33 (q, 14-H), 4.24 – 4.05 (m, 21-H<sub>2</sub>), 3.34 – 3.15 (m, 15-H<sub>2</sub>), 1.70 – 1.52 (m, 22-H<sub>2</sub>), 1.44 – 1.10 (m, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>, 26-H<sub>2</sub>, 27-H<sub>2</sub>, 28-H<sub>2</sub>, 29-H<sub>2</sub>), 0.88 (t, 30-H<sub>3</sub>), 0.26 (s, 1-H<sub>9</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>17,18</sub> = 7.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>14,15</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>29,30</sub> = 6.8 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 183.0 (10-C, 11-C), 171.6 (20-C), 168.5 (9-C, 12-C), 138.0 (4-C), 135.0 (7-C, 16-C), 133.5 (5-C), 129.5 (17-C), 128.8 (18-C), 127.5 (19-C), 119.1 (6-C), 104.7 (3-C), 94.6 (2-C), 66.6 (14-C), 57.7 (21-C), 40.1 (15-C), 32.0 – 22.8 (23-C, 24-C, 25-C, 26-C, 27-C, 28-C, 29-C), 28.6 (22-C), 14.2 (30-C), 0.13 (1-C).

Drehwert (c = 1.03 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)

[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 23.34

[α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 23.87

[α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 27.48

**Smp.** 148.0°C.

**IR**  $\tilde{\nu}$  = 2922, 1562, 1530, 1445, 1410, 1248, 834, 698 cm<sup>-1</sup>.

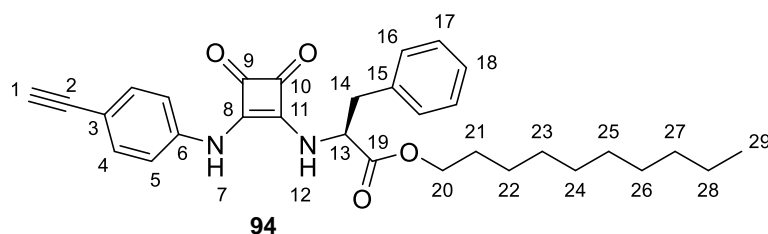
**EI-MS** m/z (%) 572 (100, [M]<sup>+</sup>), 481 (30, [C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si]<sup>+</sup>), 387 (22, [C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si) berechnet: 573.31431 [M+H]<sup>+</sup>  
gefunden: 573.31421 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	71.29	H	7.74	N	4.89
	gefunden	C	71.06	H	7.64	N	4.84

### 6.15.3 3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD 94

Nach AAV6 werden 3-((4-TMS-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD 102 (1.70 g, 2.97 mmol, 1.0 eq.) und 1M TBAF in THF (3.27 mL, 3.26 mmol, 1.1 eq.) in abs. THF für 2 h bei RT zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (DCM/MeOH 100:1) und Umkristallisation aus PE/EE liefert 3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD 94 (1.26 g, 2.51 mmol, 85%) in Form eines beigen Feststoffs.



**SF-608.**

**R<sub>f</sub>** 0.32 (PE/EE 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 9.31 (s, 7-H), 7.35 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.30 – 7.16 (m, 5-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 19-H), 7.12 (d, *J* = 7.2 Hz, 16-H<sub>2</sub>), 5.31 (q, 13-H), 4.18 – 4.10 (m, 20-H<sub>2</sub>), 3.32 – 3.18 (m, 14-H<sub>2</sub>), 3.07 (s, 1-H), 1.62 (p, 21-H<sub>2</sub>), 1.33 – 1.20 (m, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>, 26-H<sub>2</sub>, 27-H<sub>2</sub>, 28-H<sub>2</sub>), 0.88 (t, 29-H<sub>3</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>16,17</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>20,21</sub> = 6.8 Hz,  
<sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>28,29</sub> = 6.8 Hz.



**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 183.0 (9-C, 10-C), 171.5 (19-C), 168.8 (8-C, 11-C), 138.3 (6-C), 135.1 (15-C), 133.6 (4-C), 129.6 (16-C), 128.8 (17-C), 127.5 (18-C), 119.2 (5-C), 117. (3-C), 83.3 (2-C), 77.5 (1-C), 66.6 (20-C), 57.8 (13-C), 40.0 (14-C), 32.0 – 22.8 (22-C, 23-C, 24-C, 25-C, 26-C, 27-C, 28-C), 28.6 (21-C), 14.2 (29-C).

**Drehwert** (c = 0.99 g/100 mL, CHCl<sub>3</sub>)  
[α]<sub>589</sub><sup>20</sup> = 19.16      [α]<sub>579</sub><sup>20</sup> = 19.82      [α]<sub>546</sub><sup>20</sup> = 23.26      [α]<sub>436</sub><sup>20</sup> = 27.72

**Smp.** 161.0°C.

**IR**  $\tilde{\nu}$  = 3269, 2923, 1561, 1529, 1442, 832, 698 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%) 500 (100, [M]<sup>+</sup>), 409 (38, [C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 315 (29, [C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)      berechnet:      501.27478 [M+H]<sup>+</sup>  
   gefunden:      501.27495 [M+H]<sup>+</sup>

<b>EA</b>	berechnet	C	74.37	H	7.25	N	5.60
	gefunden	C	74.43	H	7.35	N	5.67

## 6.16 Homopolymerisationen

### 6.16.1 Poly-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*O*-4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester poly-37

*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*O*-4'-(methoxy)benzoyl-L-Serindecylester **37** (1.0 eq.) wird nach AAV7a in abs. und entgastem THF (0.1M) mit der Katalysator-Lösung (0.002 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. **Poly-37** wird als gelber schwammartiger Feststoff erhalten.

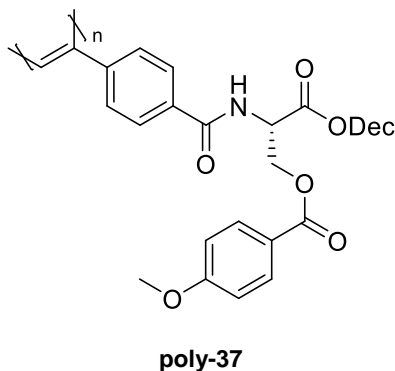


Tabelle 6.1: Einwaagen und Ausbeute von poly-37.

#	poly-37	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	150	4.00	7.88	1.576	15.76	95

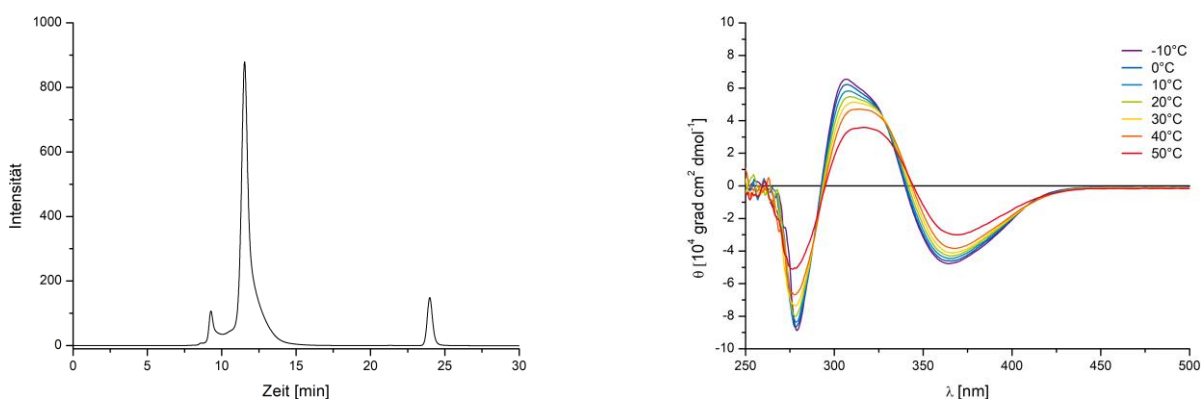


Abbildung 6.1: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-37** (SF-150).

Drehwert ( $c = 11.89 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ )

$$[\alpha]_{589}^{20} = -516.37$$

$$[\alpha]_{579}^{20} = -554.64$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = -682.04$$

## 6.16.2 Poly-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Glutaminsäuredibenzylester poly-32

*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Glutaminsäuredibenzylester **32** (1.0 eq.) wird nach AAV7a in abs. und entgastem THF (0.05M) mit der Katalysator-Lösung (0.002 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. **Poly-32** wird als gelber schwammartiger Feststoff erhalten.

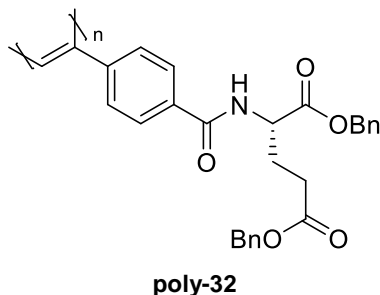


Tabelle 6.2: Einwaagen und Ausbeute von **poly-32**.

#	poly-32	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	251	1.00	2.20	0.439	4.39	88

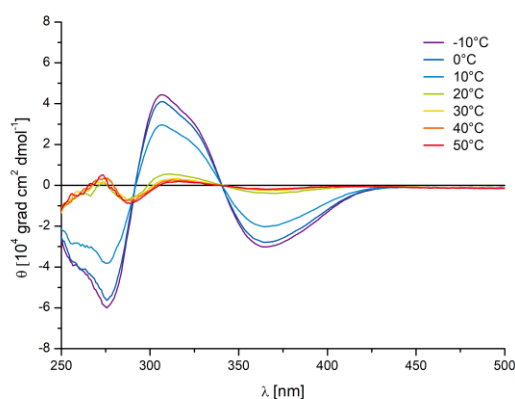
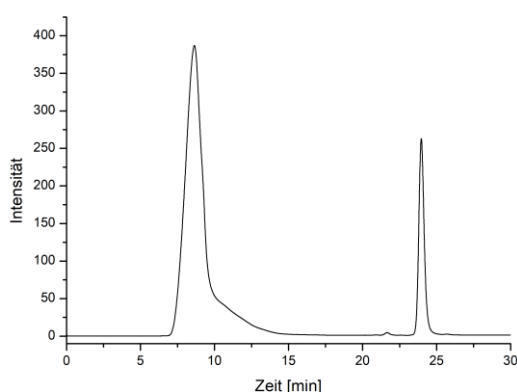


Abbildung 6.2: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-32** (SF-251).

**Drehwert** ( $c = 8.81 \text{ mg}/10 \text{ mL}, \text{CHCl}_3$ )

$$[\alpha]_{589}^{20} = -42.57$$

$$[\alpha]_{579}^{20} = -49.38$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = -49.94$$

$$[\alpha]_{436}^{20} = -171.39$$

### 6.16.3 Poly-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Asparaginsäuredibenzylester poly-30

*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Asparaginsäuredibenzylester **30** (1.0 eq.) wird nach AAV7a in abs. und entgastem THF (0.2M) mit der Katalysator-Lösung (0.002 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. **Poly-30** wird als gelber schwammartiger Feststoff erhalten.

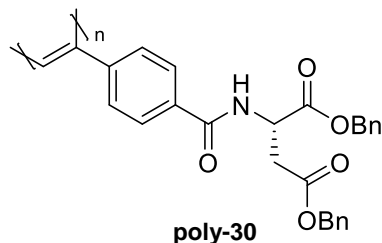


Tabelle 6.3: Einwaagen und Ausbeuten von poly-30.

#	poly-30	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	160	2.00	4.53	0.906	9.06	99
2	b	487	1.90	4.30	0.861	8.61	94

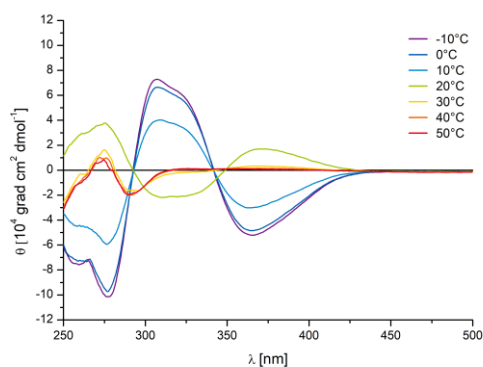
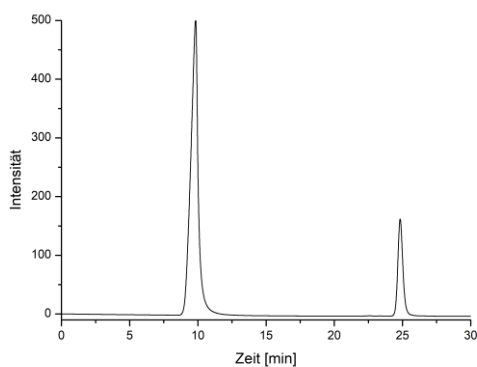
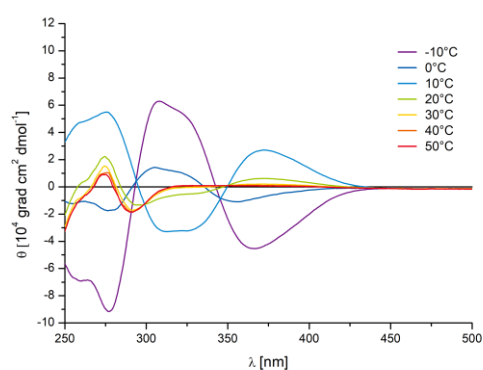
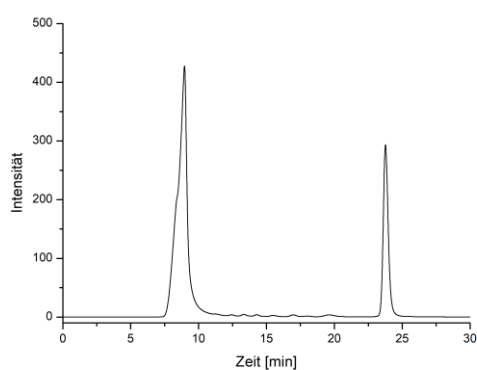


Abbildung 6.3: GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von poly-30 (von oben nach unten: SF-160, SF-487).

**Drehwert** (c = 9.61 mg/10 mL, CHCl<sub>3</sub>) (SF-160)

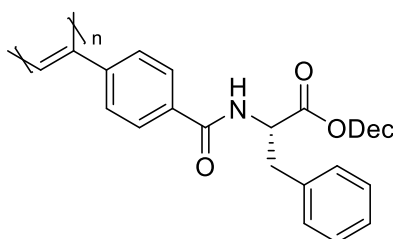
$$[\alpha]_{589}^{20} = 196.6 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 214.35 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 274.70$$

(c = 11.12 mg/10 mL, CHCl<sub>3</sub>) (SF-487)

$$[\alpha]_{589}^{20} = 212.67 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 228.40 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 292.25$$

#### 6.16.4 Poly-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalanindecylester poly-33

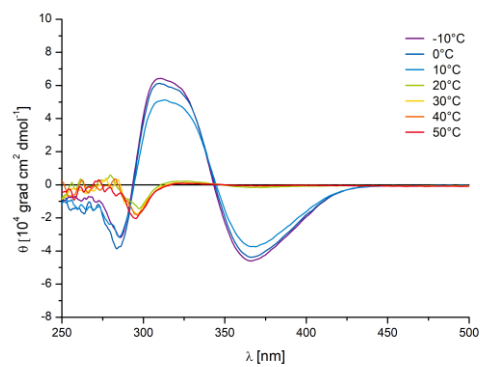
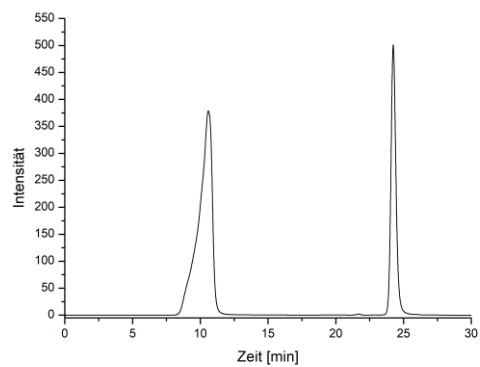
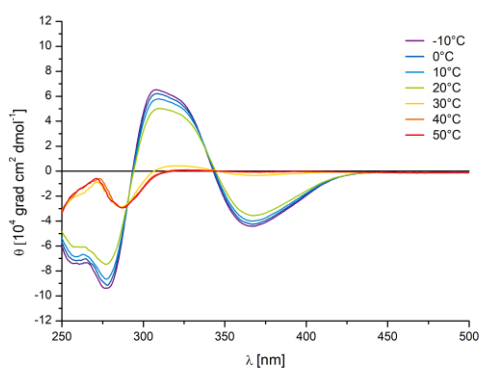
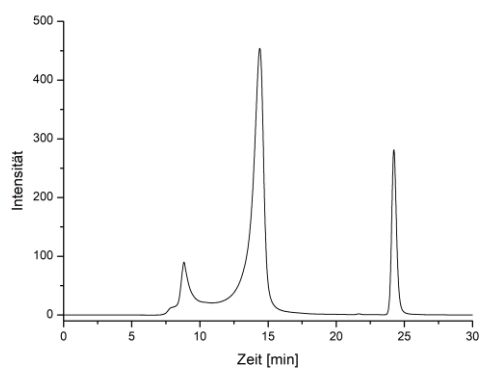
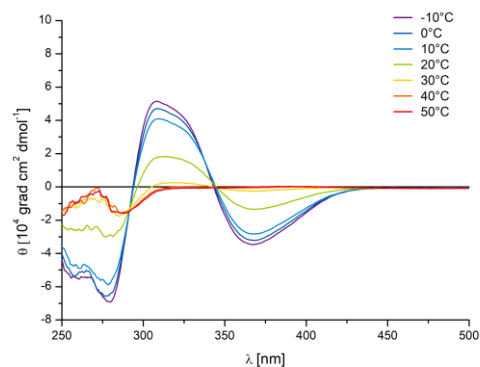
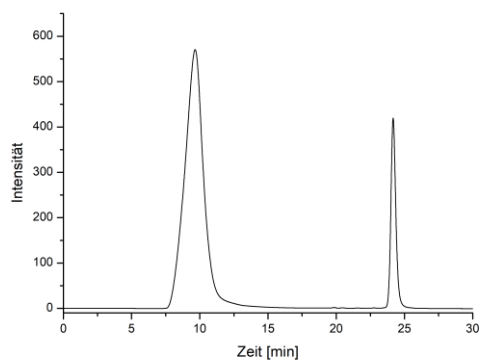
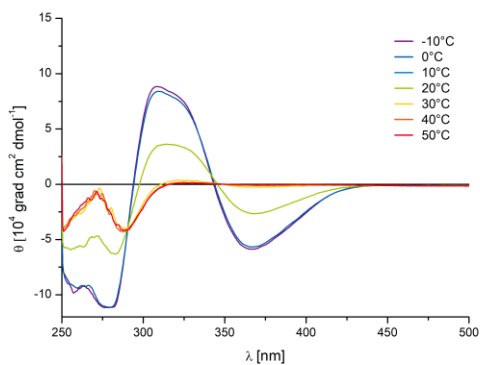
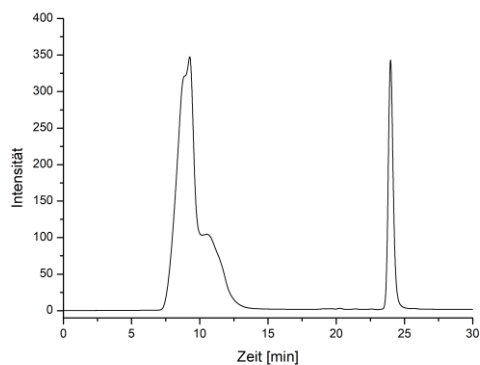
*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **33** (1.0 eq.) wird nach AAV7a in abs. und entgastem THF (0.25M) mit der Katalysator-Lösung (0.002 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. **Poly-33** wird als gelber schwammartiger Feststoff erhalten.



**poly-33**

**Tabelle 6.4:** Einwaagen und Ausbeuten von **poly-33**.

#	poly-33	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	252	1.00	2.31	0.461	4.61	98
2	b	369	1.00	2.31	0.461	4.61	95
3	c	414	1.50	3.46	0.692	6.92	96
4	d	630	1.06	2.45	0.490	4.90	95



**Abbildung 6.4:** GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-33** (von oben nach unten: SF-252, SF-369, SF-414, SF-630).

**Drehwert** ( $c = 9.93 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-252)

$$[\alpha]_{589}^{20} = -332.31 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -361.01 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -440.05$$

( $c = 11.34 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-369)

$$[\alpha]_{589}^{20} = -333.76 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -363.74 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -445.74$$

( $c = 9.87 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-414)

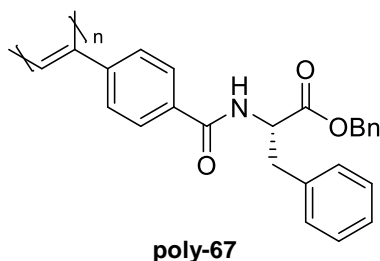
$$[\alpha]_{589}^{20} = -196.55 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -216.30 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -257.84$$

( $c = 9.76 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-630)

$$[\alpha]_{589}^{20} = -150.61 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -161.37 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -187.49$$

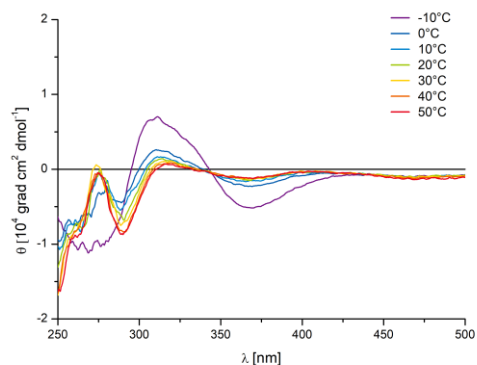
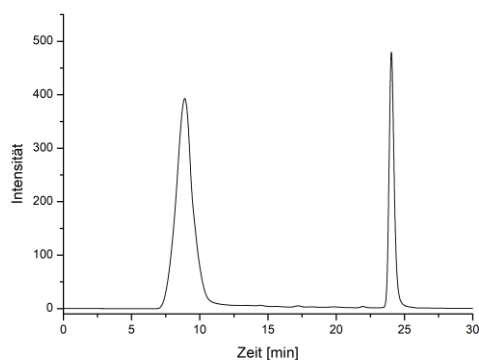
### 6.16.5 Poly-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalaninbenzylester poly-67

*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalaninbenzylester **67** (1.0 eq.) wird nach AAV7a in abs. und entgastem THF (0.05M) mit der Katalysator-Lösung (0.002 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. **Poly-67** wird als gelber schwammartiger Feststoff erhalten.



**Tabelle 6.5:** Einwaagen und Ausbeute von **poly-67**.

#	poly-67	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu\text{mol}$ ]	
1	a	348	2.00	5.22	1.043	10.43	94



**Abbildung 6.5:** GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-67** (SF-348).

Drehwert ( $c = 10.09 \text{ mg}/10 \text{ mL, CHCl}_3$ ) (SF-348)

$$[\alpha]_{589}^{20} = -62.44$$

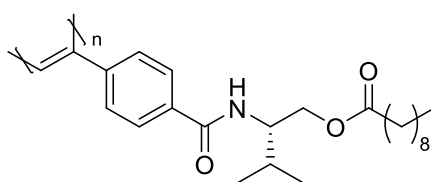
$$[\alpha]_{579}^{20} = -68.38$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = -75.32$$

$$[\alpha]_{436}^{20} = -208.61$$

### 6.16.6 Poly-Decansäure-(PA-L-Valinol)ester poly-80

Decansäure-(PA-L-Valinol)ester **80** (1.0 eq.) wird nach AAV7a in abs. und entgastem THF (0.05M) mit der Katalysator-Lösung (0.002 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. **Poly-80** wird als hellgelber schwammartiger Feststoff erhalten. Decansäure-(PA-L-Valinol)ester- $d_{19}$  **80-d<sub>19</sub>** und Decansäure-(PA-D-Valinol)ester **ent-80** werden analog polymerisiert.



**poly-80**

**Tabelle 6.6:** Einwaagen und Ausbeuten von **poly-80**.

#	poly-80	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	496	0.80	2.08	0.415	4.15	96
2	b	569	0.80	2.08	0.415	4.15	97

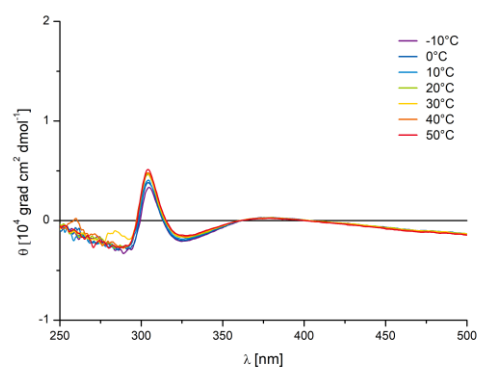
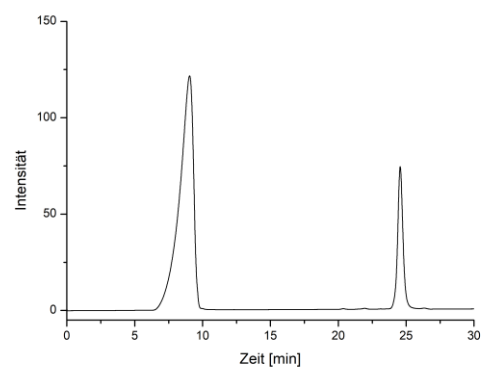
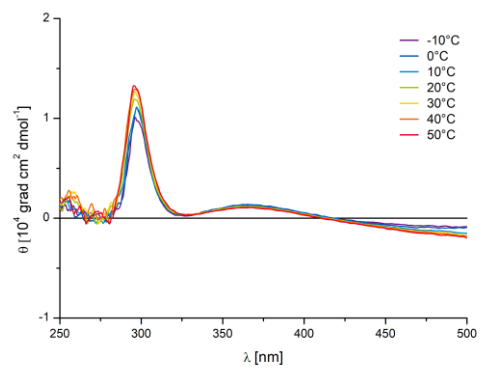
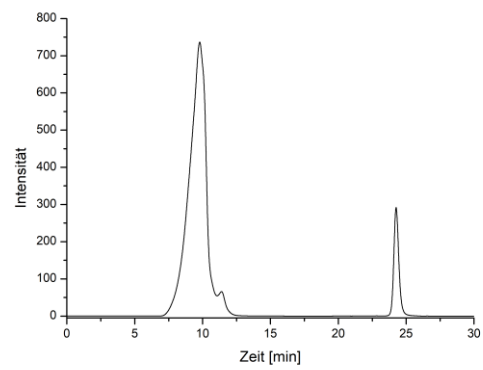
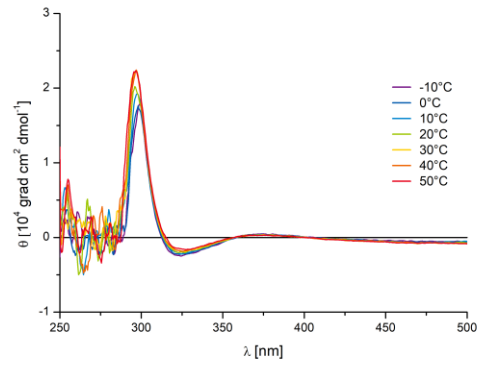
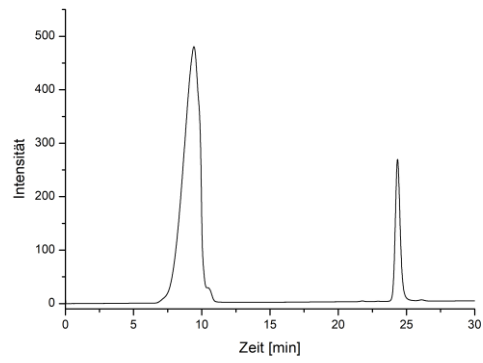
**Tabelle 6.7:** Einwaagen und Ausbeuten von **poly-80-d<sub>19</sub>**.

#	poly-80-d <sub>19</sub>	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	625	0.80	1.98	0.397	3.97	97

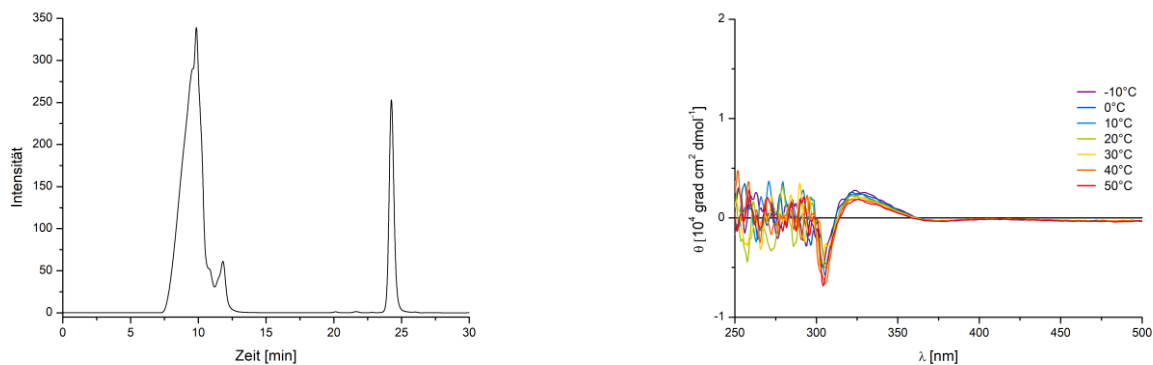
**Tabelle 6.8:** Einwaagen und Ausbeuten von **poly-ent-80**.

#	poly-ent-80	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	631	0.80	2.08	0.415	4.15	94





**Abbildung 6.6:** GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-80** und **poly-80-d<sub>19</sub>** (SF-496, SF-569, SF-625).



**Abbildung 6.7:** GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-ent-80** (SF-631).

**Drehwert** ( $c = 11.09 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-496)

$$[\alpha]_{589}^{20} = 164.10 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 173.57 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 215.05 \quad [\alpha]_{436}^{20} = 432.80$$

$$[\alpha]_{405}^{20} = 605.01$$

( $c = 9.97 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-569)

$$[\alpha]_{589}^{20} = 192.57 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 190.06 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 233.19 \quad [\alpha]_{436}^{20} = 470.89$$

( $c = 12.85 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-625)

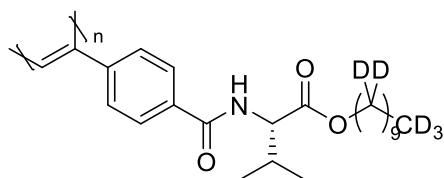
$$[\alpha]_{589}^{20} = 170.03 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 176.64 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 215.55 \quad [\alpha]_{436}^{20} = 447.44$$

( $c = 10.34 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-631)

$$[\alpha]_{589}^{20} = -176.01 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -186.16 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -211.79 \quad [\alpha]_{436}^{20} = -492.72$$

### 6.16.7 Poly-*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester- $d_{21}$ poly-24- $d_{21}$

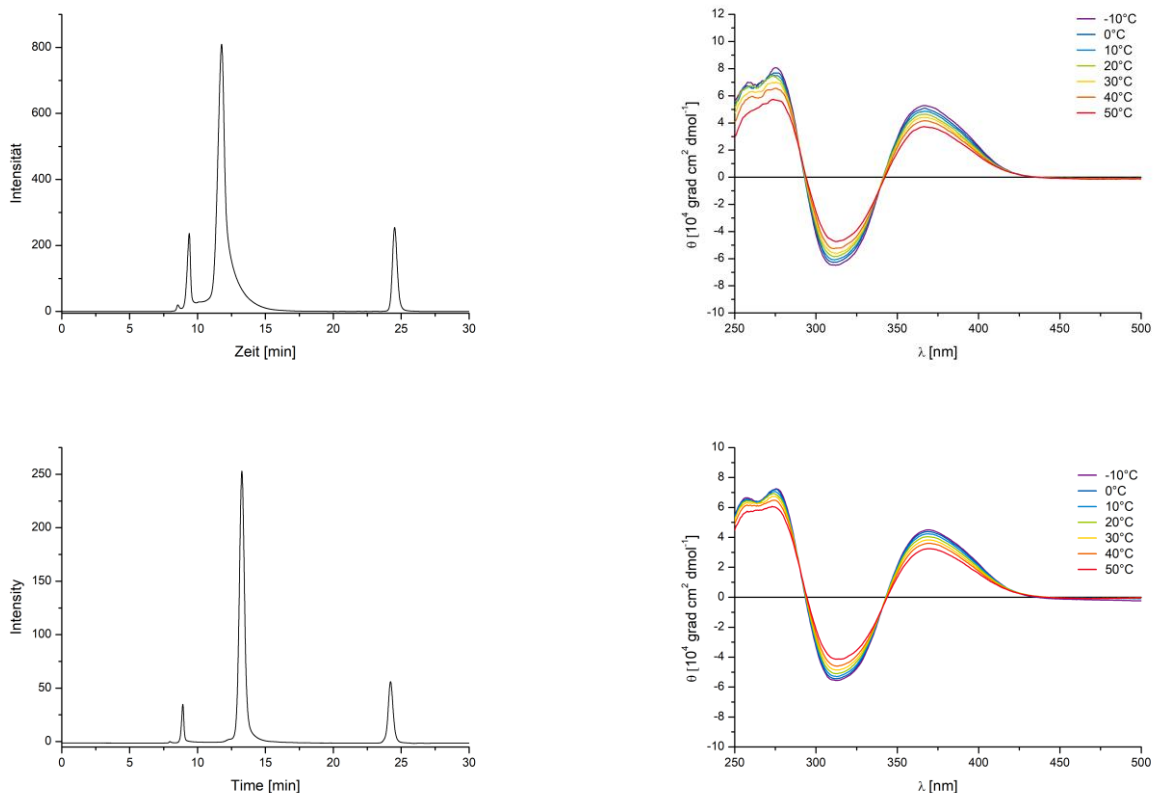
*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester- $d_{21}$  **24-d<sub>21</sub>** (1.0 eq.) wird nach AAV7a in abs. und entgastem THF (0.2M) mit der Katalysator-Lösung (0.002 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. **Poly-24-d<sub>21</sub>** wird als hellgelber schwammartiger Feststoff erhalten. *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester **poly-24** wurde von KREITER<sup>[125]</sup> auf ähnliche Weise hergestellt.



**poly-24- $d_{21}$**

**Tabelle 6.9:** Einwaagen und Ausbeute von poly-24-d<sub>21</sub>.

#	poly-24	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	568	1.00	2.48	0.495	4.95	97



**Abbildung 6.8:** GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in CHCl<sub>3</sub> (rechts) von poly-24-d<sub>21</sub> (SF-568) und poly-24 (AP-413)<sup>[125]</sup>.

**Drehwert** (c = 12.15 mg/10 mL, CHCl<sub>3</sub>) (SF-568)

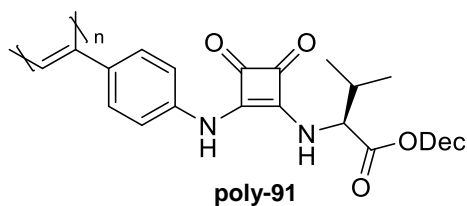
$$[\alpha]_{589}^{20} = 641.94 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 681.44 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 850.98$$

(c = 10.57 mg/10 mL, CHCl<sub>3</sub>) (AP-413)

$$[\alpha]_{589}^{20} = 612.08 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 648.50 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 809.79$$

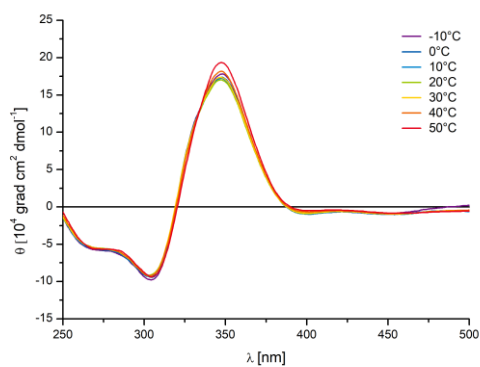
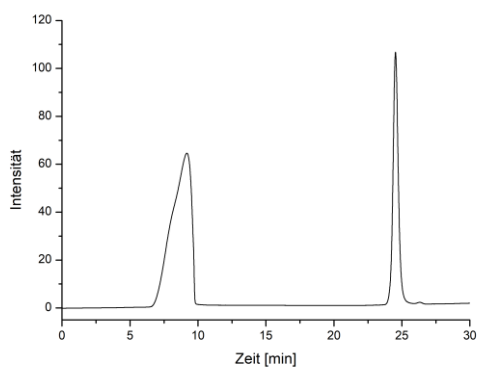
### 6.16.8 Poly-3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD poly-91

3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Valindecylester)amino)-CBD **91** (1.0 eq.) wird nach AAV7a in einer Mischung aus abs. und entgastem THF und DMF (1 : 1) (0.2M) mit der Katalysator-Lösung (0.002 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. **Poly-91** wird als orangener Feststoff erhalten.



**Tabelle 6.10:** Einwaagen und Ausbeute von **poly-91**.

#	poly-91	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	613	1.27	2.81	0.562	5.62	76



**Abbildung 6.9:** GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-91** (SF-613).

**Drehwert** ( $c = 5.08 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-613)

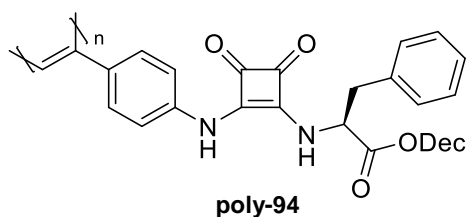
$$[\alpha]_{589}^{20} = 899.55$$

$$[\alpha]_{579}^{20} = 947.78$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = 1177.09$$

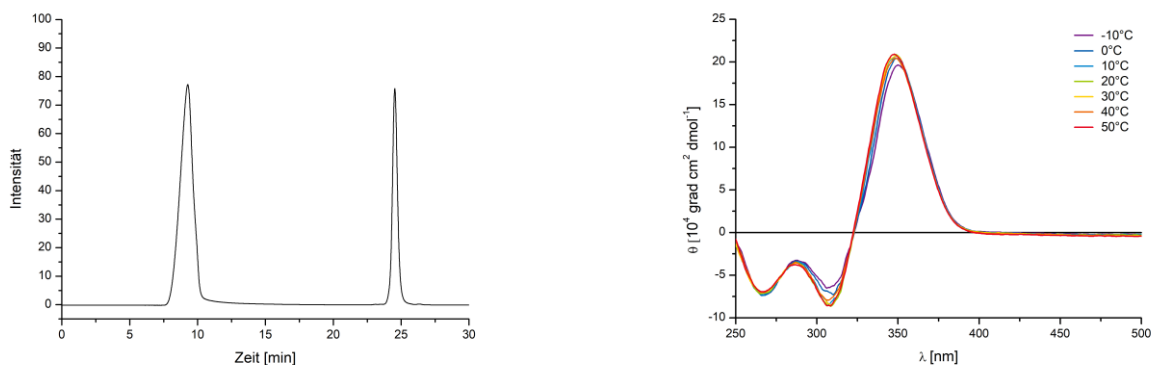
### 6.16.9 Poly-3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)-amino)-CBD **poly-94**

3-((4-Ethynylphenyl)amino)-4-((L-Phenylalanindecylester)amino)-CBD **94** (1.0 eq.) wird nach AAV7a in einer Mischung aus abs. und entgastem THF und DMF (1 : 1) (0.2M) mit der Katalysator-Lösung (0.002 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. **Poly-94** wird als orangener Feststoff erhalten.



**Tabelle 6.11:** Einwaagen und Ausbeute von **poly-94**.

#	poly-94	SF-	Monomer		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	614	1.00	2.00	0.399	3.99	99



**Abbildung 6.10:** GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-94** (SF-614).

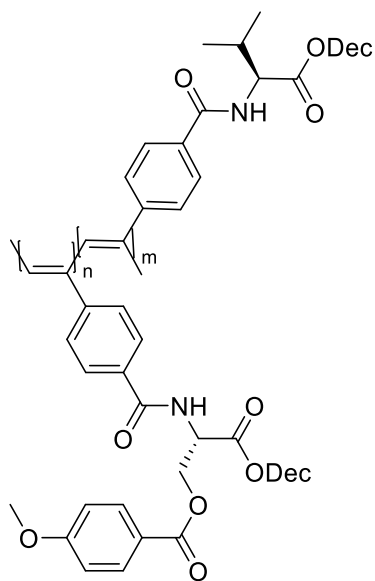
**Drehwert** ( $c = 4.53 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-614)

$$[\alpha]_{589}^{20} = 866.40 \quad [\alpha]_{579}^{20} = 919.37 \quad [\alpha]_{546}^{20} = 1186.47 \quad [\alpha]_{436}^{20} = 3498.69$$

## 6.17 Copolymerisationen

### 6.17.1 PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec poly-37-b-24

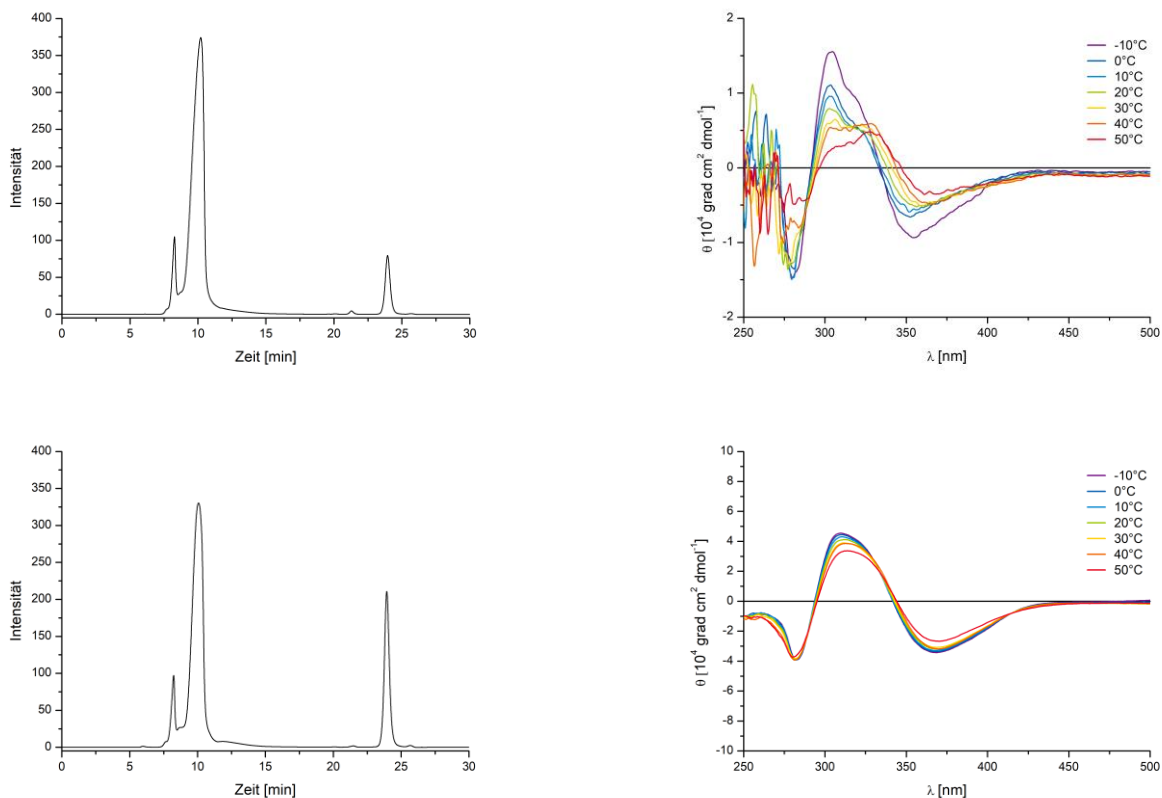
Nach AAV7b wird zunächst *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*O*-4'-(methoxy)benzoyl-*L*-Serindecylester **37** (1.0 eq.) in abs. und entgastem THF (0.1M) mit der Katalysatorlösung (0.004 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. Anschließend wird *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-Valindecylester **24** (1.0 eq.) in abs. und entgastem THF (0.2M) zugegeben und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. PPA-(*L*-mSerPhDec)-*b*-(*L*-ValDec)) **poly-37-b-24** wird als gelber schwammartiger Feststoff erhalten. PPA-(*L*-mSerPhDec)-*b*-(*D*-ValDec)) **poly-37-b-ent-24** wird analog durch Copolymerisation mit *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*D*-Valindecylester **ent-24** erhalten.



poly-37-b-24

Tabelle 6.12: Einwaagen und Ausbeuten von poly-37-b-24.

#	poly-37-b-24	SF-	Monomer 37		Monomer 24		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	588	0.53	1.04	0.40	1.04	0.415	4.15	96
2	b	589	0.53	1.04	0.40	1.04	0.415	4.15	95



**Abbildung 6.11:** GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-37-b-24** (SF-588) und **poly-37-b-ent-24** (SF-589).

**Drehwert** ( $c = 8.55 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-588)

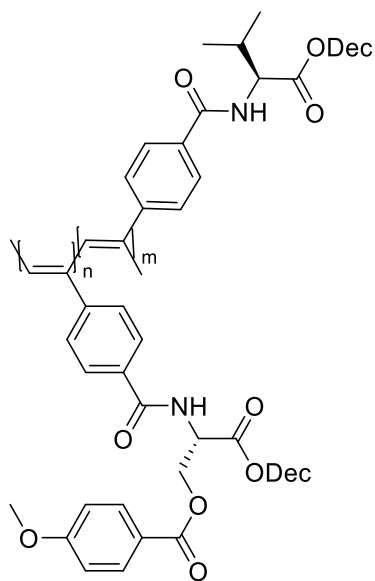
$$[\alpha]_{589}^{20} = -60.24 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -70.76 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -78.36$$

( $c = 8.65 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-589)

$$[\alpha]_{589}^{20} = -571.07 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -613.84 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -751.98$$

### 6.17.2 PPA-s-L-mSerPhDec-L-ValDec poly-s-37-24

*N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*O*-4'-(methoxy)benzoyl-*L*-Serindecylester **37** (1.0 eq.) und *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*L*-Valindecylester **24** (1.0 eq.) werden nach AAV7a in abs. und entgastem THF (0.15M) mit der Katalysatorlösung (0.004 eq.) versetzt und bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. PPA-s-L-mSerPhDec-L-ValDec **poly-s-37-24** wird als gelber schwammartiger Feststoff erhalten. PPA-s-L-mSerPhDec-D-ValDec **poly-s-37-ent-24** wird analog durch Copolymerisation mit *N*-(4-Ethynylbenzoyl)-*D*-Valindecylester **ent-24** erhalten.

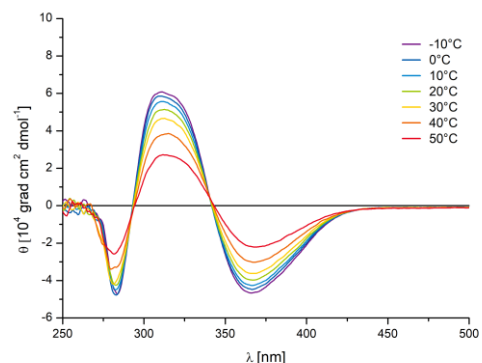
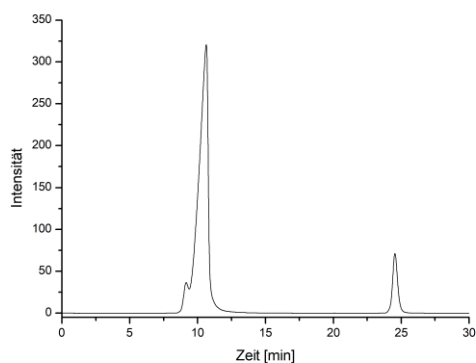
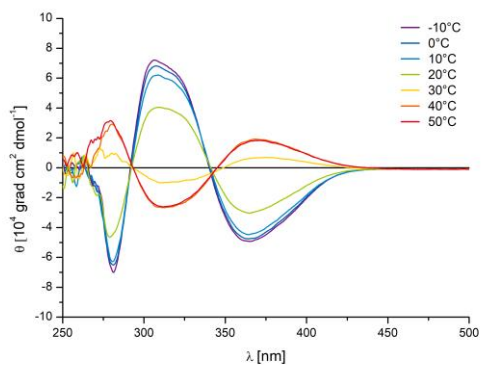
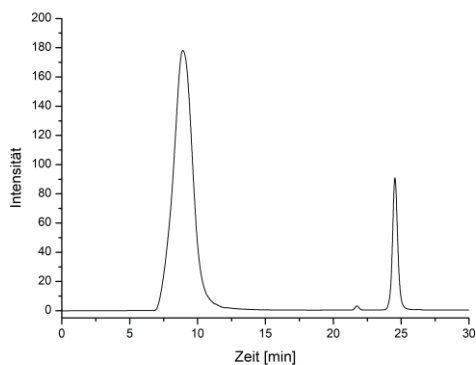


**poly-s-37-24**

**Tabelle 6.13:** Einwaagen und Ausbeuten von **poly-s-37-24**.

#	poly-s-37-24	SF-	Monomer 37		Monomer 24		Katalysator		Ausbeute [%]
			m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	V [mL]	n [ $\mu$ mol]	
1	a	615	0.39	0.78	0.30	0.78	0.311	3.11	96
2	b	624	0.39	0.78	0.30	0.78	0.311	3.11	92





**Abbildung 6.12:** GP-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  (rechts) von **poly-s-37-24** (SF-624) und **poly-s-37-ent24** (SF-615).

**Drehwert** ( $c = 10.80 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-624)

$$[\alpha]_{589}^{20} = -512.94 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -551.36 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -678.20$$

( $c = 10.53 \text{ mg}/10 \text{ mL}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (SF-615)

$$[\alpha]_{589}^{20} = -531.31 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -570.25 \quad [\alpha]_{546}^{20} = -702.71$$

## 6.18 Flüssigkristalline Phasen

In ein NMR-Röhrchen wird das Polymer bzw. im Falle von Mischphasen die Polymere durch Verdichten mithilfe eines Wägebapieres eingewogen (üblicherweise 60 – 120 mg). Im Falle von Proben mit einem Analyten werden etwa 10 bis 20 mg des Analyten eingewogen, in deuteriertem, frisch von CaH<sub>2</sub> abdestilliertem Chloroform gelöst und mit einer Spritze in das NMR-Röhrchen überführt. Anschließend wird CDCl<sub>3</sub> bis zur gewünschten Massenkonzentration (üblicherweise 8–20% (w/w) bezogen auf das Polymer) zugegeben. Danach wird eine abgeschmolzene Glaskapillare, die ein deuteriertes Lösungsmittel (üblicherweise DMSO-d<sub>6</sub> oder CD<sub>3</sub>CN) enthält zugegeben und das NMR-Röhrchen mit einem Gummistopfen verschlossen. Durch mehrmaliges Auf- und Abzentrifugieren der Probe wird die Probe homogenisiert. Die Homogenität der Probe wird durch die Aufnahme eines <sup>2</sup>H-Image-Spektrums überprüft. Die genaue Zusammensetzung der Proben kann den folgenden Tabellen entnommen werden.

**Tabelle 6.14:** Zusammensetzung aller für die mLLC (**M2**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	37	150	14.0	53.7	648.7	-	-	144 –	S10.180620.1
	30-a	160		52.1				207	
2	37	150	13.9	44.1	542.9	(-)-IPC	22.0	222 –	S10.190620.1
	30-a	160		43.5				233	
3	37	150	13.9	43.6	534.9	(+) -IPC	21.8	234 –	S11.220620.1
	30-a	160		43.0				245	
4	37	150	12.0	78.4	575.1	(-) -IPC	20.5	1 – 7	S1.091019.1
5	37	150	12.0	71.5	524.4	(+) -IPC	19.5	20 – 24	S11.240620.1
6	30-a	160	15.7	88.0	471.3	(-) -IPC	21.6	32 – 37	S17.010920.1
7	30-a	160	15.7	91.0	488.3	(+) -IPC	20.9	27 – 31	S11.240620.2

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.15:** Zusammensetzung aller für die mLLC (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	33-a	252	17.0	57.7	562.9	-	-	35 –	S16.250820.1
	30-a	160		57.6				96	

2	33-a	252	16.9	58.2	574.0	(-)-IPC	20.0	97 –	S16.250820.2
	30-a	160		58.9				108	
3	33-a	252	16.9	57.0	550.6	(+) -IPC	20.5	109 –	S16.310820.1
	30-a	160		55.0				124	
4	33-a	252	15.6	85.7	463.9	(-) -IPC	21.0	16 – 21	S17.020920.1
5	33-a	252	16.0	84.0	444.7	(+) -IPC	21.8	22 – 27	S18.030920.1
6	30-a	160	15.7	88.0	471.3	(-) -IPC	21.6	32 – 37	S17.010920.1
7	30-a	160	15.7	91.0	488.3	(+) -IPC	20.9	27 – 31	S11.240620.2
8	33-c	414	18.0	39.4	360.1	(-)-Menthol	26.3	232 –	S88.281122.1
	30-b	487		39.2				239	
9	33-d	630	18.0	39.5	374.0	D-Fructose- acetamid	23.8	1 – 18	S89.031222.1
	30-b	487		42.9					
10	33-c	414	17.0	57.7	559.4	(-)- Campher	20.3	142 –	S84.021122.1
	30-b	487		56.8				149	
11	33-c	414	18.0	40.7	369.4	(-)-Carvon	24.8	240 –	S88.301122.1
	30-b	487		40.5				247	
12	33-c	414	18.0	39.1	362.8	(-)-Perilla- aldehyd	31.1	198 –	S87.161122.1
	30-b	487		40.7				214	
13	33-c	414	18.0	40.0	368.5	(-)-Nicotin	29.4	190 –	S86.121122.1
	30-b	487		41.1				197	
14	33-c	414	18.0	47.0	446.4	(-)-Sparteïn	32.3	174 –	S85.091122.1
	30-b	487		51.4				189	
15	33-c	414	18.0	38.8	356.8	(-)- Strychnin	28.7	215 –	S87.181122.1
	30-b	487		39.6				231	
16	33-c	414	18.0	39.1	361.6	(-)- $\alpha$ -Pinen	23.8	248 –	S89.021222.1
	30-b	487		40.3				255	

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.16:** Zusammensetzung aller für die mLLC (M1) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec poly-33 und PPA-L-mSerPhDec poly-37 relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	33-b	369	15.0	54.6	625.9	-	-	5	S80.230922.3
	30-a	150		55.6					

**Tabelle 6.17:** Zusammensetzung aller für die LLC aus PPA-L-PheBn **poly-67** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	67	348	15.0	91.3	516.6	-	-	20 – 049	S27.220221.1
2	67	348	15.9	90.4	476.8	-	-	84 – 99	S32.110321.1
3	67	348	16.0	107.2	563.0	(-)-IPC	19.6	61 – 66	S28.250221.1
4	67	348	16.0	98.3	517.5	(+)-IPC	19.6	67 – 72	S28.250221.2

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.18:** Zusammensetzung aller für die mLLC (**M7**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-PheBn **poly-67** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	37	150	15.9	44.2	473.9	-	-	2 – 32	S29.260221.1
	67	348		45.6					
2	37	150	16.0	45.9	476.8	(-)-IPC	20.1	33 – 41	S29.010321.1
	67	348		42.3					
3	37	150	16.0	48.1	481.5	(+) -IPC	18.6	42 – 50	S29.020321.1
	67	348		43.9					
4	37	150	12.0	78.4	575.1	(-)-IPC	20.5	1 – 7	S1.091019.1
5	37	150	12.0	71.5	524.4	(+) -IPC	19.5	20 – 24	S11.240620.1
6	67	348	16.0	107.2	563.0	(-)-IPC	19.6	61 – 66	S28.250221.1
7	67	348	16.0	98.3	517.5	(+) -IPC	19.6	67 – 72	S28.250221.2
8	37	150	14.0	36.5	438.8	-	-	53	S29.030321.1
	67	348		35.0					
9	37	150	13.0	36.5	479.1	-	-	55	S29.030321.1
	67	348		35.0					

10	37	150	11.8	36.5	532.9	-	-	85	S29.030321.1
	67	348		35.0					
11	37	150	10.5	26.7	442.5	-	-	117	S30.040321.1
	67	348		25.2					

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.19:** Zusammensetzung aller für die mLLC (M8) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-PheBn **poly-67** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	33-a	252	16.0	47.9	494.5	-	-	2 – 62	S30.050321.1
	67	348		46.4					
2	33-a	252	17.0	53.8	527.5	(+) -IPC	19.5	63 – 71	S30.080321.1
	67	348		54.0					
3	33-a	252	17.0	51.6	498.3	(-) -IPC	19.6	73 – 80	S31.090321.1
	67	348		50.6					
4	33-a	252	15.6	85.7	463.9	(-) -IPC	21.0	16 – 21	S17.020920.1
5	33-a	252	16.0	84.0	444.7	(+) -IPC	21.8	22 – 27	S18.030920.1
6	67	348	16.0	107.2	563.0	(-) -IPC	19.6	61 – 66	S28.250221.1
7	67	348	16.0	98.3	517.5	(+) -IPC	19.6	67 – 72	S28.250221.2
9	33-b	369	15.0	39.9	461.2	(-) -IPC	20.4	47 – 59	S43.040621.2
	67	348		41.7					

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.20:** Zusammensetzung aller für die mLLC (M4) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheBn **poly-67** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	67	348	16.0	43.5	438.6	-	-	1 – 2	S38.050521.2
	30	AP-435 <sup>[a]</sup>		40.0					

[a] Zur Verfügung gestellt von KREITER<sup>[125]</sup>

**Tabelle 6.21:** Zusammensetzung aller für die mLLC (M5) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheBn **poly-67** und PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	67	348	15.9	41.8	443.9	-	-	1 – 2	S38.050521.1
	32	251		42.3					

**Tabelle 6.22:** Zusammensetzung aller für die mLLC (M6) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-GluBn<sub>2</sub> **poly-32** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	32	251	16.2	48.8	505.5	-	-	5 – 7	S91.091222.4
	30-b	487		48.9					

**Tabelle 6.23:** Zusammensetzung aller für die LLC aus PPA-L-mSerPhDec-b-L-ValDec **poly-37-b-24** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	37-b -24	588	15.0	75.4	427.5	-	-	1 – 32	S90.081222.1 <sup>[b]</sup>
2	37-b -24	588	15.0	75.9	431.2	(-)-IPC	22.2	1 – 5	S57.300522.2
3	37-b -24	588	15.0	72.1	407.1	(+)-IPC	16.4	6 – 10	S58.310522.1
4	37	150	12.0	78.4	575.1	(-)-IPC	20.5	1 – 7	S1.091019.1
5	37	150	12.0	71.5	524.4	(+)-IPC	19.5	20 – 24	S11.240620.1
6	24	AP- 413 <sup>[c]</sup>	17.1	123.6	599.1	(-)-IPC	25.3	104 – 106	S61.290116 <sup>[d]</sup>
7	24	AP- 413 <sup>[c]</sup>	17.1	116.3	563.0	(+)-IPC	23.9	96 – 99	S61.290116 <sup>[d]</sup>
8	37-b -24	588	15.0	73.2	417.7	(-)- Campher	19.0	25 – 31	S59.020622.1
9	37-b -24	588	15.0	75.0	424.9	(+)- Campher	20.0	33 – 39	S59.070622.1
10	37	150	15.0	72.3	407.7	(-)- Campher	17.6	32 – 36	S60.080622.1

11	37	150	15.0	74.0	420.6	(+)- Campher	16.8	37 – 41	S60.080622.2
12	24	AP- 413 <sup>[c]</sup>	19.8	107.4	434.8	(-)- Campher	15.8	23 – 27	S60.090622.1
13	24	AP- 413 <sup>[c]</sup>	19.0	95.9	414.7	(+)- Campher	17.9	18 – 22	S60.090622.2

[a] Masse von  $\text{CDCl}_3$  inklusive Analyt. [b] gemessen an einem 600 MHz-Spektrometer im AK Thiele. [c] zur Verfügung gestellt von KREITER<sup>[125]</sup> [d] gemessen von KREITER<sup>[125]</sup>.

**Tabelle 6.24:** Zusammensetzung aller für die LLC aus PPA-L-mSerPhDec-b-D-ValDec **poly-37-b-ent-24** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	37-b- ent-24	589	15.0	74.5	428.7	-	-	1 – 32	S90.081222.2 <sup>[b]</sup>
2	37-b- ent-24	589	15.0	74.5	426.3	(-)-IPC	21.9	1 – 5	S57.300522.1
3	37-b- ent-24	589	15.0	72.4	412.1	(+)-IPC	18.4	6 – 10	S58.310522.2
4	37	150	12.0	78.4	575.1	(-)-IPC	20.5	1 – 7	S1.091019.1
5	37	150	12.0	71.5	524.4	(+)-IPC	19.5	20 – 24	S11.240620.1
6	24	AP- 413 <sup>[c]</sup>	17.1	123.6	599.1	(-)-IPC	25.3	104 – 106	S61.290116 <sup>[d]</sup>
7	24	AP- 413 <sup>[c]</sup>	17.1	116.3	563.0	(+)-IPC	23.9	96 – 99	S61.290116 <sup>[d]</sup>
8	37-b- ent-24	589	15.0	74.6	424.6	(-)- Campher	17.6	11 – 17	S59.020622.2
9	37-b- ent-24	589	15.0	80.9	459.3	(+)- Campher	18.4	18 – 24	S59.020622.3
10	37	150	15.0	72.3	407.7	(-)- Campher	17.6	32 – 36	S60.080622.1
11	37	150	15.0	74.0	420.6	(+)- Campher	16.8	37 – 41	S60.080622.2
12	24	AP- 413 <sup>[c]</sup>	19.8	107.4	434.8	(-)- Campher	15.8	23 – 27	S60.090622.1

13	24	AP- 413 <sup>[c]</sup>	19.0	95.9	414.7	(+)- Campher	17.9	18 – 22	S60.090622.2
----	----	---------------------------	------	------	-------	-----------------	------	------------	--------------

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt. [b] gemessen an einem 600 MHz-Spektrometer im AK Thiele. [c] zur Verfügung gestellt von KREITER<sup>[125]</sup> [d] gemessen von KREITER<sup>[125]</sup>.

**Tabelle 6.25:** Zusammensetzung aller für die LLC aus PPA-s-L-mSerPhDec-L-ValDec **poly-s-37-b-24** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	s-37- 24	624	17.0	83.6	408.6	-	-	1 – 32	S91.091222.2 <sup>[b]</sup>
2	s-37- 24	624	18.0	101.7	462.7	(-)-IPC	16.1	6 – 10	S69.210722.3
3	s-37- 24	624	18.0	94.5	431.9	(+)-IPC	10.0	1 – 5	S69.210722.1
4	s-37- 24	624	18.0	89.2	406.4	(-)- Campher	12.3	11 – 15	S70.210722.4
5	s-37- 24	624	18.0	91.4	416.5	(+)- Campher	11.4	16 – 20	S70.210722.5

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt. [b] gemessen an einem 600 MHz-Spektrometer im AK Thiele.

**Tabelle 6.26:** Zusammensetzung aller für die LLC aus PPA-s-L-mSerPhDec-D-ValDec **poly-s-37-b-ent-24** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- -Nr.	Proben-Nr.
1	s-37- <i>ent-24</i>	615	17.0	84.6	413.6	-	-	1 – 32	S91.091222.1 <sup>[b]</sup>
2	s-37- <i>ent-24</i>	615	17.9	95.8	438.1	(-)-IPC	13.2	1 – 7	S65.140722.1
3	s-37- <i>ent-24</i>	615	18.0	95.8	436.3	(+)-IPC	13.8	8 – 14	S65.140722.2
4	s-37- <i>ent-24</i>	615	18.0	96.0	438.5	(-)- Campher	14.9	22 – 28	S66.150722.2
5	s-37- <i>ent-24</i>	615	18.0	90.8	413.0	(+)- Campher	16.4	15 – 21	S65.140722.3

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt. [b] gemessen an einem 600 MHz-Spektrometer im AK Thiele.



**Tabelle 6.27:** Zusammensetzung aller für die LLC aus P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	80-a	496	10.0	51.1	457.6	-	-	19 – 48	S50.271221.3
2	80-a	496	10.0	50.5	452.3	(-)-IPC	19.6	5 – 9	S50.271221.2
3	80-a	496	10.0	52.5	470.6	(+)-IPC	19.2	49 – 53	S50.281221.2
4	80-b	569	12.0	63.4	464.7	(+)- Menthol	11.5	21 – 25	S73.010822.1
5	80-b	569	12.0	51.3	377.6	D-Fructose- acetonid	15.4	31 – 35	S80.230922.1
6	80-b	569	12.0	59.5	436.4	(+)- Campher	10.4	1 – 5	S73.290722.1
7	80-b	569	12.0	59.1	432.9	(-)- Campher	10.1	6 – 10	S73.290722.2
8	80-b	569	12.0	62.7	458.4	(-)-Carvon	13.5	41 – 45	S80.230922.4
9	80-b	569	12.0	61.0	447.4	(-)-Perilla- aldehyd	12.8	16 – 20	S73.290722.4
10	80-b	569	12.0	61.1	449.5	(-)-Nicotin	15.1	36 – 40	S80.230922.2
11	80-b	569	12.0	63.1	460.8	(-)-Sparteïn	17.3	26 – 30	S74.010822.2
12	80-b	569	12.0	61.1	447.8	(-)- Strychnin	9.8	11 – 15	S73.290722.3
13	80-b	569	12.0	62.2	455.7	(-)- $\alpha$ -Pinen	10.4	46 – 50	S81.240922.1
14	80-a	496	12.0	60.6	442.8	(-)-IPC	0.95	136 – 143	S69.200722.3

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.28:** Zusammensetzung aller für die LLC aus P(PA-L-Valinol)decanoat-d<sub>19</sub> **poly-80-d<sub>19</sub>** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	80-d <sub>19</sub>	625	12.0	59.0	432.0	(-)-IPC	1.02	12 – 16	S68.190722.2

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.29:** Zusammensetzung aller für die LLC aus P(PA-D-Valinol)decanoat **poly-ent-80** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	ent-80	631	12.0	60.1	439.5	(+)-Menthol	11.1	16 – 20	S82.121022.1
2	ent-80	631	12.0	59.4	435.3	D-Fructose- acetonid	12.5	42 – 46	S83.181022.2
3	ent-80	631	12.0	61.8	454.3	(-)-Carvon	13.4	37 – 41	S83.181022.1
4	ent-80	631	12.0	61.8	453.4	(-)- Perillaaldehyd	13.2	31 – 36	S82.121022.4
5	ent-80	631	12.0	59.8	437.7	(-)-Nicotin	11.1	21 – 25	S82.121022.2
6	ent-80	631	12.0	60.9	445.6	(-)-Sparteïn	15.3	11 – 15	S81.071022.2
7	ent-80	631	12.0	60.9	446.0	(-)-Strychnin	12.4	6 – 10	S81.071022.1
8	ent-80	631	12.0	61.6	448.8	(-)-α-Pinen	16.6	26 – 30	S82.121022.3

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.30:** Zusammensetzung aller für die LLC aus PPA-L-Valdec-d<sub>21</sub> **poly-24-d<sub>21</sub>** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	24-d <sub>21</sub>	568	20.0	123.6	495.1	(-)-IPC	1.04	1 – 6	S55.270422.1
2	24	AP- 413 <sup>[b]</sup>	20.0	122.8	490.5	(-)-IPC	1.13	7 – 11	S55.140422.1

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt. [b] zur Verfügung gestellt von KREITER<sup>[125]</sup>.

**Tabelle 6.31:** Zusammensetzung aller für die LLC aus PPA-QS-L-ValDec **poly-91** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	91	613	13.0	69.3	464.4	(-)-IPC	24.5	15 – 16	S66.150722.1
2	91	613	15.0	82.2	464.4	(-)-IPC	24.5	17 – 18	S66.150722.1
3	91	613	17.0	95.0	464.4	(-)-IPC	24.5	19 – 20	S66.150722.1
4	91	613	18.8	107.8	464.4	(-)-IPC	24.5	25 – 32	S66.150722.1
5	91	613	13.0	61.9	413.4	(-)- $\alpha$ - Pinen	20.3	40 – 42	S90.051222.1
6	91	613	14.7	71.5	413.4	(-)- $\alpha$ - Pinen	20.3	40 – 42	S90.051222.1

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.32:** Zusammensetzung aller für die LLC aus PPA-QS-L-PheDec **poly-94** relevanten Proben.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> <sup>[a]</sup> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	94	614	12.0	98.1	721.6	(-)-IPC	18.5	30 – 36	S71.250722.2
2	94	614	12.0	83.9	614.8	(+)-IPC	19.0	42 – 46	S72.270722.1
3	94	614	11.0	77.9	630.3	(-)- Campher	19.6	37 – 41	S72.260722.1
4	94	614	12.0	84.4	619.1	(+)- Campher	20.4	51 – 54	S72.260722.2

[a] Masse von CDCl<sub>3</sub> inklusive Analyt.

**Tabelle 6.33:** Zusammensetzung der mLLC aus PPA-L-ValDec **poly-24**, PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30**.

#	poly-	SF-	c [% (w/w)]	m <sub>Polymer</sub> [mg]	m <sub>CDCl<sub>3</sub></sub> [mg]	Analyt	m <sub>Analyt</sub> [mg]	Exp.- Nr.	Proben-Nr.
1	24	AP-413 <sup>[a]</sup>		30.5				40 – 71	S37.200421.3
	33-b	369	18.0	30.5	417.6	-	-		
	30-a	160		30.6					

[a] Zur Verfügung gestellt von KREITER<sup>[125]</sup>

---

## 7 Literaturverzeichnis

---

- [1] G. Westheimer, *Vision Research* **2008**, *48*, 2128-2142.
- [2] V. Vasarely, *Bi-Hexa*, **1975**.
- [3] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. überarbeitete und erweiterte Auflage, Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [4] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871.
- [5] M. Karplus, D. H. Anderson, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 6-10.
- [6] M. J. Minch, *Concepts Magn. Reson.* **1994**, *6*, 41-56.
- [7] A. Overhauser, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 411.
- [8] D. Neuhaus, New York, NY u.a., **1989**.
- [9] G. Kummerlöwe, B. Luy, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2009**, *28*, 483-493.
- [10] G.-W. Li, X.-J. Wang, X. Lei, N. Liu, Z.-Q. Wu, *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43*, 2100898.
- [11] R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4666-4668.
- [12] C. M. Thiele, *Concepts Magn. Reson. A* **2007**, *30A*, 65-80.
- [13] J. Yan, E. R. Zartler, *Magn. Reson. Chem.* **2005**, *43*, 53-64.
- [14] R. Berger, J. Courtieu, R. R. Gil, C. Griesinger, M. Köck, P. Lesot, B. Luy, D. Merlet, A. Navarro-Vázquez, M. Reggelin, U. M. Reinscheid, C. M. Thiele, M. Zweckstetter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8388-8391.
- [15] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Fünfte, vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**.
- [16] G. Bifulco, P. Dambruoso, L. Gomez-Paloma, R. Riccio, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3744-3779.
- [17] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2783-2792.
- [18] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5250-5251.
- [19] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 3. Edition, Elsevier, Amsterdam, **2016**.
- [20] M. H. Levitt, *Spin Dynamics*, 2. Edition, John Wiley & Sons, Chichester, **2008**.
- [21] P. Zeeman, *Philos. Mag. A* **1897**, *43*, 226-239.
- [22] P. Lesot, J. Courtieu, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2009**, *55*, 128-159.
- [23] P. Lesot, R. R. Gil, P. Berdagué, A. Navarro-Vázquez, *J. Nat. Prod.* **2020**, *83*, 3141-3148.
- [24] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2008**, *192*, 314-322.
- [25] C. Aroulanda, V. Boucard, F. Guibé, J. Courtieu, D. Merlet, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4536-4539.
- [26] N. Nath, M. Schmidt, R. R. Gil, R. T. Williamson, G. E. Martin, A. Navarro-Vázquez, C. Griesinger, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9548-9556.

- [27] Y. Liu, R. D. Cohen, K. R. Gustafson, G. E. Martin, R. T. Williamson, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 4254-4257.
- [28] F. Hallwass, M. Schmidt, H. Sun, A. Mazur, G. Kummerlöwe, B. Luy, A. Navarro-Vázquez, C. Griesinger, U. M. Reinscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9487-9490.
- [29] G. Kummerlöwe, S. L. Grage, C. M. Thiele, I. Kuprov, A. S. Ulrich, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2011**, 209, 19-30.
- [30] F. Hallwass, R. R. Teles, E. Hellemann, C. Griesinger, R. R. Gil, A. Navarro-Vázquez, *Magn. Reson. Chem.* **2018**, 56, 321-328.
- [31] N. Nath, J. C. Fuentes-Monteverde, D. Pech-Puch, J. Rodríguez, C. Jiménez, M. Noll, A. Kreiter, M. Reggelin, A. Navarro-Vázquez, C. Griesinger, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 4372.
- [32] M. J. J. Recchia, R. D. Cohen, Y. Liu, E. C. Sherer, J. K. Harper, G. E. Martin, R. T. Williamson, *Org. Lett.* **2020**, 22, 8850-8854.
- [33] A. Saupe, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1964**, 19, 161-171.
- [34] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, *Concepts Magn. Reson. A* **2004**, 21A, 10-21.
- [35] G. Cornilescu, J. L. Marquardt, M. Ottiger, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6836-6837.
- [36] C. M. Thiele, V. Schmidts, B. Böttcher, I. Louzao, R. Berger, A. Maliniak, B. Stevansson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6708-6712.
- [37] J. Sass, F. Cordier, A. Hoffmann, M. Rogowski, A. Cousin, J. G. Omichinski, H. Löwen, S. Grzesiek, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2047-2055.
- [38] M. Zweckstetter, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3791-3792.
- [39] A. Navarro-Vázquez, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, 50, S73-S79.
- [40] V. Schmidts, Dissertation, TU Darmstadt **2013**.
- [41] F. A. Roth, V. Schmidts, C. M. Thiele, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 15387-15402.
- [42] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 13918-13930.
- [43] M. Reggelin, H. Hoffmann, M. Köck, D. Mierke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3272-3277.
- [44] M. Reggelin, M. Köck, K. Conde-Frieboes, D. Mierke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 753-755.
- [45] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *Mar. Drugs* **2022**, 20, 14.
- [46] M. Köck, M. Reggelin, S. Immel, in *Marine Drugs*, Vol. 18, **2020**.
- [47] M. Köck, M. Reggelin, S. Immel, in *Marine Drugs*, Vol. 19, **2021**.
- [48] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *Chirality* **2019**, 31, 384-400.
- [49] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 6830-6838.
- [50] N. Tjandra, A. Bax, *Science* **1997**, 278, 1111-1114.
- [51] J. Tolman, J. Flanagan, M. A. Kennedy, J. Prestegard, *PNAS* **1995**, 92, 9279-9283.
- [52] S. C. Chiliveri, A. J. Robertson, Y. Shen, D. A. Torchia, A. Bax, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 9307-9330.
- [53] B. Deloche, E. Samulski, *Macromolecules* **1981**, 14, 575-581.

- 
- [54] B. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1092-1094.
- [55] Y. Liu, A. Navarro-Vázquez, R. R. Gil, C. Griesinger, G. E. Martin, R. T. Williamson, *Nat. Prot.* **2019**, *14*, 217-247.
- [56] P. W. Kuchel, B. E. Chapman, N. Müller, W. A. Bubb, D. J. Philp, A. M. Torres, *J. Magn. Reson.* **2006**, *180*, 256-265.
- [57] G. Kummerlöwe, F. Halbach, B. Laufer, B. Luy, *Open Spectrosc. J.* **2008**, *2*.
- [58] G. Kummerlöwe, E. F. McCord, S. F. Cheatham, S. Niss, R. W. Schnell, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7087-7089.
- [59] C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3622-3626.
- [60] G. Kummerlöwe, J. Auernheimer, A. Lendlein, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6080-6081.
- [61] B. Luy, K. Kobzar, S. Knör, J. Furrer, D. Heckmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6459-6465.
- [62] P. Habertz, J. Farjon, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 427-429.
- [63] C. Merle, G. Kummerlöwe, J. C. Freudenberger, F. Halbach, W. Stöwer, C. L. v. Gostomski, J. Höpfner, T. Beskers, M. Wilhelm, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10309-10312.
- [64] R. R. Gil, C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 840-848.
- [65] L. F. Gil-Silva, R. Santamaría-Fernández, A. Navarro-Vázquez, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 472-476.
- [66] M. E. García, S. R. Woodruff, E. Hellemann, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 206-209.
- [67] J. C. Freudenberger, P. Spitteller, R. Bauer, H. Kessler, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14690-14691.
- [68] G. Kummerlöwe, S. Knör, A. O. Frank, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Chem. Commun.* **2008**, 5722-5724.
- [69] G. Kummerlöwe, M. Behl, A. Lendlein, B. Luy, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8273-8275.
- [70] K. Kobzar, H. Kessler, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3145-3147.
- [71] G. Kummerlöwe, M. U. Kiran, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12192-12195.
- [72] T. Montag, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2271-2274.
- [73] M. Schmidt, H. Sun, P. Rogne, G. K. E. Scriba, C. Griesinger, L. T. Kuhn, U. M. Reinscheid, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3080-3083.
- [74] R. A. L. Jones, *Soft condensed matter*, Oxford University Press, Oxford, **2002**.
- [75] A. Saupe, G. Englert, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11*, 462-464.
- [76] M. Panar, W. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3880-3882.
- [77] S. Sobajima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *23*, 1070-1078.
- [78] E. T. Samulski, A. V. Tobolsky, *Macromolecules* **1968**, *1*, 555-557.

- [79] A. Meddour, I. Canet, A. Loewenstein, J. Pechine, J. Courtieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9652-9656.
- [80] I. Canet, A. Meddour, J. Courtieu, J. L. Canet, J. Salaun, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2155-2156.
- [81] P. Lesot, Y. Gounelle, D. Merlet, A. Loewenstein, J. Courtieu, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14871-14875.
- [82] A. Meddour, P. Berdague, A. Hedli, J. Courtieu, P. Lesot, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4502-4508.
- [83] P. Lesot, D. Merlet, A. Loewenstein, J. Courtieu, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1871-1881.
- [84] C. Aroulanda, M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Enantiomer* **2001**, *6*, 281-287.
- [85] C. M. Thiele, S. Berger, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 705-708.
- [86] A. Marx, C. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 254-260.
- [87] S. Jeziorowski, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15631-15637.
- [88] M. Alcaraz Janßen, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7831-7839.
- [89] M. Hirschmann, M. Schwab, C. M. Thiele, *Macromolecules* **2019**, *52*, 6025-6034.
- [90] M. Schwab, D. Herold, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14576-14584.
- [91] P. Lesot, O. Lafon, C. Aroulanda, R. Y. Dong, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4082-4092.
- [92] J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, H. S. Sachdev, *Mol. Phys.* **1989**, *67*, 151-160.
- [93] G. Celebre, G. De Luca, M. Longeri, *Mol. Phys.* **2000**, *98*, 559-565.
- [94] C. Aroulanda, G. Celebre, G. De Luca, M. Longeri, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10485-10496.
- [95] E. E. Burnell, C. A. de Lange, in *NMR of Ordered Liquids* (Eds.: E. E. Burnell, C. A. de Lange), Springer Netherlands, Dordrecht, **2003**, pp. 221-240.
- [96] E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102-6211.
- [97] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10342-10346.
- [98] R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 11-19.
- [99] W. Drenth, R. J. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30-35.
- [100] T. Kajitani, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 708-709.
- [101] M. Dama, S. Berger, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 241-243.
- [102] F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1513-1516.
- [103] P. Trigo-Mouriño, C. Merle, M. R. M. Koos, B. Luy, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7013-7019.
- [104] M. Reller, S. Wesp, M. R. M. Koos, M. Reggelin, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13351-13359.
- [105] S. Wesp, Dissertation, TU Darmstadt **2021**.
- [106] S. Wesp, K. Wolf, S. Immel, M. Reggelin, *ChemPlusChem* **2022**, *87*, e202100507.

- [107] Y.-X. Xue, J.-L. Chen, Z.-Q. Jiang, Z. Yu, N. Liu, J. Yin, Y.-Y. Zhu, Z.-Q. Wu, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6435-6438.
- [108] P. Laser, Dissertation in Vorbereitung, TU Darmstadt **2023**.
- [109] S. Cantekin, T. F. A. de Greef, A. R. A. Palmans, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6125-6137.
- [110] M. Leyendecker, N.-C. Meyer, C. M. Thiele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11471-11474.
- [111] K. Knoll, M. Leyendecker, C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 720-727.
- [112] K. Knoll, T. Kostner, C. Lorenz, C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202101490.
- [113] X. Lei, Z. Xu, H. Sun, S. Wang, C. Griesinger, L. Peng, C. Gao, R. X. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11280-11283.
- [114] J. E. Kim, T. H. Han, S. H. Lee, J. Y. Kim, C. W. Ahn, J. M. Yun, S. O. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3043-3047.
- [115] W. Zong, G.-W. Li, J.-M. Cao, X. Lei, M.-L. Hu, H. Sun, C. Griesinger, R. X. Tan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3690-3693.
- [116] Z.-K. Ma, X.-Y. Han, H. Liu, J.-C. Ji, S.-Y. Qin, X.-D. Li, X. Lei, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 4262-4265.
- [117] S.-Y. Qin, Y. Jiang, H. Sun, H. Liu, A.-Q. Zhang, X. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17097-17103.
- [118] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. Fis., Mat. Nat* **1958**, *25*, 3-12.
- [119] F. Ciardelli, E. Benedetti, O. Pieroni, *Die Makromolekulare Chemie* **1967**, *103*, 1-18.
- [120] F. Ciardelli, S. Lanzillo, O. Pieroni, *Macromolecules* **1974**, *7*, 174-179.
- [121] T. Masuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 165-180.
- [122] N. S. L. Tan, A. B. Lowe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5008-5021.
- [123] M. G. Mayershofer, O. Nuyken, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5723-5747.
- [124] M. Tabata, W. Yang, K. Yokota, *Polym. J.* **1990**, *22*, 1105-1107.
- [125] A. Kreiter, Dissertation, TU Darmstadt **2017**.
- [126] Y. Misumi, T. Masuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7572-7573.
- [127] K. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4061-4064.
- [128] K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8173-8176.
- [129] S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1245-1248.
- [130] N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8334-8338.
- [131] M. Dama, S. Berger, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6439-6442.
- [132] A. Krupp, M. Noll, M. Reggelin, *Magn. Reson. Chem.* **2021**, *59*, 577-586.
- [133] A. Krupp, Dissertation, TU Darmstadt **2014**.



- 
- [134] A. Krupp, M. Reggelin, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S45-S52.
- [135] M. Noll, Dissertation, TU Darmstadt **2022**.
- [136] A. Proskurjakov, Master-Thesis, TU Darmstadt **2012**.
- [137] M. Noll, Master-Thesis, TU Darmstadt **2015**.
- [138] K. Wolf, Dissertation, TU Darmstadt **2018**.
- [139] S. Fleckenstein, Bachelor-Thesis, TU Darmstadt **2017**.
- [140] B. Fernández, R. Rodríguez, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, *ACS Omega* **2019**, *4*, 5233-5240.
- [141] B. Fernández, R. Rodríguez, A. Rizzo, E. Quiñoá, R. Riguera, F. Freire, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3666-3670.
- [142] J. W. Emsley, P. Lesot, D. Merlet, *PCCP* **2004**, *6*, 522-530.
- [143] A. G. De Crisci, V. T. Annibale, G. K. Hamer, A. J. Lough, U. Fekl, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 2888-2902.
- [144] S. Adler, Dissertation, TU Darmstadt **2018**.
- [145] N. R. Yepuri, S. A. Jamieson, T. A. Darwish, A. Rawal, J. M. Hook, P. Thordarson, P. J. Holden, M. James, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2538-2541.
- [146] T. Maegawa, Y. Fujiwara, Y. Inagaki, Y. Monguchi, H. Sajiki, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2215-2218.
- [147] M. Sattler, S. W. Fesik, *Structure* **1996**, *4*, 1245-1249.
- [148] J. Alemán, A. Parra, H. Jiang, K. A. Jørgensen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6890-6899.
- [149] R. Ian Storer, C. Aciro, L. H. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2330-2346.
- [150] S. Otto, Dissertation, TU Darmstadt **2018**.
- [151] M. Mohamed, T. P. Gonçalves, R. J. Whitby, H. F. Sneddon, D. C. Harrowven, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13698-13705.
- [152] J. Lijian, X. Haiqing, Z. Zhenglin, CN1477096 A 2004-02-25, **2004**.
- [153] R. Pfeifer, Master Thesis, TU Darmstadt **2021**.
- [154] R. Pfeifer, Dissertation in Vorbereitung, TU Darmstadt.
- [155] A. Dhakal, C. McKay, J. J. Tanner, J. Cheng, *Brief. Bioinform.* **2022**, *23*, bbab476.
- [156] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [157] Y. Koseki, H. Yamada, T. Usuki, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 580-586.
- [158] R. H. Mazur, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1098-1102.
- [159] A. Rostami, A. Colin, X. Y. Li, M. G. Chudzinski, A. J. Lough, M. S. Taylor, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3983-3992.
- [160] W. Li, T. Tian, W. Zhu, J. Cui, Y. Ju, G. Li, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3057-3068.

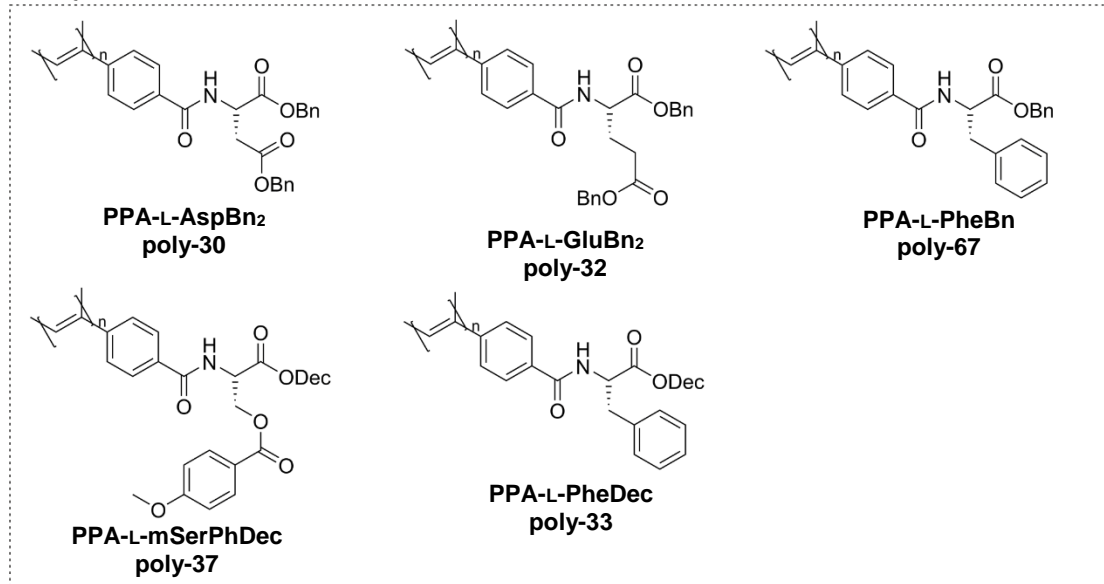
- 
- 
- [161] P. Lesot, P. Berdagué, A. Meddour, A. Kreiter, M. Noll, M. Reggelin, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 144-153.
- [162] X. Wang, Y. Gao, H. Zhao, X.-Q. Liu, Z. Wang, A. Qin, Q. Hu, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6216-6224.
- [163] A. S. Mayhoub, A. Talukdar, M. Cushman, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3507-3510.
- [164] N. Miyaura, A. Suzuki, *Org. Synth.* **2003**, *68*, 130-130.
- [165] A. C. Pauly, P. Theato, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 211-224.
- [166] A. K. Flatt, Y. Yao, F. Maya, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1752-1755.
- [167] J.-L. Chaumette, M. J. Laifersweiler, J. R. Parquette, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9399-9405.
- [168] C. Zhang, H. Wang, T. Yang, R. Ma, L. Liu, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi, Y. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 809-821.



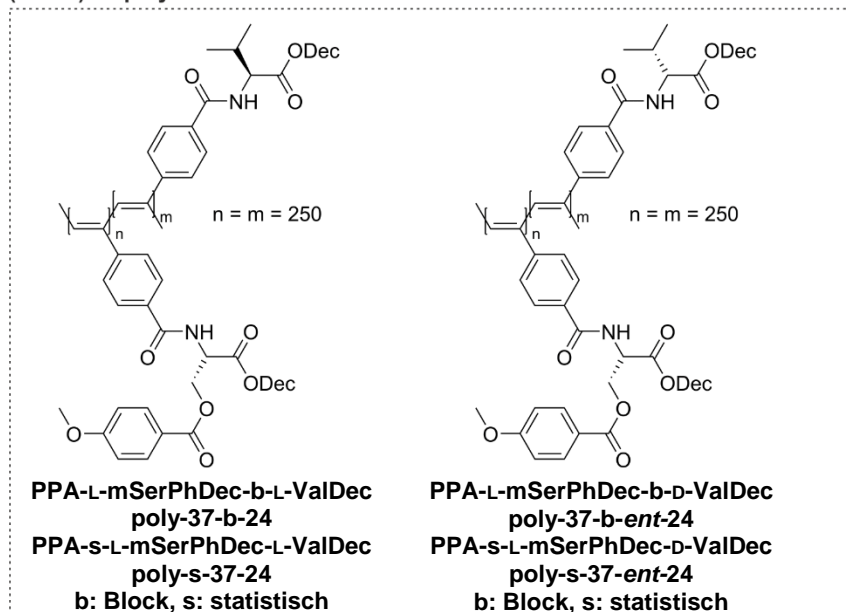
## II Anhang

### II.1 Übersicht über alle Polymere

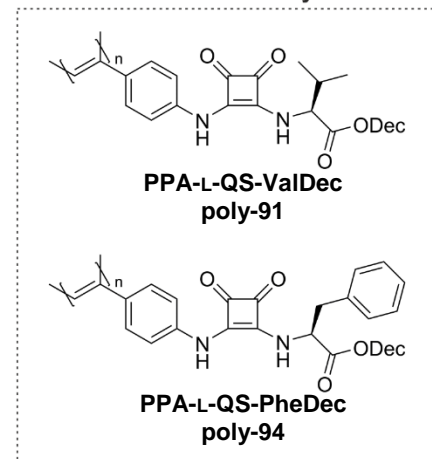
#### Mischphasen



#### (Block)-Copolymere



#### Quadratsäure-basierte Polymere



#### deuterierte Alignmentmedien

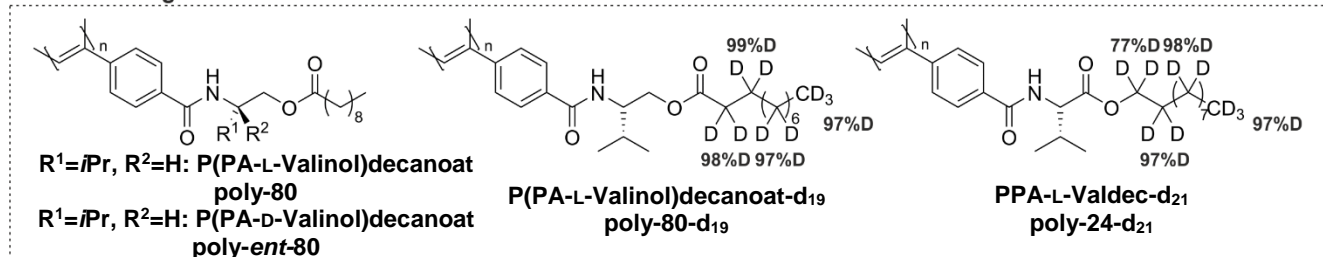
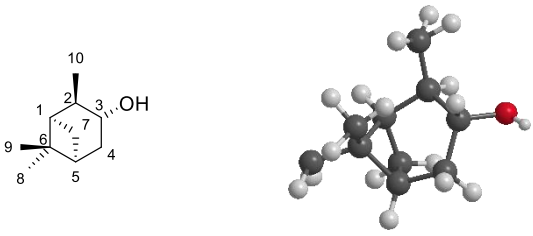
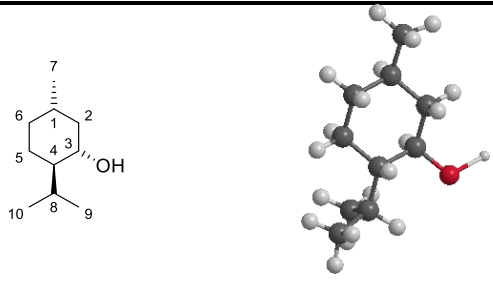


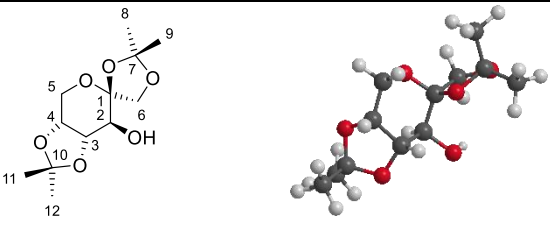
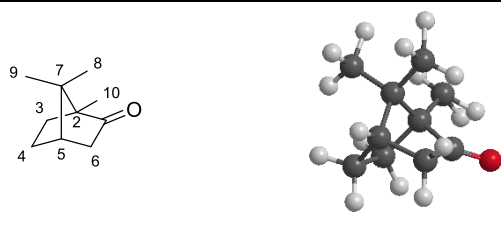
Abbildung II.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Polymere.

## II.2 Strukturkoordinaten und isotrope Daten der untersuchten Analyten

Tabelle II.1: Strukturkoordinaten, chemische Verschiebung  $\delta$  und J-Kopplungen von IPC 2 und Menthol 1.

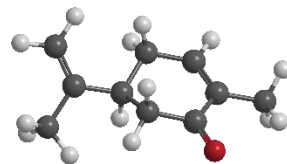
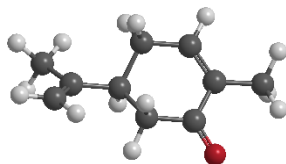
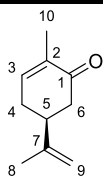
IPC 2				Menthol 1			
							
C10	0.122000	-0.178000	0.118000	O	-0.44517	2.32973	-0.41917
Hza	0.413000	-0.194000	-0.937000	H	0.06525	3.08488	-0.10704
Hzb	1.040000	-0.194000	0.712000	C3	0.11428	1.13772	0.16363
Hzc	-0.427000	-1.102000	0.322000	H3	0.00099	1.19419	1.25596
C2	-0.750000	1.046000	0.423000	C4	-0.68043	-0.06798	-0.36086
C3	-1.326000	1.008000	1.865000	H4	-0.54191	-0.06858	-1.45189
H2	-1.624000	0.986000	-0.23600	C5	-0.05319	-1.36590	0.18764
C4	-1.384000	2.392000	2.584000	H5E	-0.58716	-2.23241	-0.21184
H3	-0.701000	0.336000	2.464000	H5A	-0.17372	-1.40310	1.27684
O	-2.628000	0.404000	1.761000	C6	1.43915	-1.48145	-0.14786
C5	-0.628000	3.500000	1.839000	H6E	1.84716	-2.40439	0.27926
H4s	-1.004000	2.290000	3.607000	H6A	1.56608	-1.55734	-1.23625
H4a	-2.436000	2.687000	2.669000	C1	2.23719	-0.27281	0.36394
C7	-1.123000	3.513000	0.369000	H1	2.15579	-0.26072	1.46032
H5	-0.642000	4.439000	2.403000	C2	1.60548	1.02268	-0.17012
C1	-0.073000	2.395000	0.114000	H2E	2.13596	1.89282	0.23729
H7s	-0.913000	4.444000	-0.156000	H2A	1.71852	1.06264	-1.26138
H7a	-2.170000	3.246000	0.200000	C8	-2.20943	0.05435	-0.11492
H1	0.421000	2.366000	-0.864000	H8	-2.49097	1.04592	-0.48173
H	-2.955000	0.204000	2.647000	C9	-2.61536	-0.01855	1.36570
C6	0.761000	3.004000	1.306000	H9C	-2.41837	-1.00659	1.79256
C9	1.631000	2.121000	2.205000	H9A	-2.08878	0.72176	1.97410
C8	1.638000	4.171000	0.825000	H9B	-3.68701	0.17491	1.47216
H8a	2.501000	3.797000	0.265000	C10	-2.99881	-0.97369	-0.94070
H8b	2.024000	4.739000	1.678000	H10B	-2.81106	-1.99887	-0.60641
H8c	1.110000	4.874000	0.178000	H10C	-2.73918	-0.91422	-2.00227
H9a	2.017000	2.709000	3.046000	H10A	-4.07448	-0.79397	-0.85085
H9b	2.499000	1.741000	1.656000	C7	3.72286	-0.36722	0.00238
H9c	1.112000	1.262000	2.627000	H7A	3.85986	-0.38379	-1.08422
				H7B	4.17015	-1.27944	0.40883
				H7C	4.28377	0.48560	0.39685
	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]		$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
C1/H1	47.8	1.79	137.9	C1/H1	31.7	1.39	122.5
C2/H2	47.7	1.93	126.9	C2/H2a	45.2	0.95	124.2
C3/H3	71.6	4.06	141.1	C2/H2e	45.2	1.94	127.5
C4/H4s	39.0	2.50	126.2	C3/H3	71.6	3.38	138.4
C4/H4a	39.0	1.71	127.3	C4/H4	50.2	1.09	122.7
C5/H5	41.8	1.93	140.8	C5/H5a	23.3	0.95	124.5
C7/H7s	34.4	2.37	134.8	C5/H5e	23.3	1.58	128.3
C7/H7a	34.4	1.04	137.4	C6/H6e	34.6	1.64	126.3
C8/H8	27.7	1.21	124.6	C6/H6a	34.6	0.83	127.3
C9/H9	23.7	0.91	123.6	C7/H7	22.3	0.89	124.6
C10/H10	20.7	1.13	124.6	C8/H8	25.9	2.15	124.4
				C10/H10	21.1	0.91	124.8
				C9/H9	16.2	0.79	124.8

**Tabelle II.2:** Strukturkoordinaten, chemische Verschiebung  $\delta$  und J-Kopplungen von Fructoseacetonid **69** und Campher **70**.

Fructoseacetonid 69				Campher 70			
							
C6	-2.03321	-0.63709	1.53776	C10	-0.52866	-1.90073	-1.09944
C10	3.32760	-0.05023	-0.02950	C1	-1.44343	0.05890	0.28716
C11	4.40864	0.42732	-0.99603	C2	-0.29468	-0.50687	-0.54887
C12	3.89867	-0.77349	1.17948	C5	0.59197	1.26863	0.59837
C1	-1.02249	-0.06342	0.52188	C4	0.57537	1.78694	-0.85830
C2	0.18996	-0.95677	0.22967	C7	0.91836	-0.25163	0.42179
C3	1.12309	-0.30451	-0.79826	C9	2.29397	-0.51868	-0.20734
C4	1.42172	1.16239	-0.47566	C8	0.84161	-1.06824	1.72474
C5	0.25868	1.92721	0.13593	C3	-0.07709	0.60433	-1.63507
C8	-3.71902	1.46460	-0.00218	C6	-0.87547	1.24458	1.07221
C9	-3.91366	-0.59136	-1.48521	H6T	-1.43146	2.15822	0.84599
C7	-3.18463	0.07068	-0.33186	H10B	-0.67910	-2.62924	-0.29850
H	0.51970	-2.80456	-0.28567	H10C	0.32024	-2.22774	-1.70582
H8A	-4.77847	1.40123	0.25571	H10A	-1.42094	-1.92021	-1.73063
H8C	-3.17684	1.90108	0.83793	O	-2.58874	-0.33859	0.31677
H9B	-3.83813	0.02516	-2.38302	H5	1.26717	1.80964	1.26362
H9A	-4.96936	-0.71397	-1.23527	H4C	1.58174	1.99889	-1.22284
H9C	-3.47462	-1.56991	-1.68141	H4T	0.00023	2.71137	-0.94686
H11A	3.96803	0.97749	-1.82959	H9C	2.44341	-1.59077	-0.36350
H11B	5.11573	1.07825	-0.47721	H9A	2.44372	-0.02209	-1.16610
H11C	4.95144	-0.42982	-1.40003	H9B	3.08276	-0.17490	0.46943
H12C	4.56467	-0.10859	1.73368	H8B	1.03302	-2.12567	1.52197
H12B	4.46901	-1.64657	0.85652	H8A	-0.12406	-1.00732	2.23021
H6B	-2.14719	0.06465	2.36887	H8C	1.60628	-0.72741	2.42951
H12A	3.09493	-1.09795	1.84164	H3T	-1.01769	0.87919	-2.11829
H6A	-1.73782	-1.61605	1.91237	H3C	0.57862	0.21577	-2.41702
H2	0.72952	-1.04869	1.17831	H6C	-0.98570	1.05764	2.14325
H3	0.70955	-0.43917	-1.79899				
H4	1.74077	1.69347	-1.38131				
H5A	-0.37954	2.29037	-0.67537				
H5B	0.62865	2.78398	0.69918				
H8B	-3.60880	2.12310	-0.86666				
O6	-3.24546	-0.78879	0.80488				
O1	-1.77736	0.12785	-0.65415				
O2	-0.25429	-2.23493	-0.20637				
O3	2.41666	-0.92067	-0.75231				
O4	2.52360	1.04092	0.42999				
O5	-0.52733	1.16119	1.05473				
	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]		$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
C11/H11	47.8	1.35	126.4	C3/H3c	30.1	1.66	134.1
C9/H9	47.7	1.50	126.9	C3/H3t	30.1	1.39	133.4
C8/H8	71.6	1.43	126.9	C4/H4c	27.2	1.93	131.4
C12/H12	39.0	1.52	126.9	C4/H4t	27.2	1.31	133.6
C5/H5a	39.0	4.10	143.8	C5/H5	43.2	2.07	142.7
C5/H5b	41.8	3.99	149.0	C6/H6c	43.6	2.32	130.0
C2/H2	38.2	3.65	147.6	C6/H6t	43.6	1.82	133.1
C6/H6a	34.4	4.17	149.6	C8/H8	19.9	0.81	124.9
C6/H6b	34.4	3.99	150.6	C9/H9	19.3	0.94	125.1
C4/H4	27.7	4.20	148.1	C10/H10	9.3	0.89	126.0
C3/H3	23.7	4.13	152.1				

**Tabelle II.3:** Strukturkoordinaten, chemische Verschiebung  $\delta$  und J-Kopplungen von Carvon **71**.

**Carvon 71**

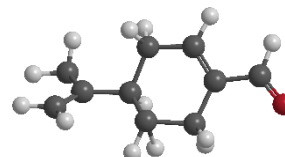
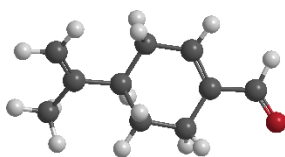
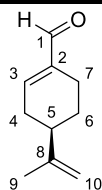


C10	3.45624	-0.69363	0.08217	C10	3.49182	-0.44242	0.27393
C3	1.11085	-1.47538	-0.35030	C3	1.21922	-1.50345	0.16166
C2	1.97312	-0.48416	-0.05873	C2	1.99949	-0.40897	0.08617
C5	-0.89437	-0.05325	0.25358	C5	-0.89450	-0.14099	0.28934
C6	-0.01846	1.13621	-0.15570	C6	-0.11496	0.92816	-0.50526
C7	-2.38806	0.15097	0.05435	C7	-2.39508	-0.04196	0.06256
C8	-3.27661	-0.88060	0.70835	C8	-3.06155	1.17474	0.66033
C9	-2.90687	1.17100	-0.63502	C9	-3.10623	-0.96072	-0.59750
C1	1.45780	0.89797	0.10880	C1	1.37898	0.90192	-0.22496
C4	-0.37798	-1.32011	-0.46185	C4	-0.27355	-1.51260	0.00088
H4B	-0.85719	-2.21789	-0.06195	H4B	-0.70660	-2.27603	0.65426
H3	1.50505	-2.47514	-0.52048	H3	1.69103	-2.46663	0.34385
H10B	4.00951	-0.07307	-0.62837	H10B	4.00749	-0.07518	-0.61798
H9T	-3.98067	1.27748	-0.74797	H9T	-4.17703	-0.84545	-0.72867
H9C	-2.29634	1.93258	-1.10483	H9C	-2.66388	-1.85139	-1.02635
H5	-0.74064	-0.21875	1.32990	H5	-0.72493	0.06984	1.35513
H6A	-0.11530	1.31957	-1.23474	H6A	-0.24587	0.74338	-1.58049
H6B	-0.31018	2.05534	0.35538	H6B	-0.46989	1.94030	-0.30808
H8B	-4.33157	-0.63374	0.57824	H8B	-4.13982	1.15797	0.49344
H8C	-3.06899	-0.94774	1.78215	H8C	-2.66998	2.10349	0.23345
H8A	-3.11193	-1.87981	0.29222	H8A	-2.88144	1.22397	1.74006
H4A	-0.65684	-1.28105	-1.52517	H4A	-0.50536	-1.83005	-1.02554
H10A	3.79780	-0.40579	1.08043	H10A	3.79622	0.20640	1.09992
H10C	3.71936	-1.73928	-0.08701	H10C	3.83492	-1.45706	0.48369
O	2.20299	1.82415	0.40228	O	2.04917	1.92427	-0.29496

	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
C3/H3	144.7	6.74	155.7
C4/H4b	31.3	2.42	130.6
C4/H4a	31.3	2.27	126.1
C5/H5	42.6	2.67	125.4
C6/H6b	43.2	2.56	133.9
C6/H6a	43.2	2.33	123.6
C8/H8	20.6	1.73	125.9
C9/H9c	110.5	4.79	156.1
C9/H9t	110.5	4.74	154.6
C10/H10	15.8	1.77	127.6

Tabelle II.4: Strukturkoordinaten, chemische Verschiebung  $\delta$  und J-Kopplungen von Perillaaldehyd 72.

### Perillaaldehyd 72

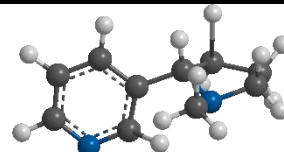
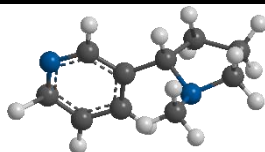
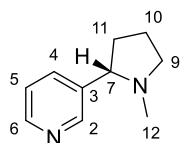


C1	3.28516	0.28865	-0.14506	C1	-3.26905	0.43811	-0.06121
C3	1.11535	1.33475	-0.23164	C3	-1.03333	1.25773	-0.43400
C2	1.82421	0.20657	-0.03849	C2	-1.81657	0.22953	-0.05947
C5	-1.03714	0.01826	-0.27222	C5	1.03888	-0.02598	0.28361
C6	-0.29735	-0.95355	0.67731	C6	0.21026	-1.26689	-0.08132
C8	-2.54098	0.00286	-0.04508	C8	2.53750	-0.14982	0.05613
C9	-3.26396	-1.17902	-0.64561	C9	3.38570	0.92217	0.69837
C10	-3.20504	0.94497	0.63112	C10	3.09295	-1.13477	-0.65581
C7	1.17349	-1.11783	0.27260	C7	-1.25252	-1.10670	0.35235
C4	-0.38046	1.40500	-0.18076	C4	0.46341	1.20906	-0.45332
H4A	-0.74461	2.05797	-0.98140	H4A	0.85223	2.13829	-0.02437
H3	1.64933	2.26164	-0.43226	H3	-1.50187	2.18909	-0.74656
O1	4.04879	-0.65229	-0.00776	O1	-4.09410	-0.39746	0.26757
H1	3.67962	1.29983	-0.37114	H1	-3.59446	1.44542	-0.39103
H10T	-4.27762	0.87291	0.77821	H10T	4.16784	-1.18414	-0.79602
H10C	-2.72060	1.81334	1.06072	H10C	2.50936	-1.92109	-1.11907
H5	-0.87005	-0.34964	-1.29457	H5	0.89745	0.15486	1.35929
H6B	-0.36057	-0.55693	1.69718	H6B	0.24775	-1.42738	-1.16493
H6A	-0.78433	-1.93131	0.68764	H6A	0.63706	-2.15718	0.38743
H9B	-4.32786	-1.16459	-0.40269	H9B	4.44878	0.74361	0.52756
H9C	-2.84741	-2.12785	-0.29226	H9C	3.21230	0.95787	1.77989
H9A	-3.16047	-1.17817	-1.73673	H9A	3.14485	1.91668	0.30845
H7A	1.25658	-1.77196	-0.60435	H7A	-1.34240	-1.21540	1.44054
H7B	1.73696	-1.61845	1.06559	H7B	-1.86957	-1.90311	-0.07347
H4B	-0.65896	1.90759	0.75504	H4B	0.80003	1.20751	-1.50019
	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]				
C9/H9	20.8	1.76	125.8				
C4/H4a	21.7	2.44	130.2				
C4/H4b	21.7	2.11	127.5				
C6/H6a	26.5	1.89	130.3				
C6/H6b	26.5	1.43	126.8				
C7/H7a	31.9	2.47	129.1				
C7/H7b	31.9	2.24	129.7				
C5/H5	40.8	2.23	126.7				
C10/H10t	109.6	4.77	155.6				
C10/H10c	109.6	4.72	154.3				
C3/H3	150.7	6.81	155.7				
C1/H1	194.0	9.43	171.8				



**Tabelle II.5:** Strukturkoordinaten, chemische Verschiebung  $\delta$  und J-Kopplungen von Nicotin **73**.

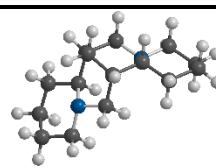
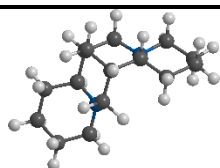
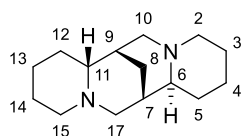
**Nicotin 73**



N1	-3.45400	0.04300	-0.52200	N1	-2.20300	-1.82400	-1.43900
C2	-2.28200	0.54100	-0.10600	C2	-1.09000	-1.23800	-0.98600
C3	-1.04200	-0.05900	-0.33700	C3	-1.06500	-0.01000	-0.31300
C4	-1.04000	-1.26700	-1.03900	C4	-2.28900	0.62400	-0.10400
C5	-2.24700	-1.80200	-1.47400	C5	-3.45900	0.03100	-0.57200
C6	-3.42600	-1.11100	-1.19400	C6	-3.36600	-1.19000	-1.23200
C7	0.23800	0.59800	0.13300	C7	0.23900	0.61400	0.13600
N8	1.16100	-0.33800	0.79100	N8	1.14500	-0.33500	0.79700
C9	2.44600	0.36500	0.83400	C9	2.44700	0.33500	0.81900
C10	2.56400	1.01600	-0.55100	C10	2.56900	0.96000	-0.57700
C11	1.09400	1.20100	-1.01300	C11	1.10000	1.18600	-1.02200
C12	0.71200	-0.80500	2.09400	C12	0.69700	-0.77600	2.11000
H2	-2.33100	1.47700	0.44800	H2	-0.16000	-1.77200	-1.15700
H4	-0.10400	-1.77800	-1.23100	H4	-2.32600	1.57300	0.42300
H5	-2.28100	-2.74000	-2.01800	H5	-4.42400	0.50000	-0.42500
H6	-4.38500	-1.50200	-1.52200	H6	-4.25700	-1.68300	-1.61100
H7	-0.03600	1.40900	0.83200	H7	-0.00800	1.44200	0.82900
H9A	3.25700	-0.33200	1.06100	H9A	3.24200	-0.38000	1.04900
H9B	2.44200	1.14000	1.62300	H9B	2.47100	1.12200	1.59500
H10A	3.09900	0.35800	-1.23900	H10A	3.07300	0.27400	-1.26100
H10B	3.11200	1.95900	-0.50600	H10B	3.14700	1.88500	-0.55500
H11A	0.90900	0.66700	-1.94500	H11A	0.88700	0.65200	-1.95000
H11B	0.83100	2.24800	-1.17800	H11B	0.86600	2.23900	-1.19200
H12A	-0.23700	-1.33600	1.99900	H12A	-0.26500	-1.28600	2.02900
H12B	0.57700	0.02400	2.81200	H12B	1.42000	-1.48200	2.52700
H12C	1.44800	-1.49900	2.50900	H12C	0.58700	0.06400	2.81900
	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]				
C2/H2	149.7	8.53	176.3				
C4/H4	134.9	7.69	160.5				
C5/H5	123.7	7.25	162.6				
C6/H6	148.7	8.49	178.2				
C7/H7	69	3.08	131.7				
C9/H9a	57.1	3.24	142.1				
C9/H9b	57.1	2.30	129.9				
C10/H10a	22.7	1.96	130.5				
C10/H10b	22.7	1.82	130.4				
C11/H11a	35.3	2.20	131.9				
C11/H11b	35.3	1.73	131				
C12/H12	40.5	2.16	132.9				

Tabelle II.6: Strukturkoordinaten, chemische Verschiebung  $\delta$  und J-Kopplungen von Spartein 74.

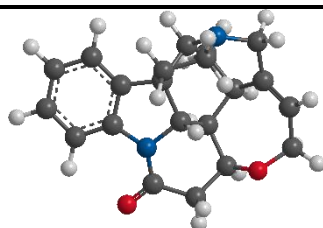
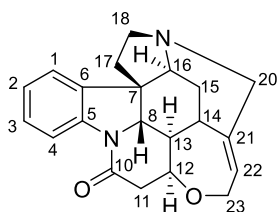
### Spartein 74



N1	1.55236	0.57288	-0.53610	N1	1.54000	0.72434	-0.26664
N16	-1.16953	-0.68405	-0.25868	N16	-1.69629	-0.82124	0.24343
C2	2.83914	0.75143	-1.20713	C2	2.73696	1.27833	-0.90441
H2A	3.44581	1.52641	-0.69233	H2A	3.34094	1.84608	-0.16748
H2E	2.64573	1.12432	-2.21783	H2E	2.41173	1.99660	-1.66353
C3	3.63741	-0.55028	-1.27137	C3	3.61305	0.19957	-1.53758
H3A	3.10309	-1.26567	-1.90647	H3A	3.06595	-0.27438	-2.36071
H3E	4.60705	-0.35862	-1.74254	H3E	4.50485	0.66643	-1.96793
C4	3.82026	-1.14002	0.12992	C4	3.99629	-0.85510	-0.49573
H4A	4.47501	-0.48391	0.71796	H4A	4.64621	-0.39788	0.26165
H4E	4.31551	-2.11499	0.07894	H4E	4.56951	-1.66655	-0.95508
C5	2.46276	-1.26467	0.82940	C5	2.73398	-1.40547	0.17516
H5A	1.85845	-2.01669	0.31194	H5A	2.16237	-1.98129	-0.56018
H5E	2.59357	-1.60466	1.86264	H5E	2.99750	-2.09281	0.98625
C6	1.70707	0.07175	0.83832	C6	1.85222	-0.28963	0.75453
H6	2.33004	0.78976	1.41797	H6	2.42645	0.18502	1.57846
C7	0.35908	0.00324	1.59626	C7	0.54507	-0.83026	1.38181
H7	0.59990	-0.28612	2.62570	H7	0.83695	-1.57139	2.13215
C8	-0.29200	1.38986	1.58395	C8	-0.19553	0.33007	2.05536
H8A	0.38480	2.14107	2.00587	H8A	0.45820	0.82685	2.78068
H8E	-1.20010	1.39699	2.19377	H8E	-1.07908	-0.02356	2.58957
C9	-0.59157	1.71638	0.11578	C9	-0.58055	1.30139	0.93457
H9	-1.04866	2.70913	0.03771	H9	-1.08069	2.17817	1.35890
C10	0.74431	1.78786	-0.63907	C10	0.70235	1.80556	0.25880
H10A	1.30192	2.66332	-0.24523	H10A	1.26629	2.41524	0.99271
H10E	0.56661	1.98269	-1.70246	H10E	0.44941	2.46948	-0.57521
C11	-1.59824	0.70728	-0.48056	C11	-1.55794	0.61406	-0.06722
H11	-1.59944	0.84860	-1.57210	H11	-1.14193	0.72461	-1.08727
C12	-3.04418	0.97925	0.00146	C12	-2.94129	1.27948	-0.04849
H12A	-3.09375	0.92800	1.09505	H12A	-3.33231	1.24239	0.97601
H12E	-3.33116	1.99879	-0.28040	H12E	-2.82697	2.33696	-0.31102
C13	-4.03136	-0.03464	-0.59459	C13	-3.92337	0.59341	-1.00315
H13A	-4.09610	0.11867	-1.68040	H13A	-3.59514	0.75542	-2.03803
H13E	-5.03723	0.13208	-0.19570	H13E	-4.91919	1.03974	-0.91586
C14	-3.56508	-1.46986	-0.31779	C14	-3.97637	-0.91122	-0.71936
H14A	-3.62631	-1.67758	0.75733	H14A	-4.44526	-1.08753	0.25543
H14E	-4.21754	-2.19416	-0.81791	H14E	-4.58443	-1.42727	-1.46960
C15	-2.11774	-1.65176	-0.80718	C15	-2.56893	-1.50714	-0.70930
H15A	-2.10639	-1.55089	-1.90178	H15A	-2.14503	-1.46160	-1.73336
H15E	-1.75344	-2.65815	-0.57863	H15E	-2.60921	-2.56520	-0.43198
C17	-0.67571	-1.01142	1.07692	C17	-0.39839	-1.50081	0.34185
H17A	-1.47911	-1.06100	1.83708	H17A	-0.59880	-2.53611	0.63226
H17E	-0.24303	-2.01554	1.02942	H17E	0.09037	-1.53243	-0.64544
	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]		$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
C6/H6	66.7	1.70	127.0	C17H17a	53.7	2.33	131.6
C11/H11	64.6	1.94	130.4	C9/H9	36.2	1.44	129.8
C10/H10e	62.1	2.51	136.2	C12/H12a	34.8	1.49	126.3
C10/H10a	62.1	1.97	127.5	C12/H12e	34.8	1.29	127.1
C2/H2e	56.4	2.67	136.3	C7/H7	33.2	1.81	130.8
C2/H2a	56.4	1.94	126.1	C5/H5a	29.5	1.35	124.3
C15/H15e	55.6	2.77	135.6	C5/H5e	29.5	1.21	126.0
C15/H15a	55.6	1.97	127.3	C8/H8e	27.8	2.04	132.5
C17H17e	53.7	2.66	135.5	C8/H8a	27.8	1.03	127.9

Tabelle II.7: Strukturkoordinaten, chemische Verschiebung  $\delta$  und J-Kopplungen von Strychnin 75.

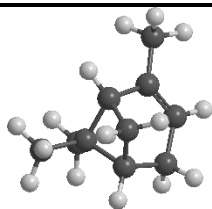
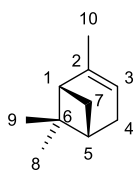
### Strychnin 75



					$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
O10	5.24535	-0.16764	12.02610				
O12	9.84945	-0.09038	11.00691	C3/H3	128.7	7.26	158.5
N9	8.21721	1.00388	9.83647	C22/H22	127.9	5.93	158.6
N19	4.46544	3.45104	8.80522	C2/H2	124.3	7.1	159.7
C16	5.83969	3.83107	9.24810	C1/H1	122.3	7.17	158.3
C15	5.87453	4.15619	10.73731	C4/H4	116.3	8.09	168.3
C14	5.42106	2.91543	11.52050	C12/H12	77.6	4.29	148.9
C13	6.53840	1.86901	11.35076	C23/H23a	64.6	4.16	145.3
C8	6.81610	1.49587	9.88640	C23/H23b	64.6	4.07	137.0
C5	9.01682	1.92899	9.12932	C16/H16	60.3	3.99	146.5
C4	10.39678	1.92220	8.95024	C8/H8	60.0	3.87	144.8
C3	10.96478	2.97184	8.23133	C20/H20a	52.7	3.74	138.3
C2	10.18319	3.99416	7.70328	C20/H20b	52.7	2.77	138.1
C1	8.79990	3.97599	7.87673	C18/H18a	50.4	3.25	146.7
C6	8.21681	2.94023	8.58915	C18/H18b	50.4	2.89	130.8
C7	6.75606	2.64565	8.83077	C13/H13	46.2	1.28	124.8
C17	6.02491	2.18670	7.54650	C17/H17a	42.7	1.91	133.0
C18	4.55603	2.25827	7.94408	C17/H17b	42.7	1.91	133.0
C20	3.49446	3.31258	9.90002	C11/H11a	42.5	3.13	135.2
C21	4.04679	2.47482	11.02810	C11/H11b	42.5	2.67	125.6
C22	3.44021	1.38601	11.49715	C14/H14	31.6	3.16	131.0
C23	4.06829	0.47995	12.52089	C15/H15a	26.7	2.37	130.9
C12	6.45959	0.56790	12.16788	C15/H15b	26.7	1.48	129.7
C11	7.57836	-0.40589	11.72626				
C10	8.67206	0.17719	10.84130				
H16	6.15768	4.71148	8.68006				
H15a	5.23795	5.01748	10.94837				
H15b	6.88858	4.43925	11.02690				
H14	5.34927	3.15906	12.58713				
H13	7.44503	2.36761	11.71459				
H8	6.14052	0.69012	9.59391				
H4	10.99900	1.13278	9.36991				
H3	12.03776	2.98723	8.08535				
H2	10.64736	4.80142	7.15129				
H1	8.19146	4.76621	7.45291				
H17a	6.23626	2.90836	6.75383				
H17b	6.33904	1.20303	7.19678				
H18a	3.88883	2.34478	7.08296				
H18b	4.26750	1.34959	8.49084				
H20b	2.58055	2.87231	9.49983				
H20a	3.22348	4.30980	10.26058				
H22	2.47714	1.09106	11.09215				
H23b	4.31322	1.03036	13.44000				
H23a	3.38395	-0.32319	12.79477				
H12	6.58494	0.82137	13.22871				
H11a	8.07523	-0.86255	12.57867				
H11b	7.09105	-1.20963	11.16770				

**Tabelle II.8:** Strukturkoordinaten, chemische Verschiebung  $\delta$  und J-Kopplungen von  $\alpha$ -Pinen **76**.

**$\alpha$ -Pinen 76**



C1	-0.63315	0.55629	0.52559
C2	0.79058	0.93297	0.90945
C3	1.70033	-0.04850	0.87877
C4	1.29676	-1.43730	0.43023
C5	-0.21155	-1.48551	0.12291
C6	-0.63969	-0.29187	-0.80979
C7	-0.97414	-0.76981	1.27410
C8	-2.05857	-0.47441	-1.36992
C9	0.27695	0.11503	-1.96381
C10	1.08278	2.35221	1.30179
H1	-1.32699	1.39776	0.59677
H3	2.73675	0.13238	1.15227
H4A	1.53837	-2.17441	1.20758
H4S	1.87919	-1.73458	-0.45223
H5	-0.53277	-2.48976	-0.16904
H7A	-0.57035	-0.87512	2.28295
H7S	-2.03872	-0.99810	1.28531
H8A	-2.06053	-1.24251	-2.15079
H8B	-2.41013	0.45799	-1.82402
H8C	-2.78869	-0.77007	-0.61520
H9A	0.29145	-0.67041	-2.72761
H9B	1.30374	0.30050	-1.64958
H9C	-0.09626	1.02717	-2.44236
H10A	0.46602	2.66067	2.15448
H10B	0.84569	3.04057	0.48151
H10C	2.13294	2.48882	1.57062

	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
C9/H9	20.9	0.84	123.9
C10/H10	23.1	1.65	125.4
C8/H8	26.5	1.27	124.4
C4/H4s	31.4	2.18	126.2
C4/H4a	31.4	2.22	127.0
C7/H7s	31.6	2.33	135.5
C7/H7a	31.6	1.16	140.3
C5/H5	40.92	2.07	142.2
C1/H1	47.2	1.93	143.6
C3/H3	116.2	5.18	157.1

## II.3 Experimentell bestimmte skalare und totale Kopplungen

**Tabelle II.9:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-IPC in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M2**) von **poly-37** und **poly-30** (280 K und 300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-37</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-30</b> ) [Hz]
C1/H1	138.9	128.6	180.3
C2/H2	126.4	126.4	94.9
C3/H3	141.8	153.5	127.8
C4/H4s	126.8	123.7	144.8
C4/H4a	127.0	137.1	98.5
C5/H5	141.9	153.5	114.5
C7/H7s	135.7	-	172.0
C7/H7a	137.4	130.9	113.8
C8/H8	124.8	130.8	119.1
C9/H9	123.0	119.7	126.9
C10/H10	124.7	115.9	133.0

**Tabelle II.10:** Skalare und totale Kopplungen für (+)-IPC in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M2**) von **poly-37** und **poly-30** (280 K und 300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-37</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-30</b> ) [Hz]
C1/H1	138.7	148.5	118.6
C2/H2	126.6	128.2	120.6
C3/H3	142.0	141.0	150.1
C4/H4s	126.9	135.4	101.2
C4/H4a	127.1	134.0	150.0
C5/H5	141.9	155.1	140.2
C7/H7s	135.5	-	140.9
C7/H7a	137.0	127.7	148.8
C8/H8	124.6	133.6	123.8
C9/H9	123.5	123.1	120.0
C10/H10	124.7	119.1	116.3

**Tabelle II.11:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-IPC in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M3**) von **poly-33** und **poly-30** (300 K und 310 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-33</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-30</b> ) [Hz]
C1/H1	139.1	159.9	183.5
C2/H2	125.8	143.9	97.2
C3/H3	142.2	156.1	137.8
C4/H4s	127.8	175.0	156.7
C4/H4a	127.5	112.7	-
C5/H5	141.5	123.0	108.4
C7/H7s	136.0	-	179.9
C7/H7a	137.7	121.3	103.4
C8/H8	124.6	131.5	118.9
C9/H9	123.6	116.6	121.9
C10/H10	124.5	127.1	133.7

**Tabelle II.12:** Skalare und totale Kopplungen für (+)-IPC in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M3**) von **poly-33** und **poly-30** (300 K und 315 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-33</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-30</b> ) [Hz]
C1/H1	141.1	130.8	108.2
C2/H2	125.9	154.0	130.8
C3/H3	142.6	164.6	161.9
C4/H4s	127.3	159.9	100.5
C4/H4a	127.3	130.1	157.3
C5/H5	140.9	131.8	137.7
C7/H7s	136.2	113.7	141.5
C7/H7a	137.9	133.6	149.2
C8/H8	124.7	134.4	125.6
C9/H9	123.5	114.6	116.7
C10/H10	123.7	123.2	114.1

**Tabelle II.13:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-67** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	150.3	138.1
C2/H2	142.7	137.2
C3/H3	134.2	151.8
C4/H4s	155.6	131.5
C4/H4a	111.7	138.3
C5/H5	150.0	139.9
C7/H7s	-	120.6
C7/H7a	131.4	138.0
C8/H8	130.4	129.7
C9/H9	123.8	120.1
C10/H10	128.7	121.9

**Tabelle II.14:** Totale Kopplungen für (-)-IPC in einer mLLC (**M7**) von **poly-37** und **poly-67** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-37</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-67</b> ) [Hz]
C1/H1	125.9	154.2
C2/H2	128.9	150.8
C3/H3	151.0	133
C4/H4s	123.0	161.6
C4/H4a	139.7	106.4
C5/H5	155.0	154.8
C7/H7s	119.5	-
C7/H7a	131.9	135.8
C8/H8	131.6	131.4
C9/H9	119.3	125.9
C10/H10	114.5	125.5

**Tabelle II.15:** Totale Kopplungen für (+)-IPC in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M7**) von **poly-37** und **poly-67** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-37</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-67</b> ) [Hz]
C1/H1	149.3	142.3
C2/H2	132.3	136.7
C3/H3	140.1	148.5
C4/H4s	136.6	133.5
C4/H4a	136.1	143.4
C5/H5	155.7	144.3
C7/H7s	-	-
C7/H7a	127.2	140.3
C8/H8	135.7	132.2
C9/H9	123.1	121.4
C10/H10	116.7	121.6

**Tabelle II.16:** Totale Kopplungen für (-)-IPC in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M8**) von **poly-33** und **poly-67** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-33</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-67</b> ) [Hz]
C1/H1	155.0	151.7
C2/H2	144.4	153.6
C3/H3	154.5	118.0
C4/H4s	169.6	163.0
C4/H4a	115.5	108.7
C5/H5	127.4	146.1
C7/H7s	-	-
C7/H7a	124.2	138.6
C8/H8	132.2	129.3
C9/H9	117.7	124.1
C10/H10	128.4	127.4

**Tabelle II.17:** Totale Kopplungen für (+)-IPC in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M8**) von **poly-33** und **poly-67** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-33</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-67</b> ) [Hz]
C1/H1	132.3	142.8
C2/H2	151.1	141.7
C3/H3	161.6	153.1
C4/H4s	158.7	134.1
C4/H4a	128.6	148.4
C5/H5	134.3	140.5
C7/H7s	-	-
C7/H7a	134.6	141.3
C8/H8	133.1	134.9
C9/H9	114.7	122.1
C10/H10	122.9	121.1

**Tabelle II.18:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-Menthhol in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M3**) von **poly-33** und **poly-30** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-33</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-30</b> ) [Hz]
C1/H1	122.5	118.7	-
C2/H2a	124.2	123.9	127.1
C2/H2e	127.5	131.2	-
C3/H3	138.4	180.9	139.7
C4/H4	122.7	144.8	123.5
C5/H5a	124.5	128.3	-
C5/H5e	128.3	132.5	124.4
C6/H6e	126.3	136.8	140.7
C6/H6a	127.3	-	128.2
C7/H7	124.6	138.5	-
C8/H8	124.4	153.1	132.4
C10/H10	124.8	122.5	124.4
C9/H9	124.8	119.1	125.5

**Tabelle II.19:** Skalare und totale Kopplungen für D-Fructoseacetonid in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M3**) von **poly-33** und **poly-30** (300 K und 310 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-33</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-30</b> ) [Hz]
C11/H11	126.6	128.1	125.8
C9/H9	126.6	-	126.9
C8/H8	126.6	122.2	124.7
C12/H12	127.0	137.9	-
C5/H5a	144.8	103.4	134.8
C5/H5b	149.4	186.1	152.3
C2/H2	147.0	127.2	140.2
C6/H6a	149.1	-	144.4
C6/H6b	150.3	-	163.2
C4/H4	147.7	128.7	149.5
C3/H3	151.7	152.9	153.0

**Tabelle II.20:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-Campher in der oberen und unteren Phase einer mLLC (**M3**) von **poly-33** und **poly-30** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-33</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-30</b> ) [Hz]
C3/H3c	133.8	139.7	150.9
C3/H3t	133.8	164.6	129.4
C4/H4c	131.6	153.1	164.6
C4/H4t	133.6	130.5	130.7
C5/H5	141.2	137.4	136.0
C6/H6c	131.7	-	-
C6/H6t	132.4	131.5	-
C8/H8	125.3	127.5	132.4
C9/H9	125.0	114.8	112.4
C10/H10	126.7	134.4	128.8

**Tabelle II.21:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-Carvon in der oberen und unteren Phase einer mLLC (M3) von poly-33 und poly-30 (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-33) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-30) [Hz]
C3/H3	156.6	129.2	139.0
C4/H4b	135.2	146.0	-
C4/H4a	128.2	135.5	-
C5/H5	124.0	132.0	107.8
C6/H6b	133.4	116.7	104.8
C6/H6a	124.8	129.6	116.3
C8/H8	126.8	127.5	126.5
C9/H9c	155.4	146.1	148.3
C9/H9t	154.6	147.9	150.5
C10/H10	128.7	131.6	129.7

**Tabelle II.22:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-Perillaaldehyd in der oberen und unteren Phase einer mLLC (M3) von poly-33 und poly-30 (300 K und 315 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-33) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-30) [Hz]
C9/H9	125.8	129.3	127.1
C4/H4a	131.1	139.4	138.4
C4/H4b	126.7	135.2	-
C6/H6a	130.6	-	-
C6/H6b	126.5	125.9	121.7
C7/H7a	131.3	118.9	135.9
C7/H7b	129.0	135.5	-
C5/H5	126.5	132.6	120.0
C10/H10t	156.6	180.4	178.3
C10/H10c	154.2	135.2	134.9
C3/H3	155.6	120.4	-
C1/H1	170.9	136.2	113.4

**Tabelle II.23:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-Nicotin in der oberen und unteren Phase einer mLLC (M3) von poly-33 und poly-30 (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-33) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-30) [Hz]
C2/H2	176.9	146.9	-
C4/H4	159.3	194.8	185.3
C5/H5	161.1	129.4	107.5
C6/H6	177.3	171.5	182.3
C7/H7	131.6	132.8	114.3
C9/H9a	143.0	159.8	153.7
C9/H9b	130.7	124.4	125.9
C10/H10a	132.5	-	-
C10/H10b	128.7	-	-
C11/H11a	132.3	135.4	125.8
C11/H11b	130.6	-	-
C12/H12	133.0	132.5	136.8

**Tabelle II.24:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-α-Pinen in der oberen und unteren Phase einer mLLC (M3) von poly-33 und poly-30 (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-33) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-30) [Hz]
C9/H9	123.7	121.5	124.2
C10/H10	125.5	125.0	125.1
C8/H8	124.7	128.0	122.5
C4/H4s	125.1	131.7	119.0
C4/H4a	128.0	130.9	129.8
C7/H7s	135.7	128.3	135.5
C7/H7a	140.5	145.3	153.9
C5/H5	141.7	140.9	146.4
C1/H1	142.4	136.3	127.8
C3/H3	156.5	146.2	162.2

**Tabelle II.25:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-Sparteïn in der oberen und unteren Phase einer mLLC (M3) von poly-33 und poly-30 (300 K und 310 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-33) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-30) [Hz]
C6/H6	127.1	122.4	123.5
C11/H11	141.5	157.9	170.8
C10/H10e	135.4	134.6	-
C10/H10a	128.0	124.4	130.1
C2/H2e	136.9	127.3	131.6
C2/H2a	127.1	122.9	123.3
C15/H15e	136.3	120.0	123.6
C15/H15a	-	-	-
C17H17e	130.2	132.6	126.6
C17H17a	-	-	-
C9/H9	128.0	112.3	108.7
C12/H12a	127.0	-	-
C12/H12e	-	-	-
C7/H7	131.0	120.5	123.0
C5/H5a	124.8	122.7	119.7
C5/H5e	127.2	122.5	129.5
C8/H8e	133.8	164.0	168.5
C8/H8a	128.8	122.3	-

**Tabelle II.26:** Skalare und totale Kopplungen für (-)-Strychnin in der oberen und unteren Phase einer mLLC (M3) von poly-33 und poly-30 (300 K und 315 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub> [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-33) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> (poly-30) [Hz]
C3/H3	158.7	138.7	151.2
C22/H22	159.8	169.0	186.3
C2/H2	160.6	107.6	-
C1/H1	159.6	-	258.9
C4/H4	168.8	-	275.9
C12/H12	148.3	140.5	141.4
C23/H23a	144.1	-	-
C23/H23b	137.8	-	-
C16/H16	147.1	115.4	124.2
C8/H8	144.5	105.2	110.4
C20/H20a	137.7	144.3	112.5
C20/H20b	138.2	133.8	141.4
C18/H18a	-	-	-
C18/H18b	130.6	103.5	-
C13/H13	123.0	111	120.9
C17/H17a	133.0	-	121
C17/H17b	133.0	-	121
C11/H11a	136.0	206.9	-
C11/H11b	126.4	103.6	-
C14/H14	130.6	98.5	-
C15/H15a	130.9	-	151.8
C15/H15b	130.9	-	-

**Tabelle II.27:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-37-b-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	121.4	154.2
C2/H2	134.3	130.5
C3/H3	156.3	147.0
C4/H4s	125.3	143.0
C4/H4a	134.9	128.7
C5/H5	142.0	136.9
C7/H7s	136.2	125.0
C7/H7a	139.5	128.0
C8/H8	126.3	129.7
C9/H9	118.2	121.1
C10/H10	121.8	124.0

**Tabelle II.28:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-37-b-ent-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	140.6	125.2
C2/H2	126.3	138.5
C3/H3	154.4	154.0
C4/H4s	137.7	130.6
C4/H4a	127.0	132.5
C5/H5	132.5	141.0
C7/H7s	138.6	132.4
C7/H7a	128.8	139.6
C8/H8	126.8	126.6
C9/H9	118.9	119.0
C10/H10	123.5	121.5

**Tabelle II.29:** Totale Kopplungen für Campher in einer LLC von **poly-37-b-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-Campher) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-Campher) [Hz]
C3/H3c	-	130.2
C3/H3t	-	137.8
C4/H4c	145.2	145.4
C4/H4t	126.5	134
C5/H5	147.5	144.4
C6/H6c	125.5	113.5
C6/H6t	125.5	133.2
C8/H8	128.1	127.8
C9/H9	120.0	121.1
C10/H10	128.2	126.1

**Tabelle II.30:** Totale Kopplungen für Campher in einer LLC von **poly-37-b-ent-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-Campher) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-Campher) [Hz]
C3/H3c	-	130.5
C3/H3t	-	139.5
C4/H4c	146.9	147.5
C4/H4t	126.0	133.7
C5/H5	146.4	144.6
C6/H6c	124.5	113.3
C6/H6t	124.5	132.0
C8/H8	128.5	127.9
C9/H9	119.2	122.1
C10/H10	129.9	126.5

**Tabelle II.31:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-s-37-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	147.2	148.7
C2/H2	142.3	127.8
C3/H3	141.4	140.9
C4/H4s	149.5	133.1
C4/H4a	122.0	137.0
C5/H5	151.8	164.3
C7/H7s	107.4	82.9
C7/H7a	124.2	117.1
C8/H8	134.2	140.0
C9/H9	120.6	122.1
C10/H10	120.2	112.6

**Tabelle II.32:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-s-37-ent-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	154.9	113.0
C2/H2	102.9	112.8
C3/H3	162.4	177.3
C4/H4s	157.6	124.8
C4/H4a	80.9	115.2
C5/H5	112.2	129.4
C7/H7s	196.6	182.8
C7/H7a	90.5	109.6
C8/H8	117.3	120.8
C9/H9	110.7	110.0
C10/H10	132.0	119.8

**Tabelle II.33:** Totale Kopplungen für Campher in einer LLC von **poly-s-37-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-Campher) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-Campher) [Hz]
C3/H3c	-	125.8
C3/H3t	-	144.4
C4/H4c	150.2	155.0
C4/H4t	129.5	135.6
C5/H5	138.8	136.6
C6/H6c	124.2	113.3
C6/H6t	127.8	134.7
C8/H8	127.2	126.9
C9/H9	116.5	120.1
C10/H10	129.1	130.4

**Tabelle II.34:** Totale Kopplungen für Campher in einer LLC von **poly-s-37-ent-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-Campher) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-Campher) [Hz]
C3/H3c	136.7	129.3
C3/H3t	140.9	142.4
C4/H4c	155.8	158.6
C4/H4t	127.3	131.6
C5/H5	139.7	137.2
C6/H6c	121.6	114.3
C6/H6t	125.2	130.4
C8/H8	127.3	127.6
C9/H9	116.7	116.4
C10/H10	129.5	129.6



**Tabelle II.35:** Totale Kopplungen für IPC in der einer LLC von **poly-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	140.6	182.7
C2/H2	121.7	104.4
C3/H3	126.7	109.8
C4/H4s	112.9	123.5
C4/H4a	144.8	126.7
C5/H5	175.0	150.8
C7/H7s	100.5	118.8
C7/H7a	135.0	125.6
C8/H8	132.6	128.1
C9/H9	128.6	133.7
C10/H10	114.1	124.9

**Tabelle II.36:** Totale Kopplungen für (+)-Menthol in einer LLC von **poly-80** und **poly-ent-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-ent-80</b> ) [Hz]
C1/H1	114.5	123.3
C2/H2a	-	123.7
C2/H2e	99.4	123.5
C3/H3	128.9	137.9
C4/H4	113.7	123.3
C5/H5a	112.6	122.2
C5/H5e	-	124.2
C6/H6e	116.1	111.8
C6/H6a	115.1	124.3
C7/H7	110.8	118.9
C8/H8	106.1	110.3
C10/H10	127.9	125.2
C9/H9	124.7	123.3

**Tabelle II.37:** Totale Kopplungen für D-Fructose-acetonid in einer LLC von **poly-80** und **poly-ent-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-ent-80</b> ) [Hz]
C11/H11	120.2	118.6
C9/H9	-	131.9
C8/H8	-	-
C12/H12	130.7	133.8
C5/H5a	153.7	-
C5/H5b	117.4	120.0
C2/H2	151.7	141.0
C6/H6a	100.7	101.5
C6/H6b	117.7	98.0
C4/H4	117.8	134.3
C3/H3	142.8	136.0

**Tabelle II.38:** Totale Kopplungen für Campher in einer LLC von **poly-80** und **poly-ent-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-Campher) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-Campher) [Hz]
C3/H3c	128.6	124.7
C3/H3t	138.8	144.4
C4/H4c	159.6	161.0
C4/H4t	117.0	117.5
C5/H5	152.6	155.1
C6/H6c	113.0	111.4
C6/H6t	117.0	117.9
C8/H8	128.6	130.6
C9/H9	119.8	118.0
C10/H10	128.1	129.2

**Tabelle II.39:** Totale Kopplungen für (-)-Carvon in einer LLC von **poly-80** und **poly-ent-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-ent-80</b> ) [Hz]
C3/H3	145.9	146.9
C4/H4b	-	-
C4/H4a	-	-
C5/H5	105.5	113.6
C6/H6b	131.4	118.2
C6/H6a	105.8	105.2
C8/H8	124.6	128.3
C9/H9c	163.7	170.3
C9/H9t	153.6	151.2
C10/H10	125.7	123.2

**Tabelle II.40:** Totale Kopplungen für (-)-Perillaaldehyd in einer LLC von **poly-80** und **poly-ent-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-ent-80</b> ) [Hz]
C9/H9	127.1	124.1
C4/H4a	153.1	130.8
C4/H4b	92.7	-
C6/H6a	98.3	104.9
C6/H6b	-	109.3
C7/H7a	-	-
C7/H7b	-	-
C5/H5	91.4	110.4
C10/H10t	187.6	186.0
C10/H10c	155.9	153.7
C3/H3	132.1	132.9
C1/H1	143.9	145.4

**Tabelle II.41:** Totale Kopplungen für (-)-Nicotin in einer LLC von **poly-80** und **poly-ent-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-ent-80</b> ) [Hz]
C2/H2	162.0	161.9
C4/H4	177.6	178.3
C5/H5	149.2	149.3
C6/H6	218.7	220.3
C7/H7	113.6	122.5
C9/H9a	154.4	146.8
C9/H9b	113.9	127.5
C10/H10a	-	-
C10/H10b	-	-
C11/H11a	127.5	-
C11/H11b	116.7	-
C12/H12	141.9	141.0

**Tabelle II.42:** Totale Kopplungen für (-)-α-Pinen in einer LLC von **poly-80** und **poly-ent-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-ent-80</b> ) [Hz]
C9/H9	131.2	129.2
C10/H10	118.8	114.8
C8/H8	122	126.3
C4/H4s	92.7	119.1
C4/H4a	-	-
C7/H7s	133.8	133.0
C7/H7a	140.3	128.7
C5/H5	164.5	182.7
C1/H1	147.1	131.7
C3/H3	163.9	155.7

**Tabelle II.43:** Totale Kopplungen für (-)-Sparteïn in einer LLC von **poly-80** und **poly-ent-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-ent-80</b> ) [Hz]
C6/H6	116.0	127.4
C11/H11	127.2	146.4
C10/H10e	119.6	130.8
C10/H10a	115.5	127.2
C2/H2e	118.9	127.9
C2/H2a	117.7	125.4
C15/H15e	126.1	118.5
C15/H15a	124.2	141.7
C17H17e	131.4	131.0
C17H17a	127.7	142.2
C9/H9	105.6	96.1
C12/H12a	116.2	-
C12/H12e	-	-
C7/H7	117.7	125.5
C5/H5a	-	-
C5/H5e	-	-
C8/H8e	173.1	175.2
C8/H8a	126.3	128.0

**Tabelle II.44:** Totale Kopplungen für (-)-Strychnin in einer LLC von **poly-80** und **poly-ent-80** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-ent-80</b> ) [Hz]
C3/H3	197.3	175.2
C22/H22	169.3	156.9
C2/H2	152.1	146.7
C1/H1	211.3	212.1
C4/H4	221.6	226.0
C12/H12	107.7	116.7
C23/H23a	-	-
C23/H23b	-	-
C16/H16	142.9	142.0
C8/H8	106.5	113.6
C20/H20a	119.2	133.4
C20/H20b	131.9	123.8
C18/H18a	153.2	152.3
C18/H18b	121.4	-
C13/H13	112.7	105.8
C17/H17a	127.2	135.1
C17/H17b	127.2	135.1
C11/H11a	159.3	162.1
C11/H11b	-	89.1
C14/H14	90.8	90.9
C15/H15a	155.9	161.9
C15/H15b	143.3	129.4

**Tabelle II.45:** Totale Kopplungen für (-)-IPC in einer LLC von **poly-80** und **poly-80-d<sub>19</sub>** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-80-d<sub>19</sub></b> ) [Hz]
C1/H1	-	143
C2/H2	-	109.7
C3/H3	117.6	123.7
C4/H4s	102.4	106.3
C4/H4a	151.6	146.6
C5/H5	192.7	186.8
C7/H7s	74.3	85.8
C7/H7a	122.0	125.4
C8/H8	137.4	136.9
C9/H9	127.0	125.4
C10/H10	108.5	104.5

**Tabelle II.46:** Totale Kopplungen für (-)-IPC in einer LLC von **poly-24** und **poly-24-d<sub>21</sub>** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-24</b> ) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ( <b>poly-24-d<sub>21</sub></b> ) [Hz]
C1/H1	47.8	35.4
C2/H2	151.1	-
C3/H3	249.2	239.3
C4/H4s	147.0	136.5
C4/H4a	129.6	132.6
C5/H5	107.2	97.0
C7/H7s	181.0	199.0
C7/H7a	113.0	131.1
C8/H8	127.9	123.4
C9/H9	92.9	94.8
C10/H10	113.5	118.2

**Tabelle II.47:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-94** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	150.1	152.2
C2/H2	147.7	129.2
C3/H3	158.9	143.0
C4/H4s	144.4	143.1
C4/H4a	158.8	118.6
C5/H5	116.4	134.8
C7/H7s	104.5	135.9
C7/H7a	148.7	128.9
C8/H8	130.9	125.7
C9/H9	116.8	122.7
C10/H10	123.3	127.1

**Tabelle II.48:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-37** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	129.8	146.8
C2/H2	127.7	126.3
C3/H3	149.7	140.4
C4/H4s	124.1	133.0
C4/H4a	135.9	131.5
C5/H5	150.9	150.1
C7/H7s	124.0	114.7
C7/H7a	133.9	129.4
C8/H8	129.2	131.0
C9/H9	120.8	123.5
C10/H10	117.5	119.6

**Tabelle II.49:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-30** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	174.3	112.5
C2/H2	103.9	128.4
C3/H3	133	157.9
C4/H4s	148.5	102.5
C4/H4a	98.8	154.5
C5/H5	116.3	137.3
C7/H7s	167.5	137.6
C7/H7a	111.2	147.4
C8/H8	117.8	124.7
C9/H9	123.7	117.1
C10/H10	132.4	115.8

**Tabelle II.50:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-33** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	156.9	131.3
C2/H2	142.9	152.9
C3/H3	153.6	167.4
C4/H4s	169.5	159.8
C4/H4a	113.5	127.7
C5/H5	125.3	129.8
C7/H7s	128.1	120.2
C7/H7a	121.9	132.2
C8/H8	131.1	133.5
C9/H9	115.6	112.8
C10/H10	127.5	123.3

**Tabelle II.51:** Totale Kopplungen für IPC in einer LLC von **poly-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-IPC) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-IPC) [Hz]
C1/H1	36.5	170.0
C2/H2	179.4	130.6
C3/H3	186.7	153.6
C4/H4s	108.4	163.0
C4/H4a	147.6	117.6
C5/H5	102.8	85.0
C7/H7s	175.1	162.3
C7/H7a	195.4	132.7
C8/H8	103.0	121.6
C9/H9	107.8	117.0
C10/H10	129.2	137.5

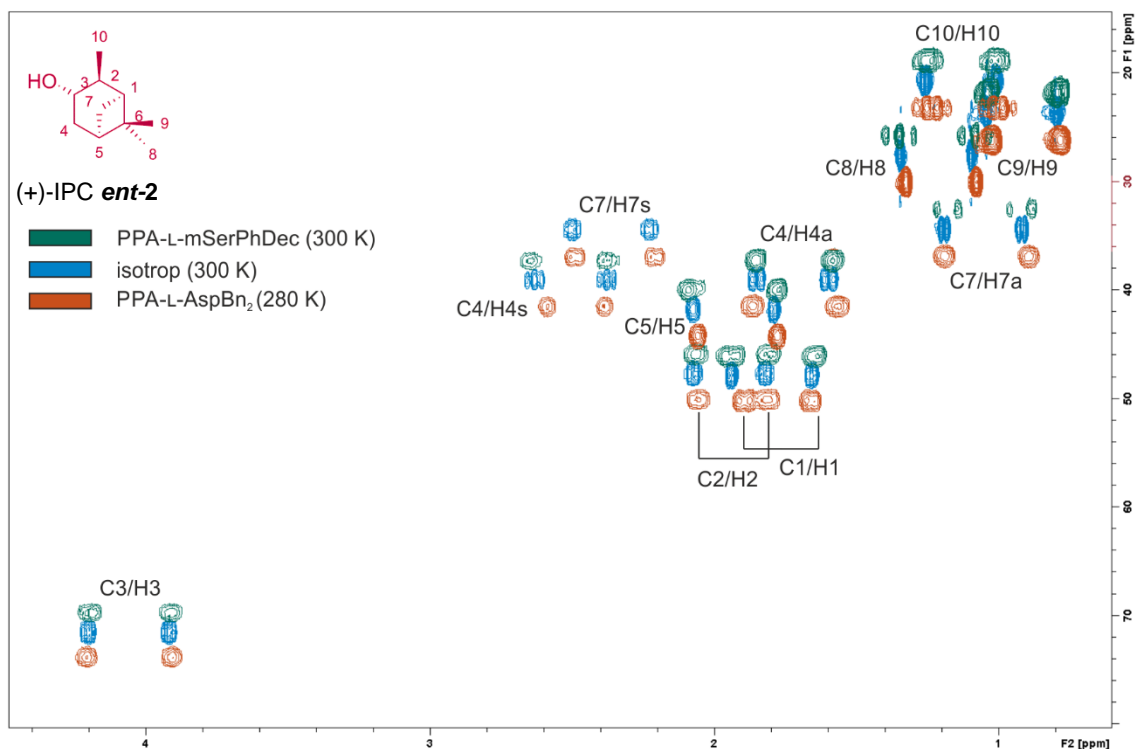
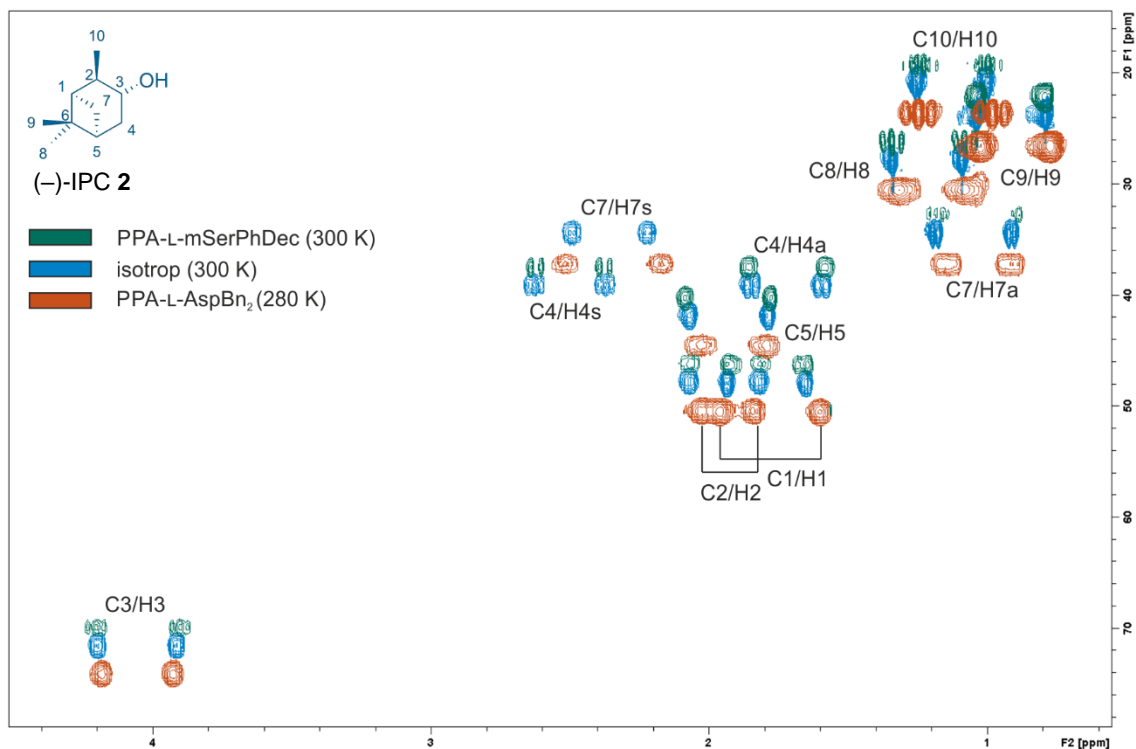
**Tabelle II.52:** Totale Kopplungen für Campher in einer LLC von **poly-37** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-Campher) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-Campher) [Hz]
C3/H3c	-	125.2
C3/H3t	-	141.9
C4/H4c	146.6	156.1
C4/H4t	122.4	136.6
C5/H5	148.7	145.9
C6/H6c	126.9	102.8
C6/H6t	120.1	134.6
C8/H8	128.8	130.6
C9/H9	118.2	119.5
C10/H10	128.2	126.0

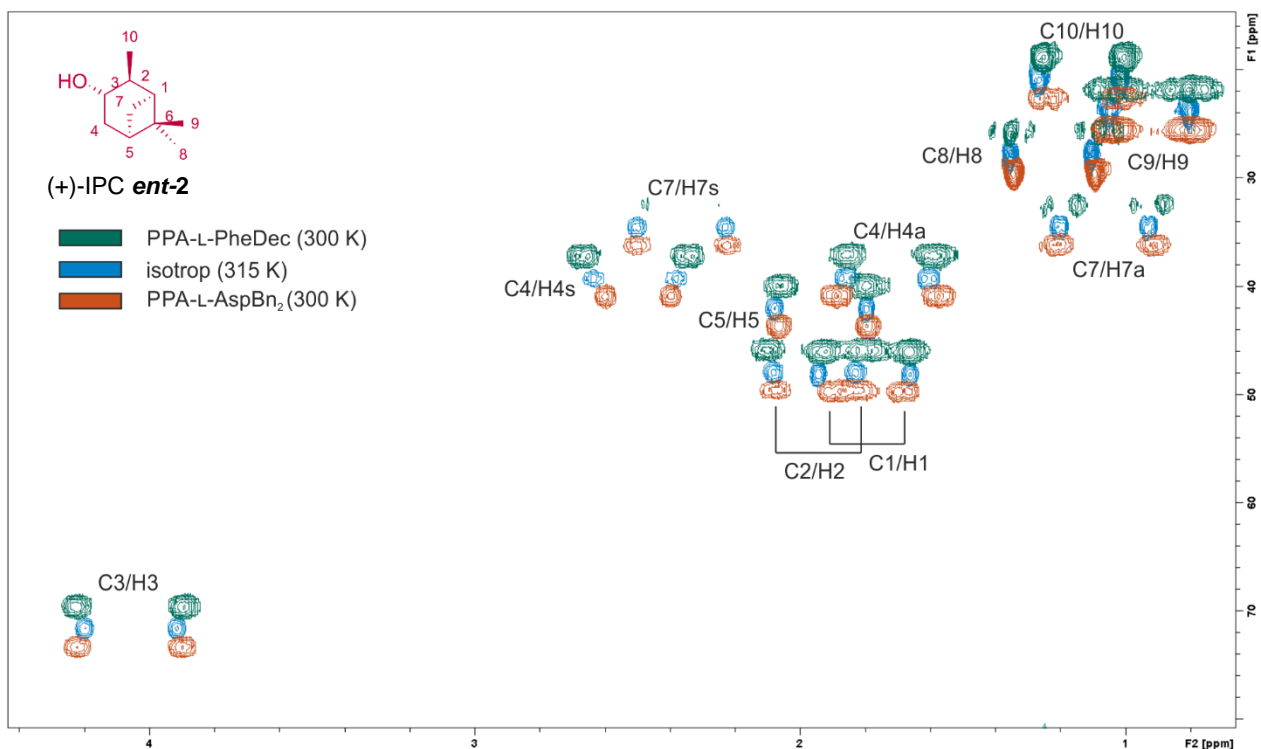
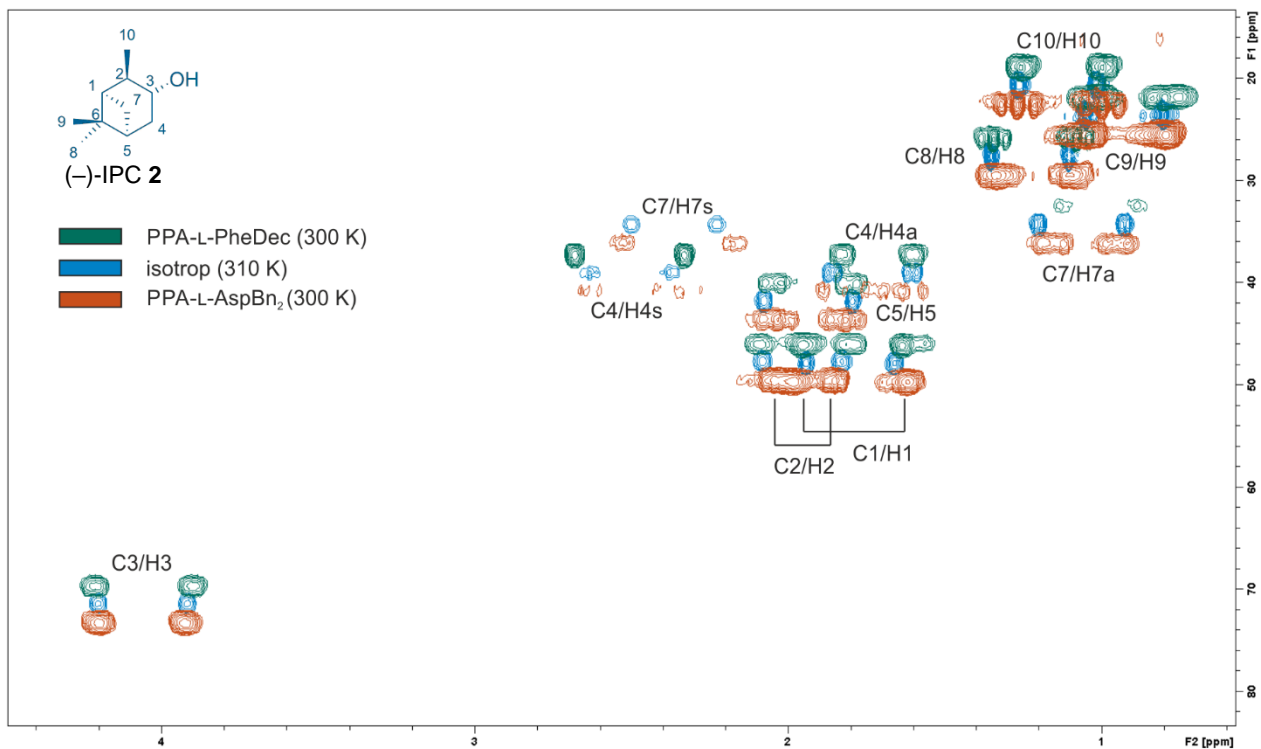
**Tabelle II.53:** Totale Kopplungen für Campher in einer LLC von **poly-24** (300 K, CDCl<sub>3</sub>).

	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((-)-Campher) [Hz]	<sup>1</sup> T <sub>CH</sub> ((+)-Campher) [Hz]
C3/H3c	141.1	-
C3/H3t	143.0	-
C4/H4c	165.1	157.5
C4/H4t	127.9	126.5
C5/H5	136.4	141.1
C6/H6c	115.7	119.2
C6/H6t	126.0	124.8
C8/H8	127.6	128.0
C9/H9	115.6	115.3
C10/H10	133.1	133.3

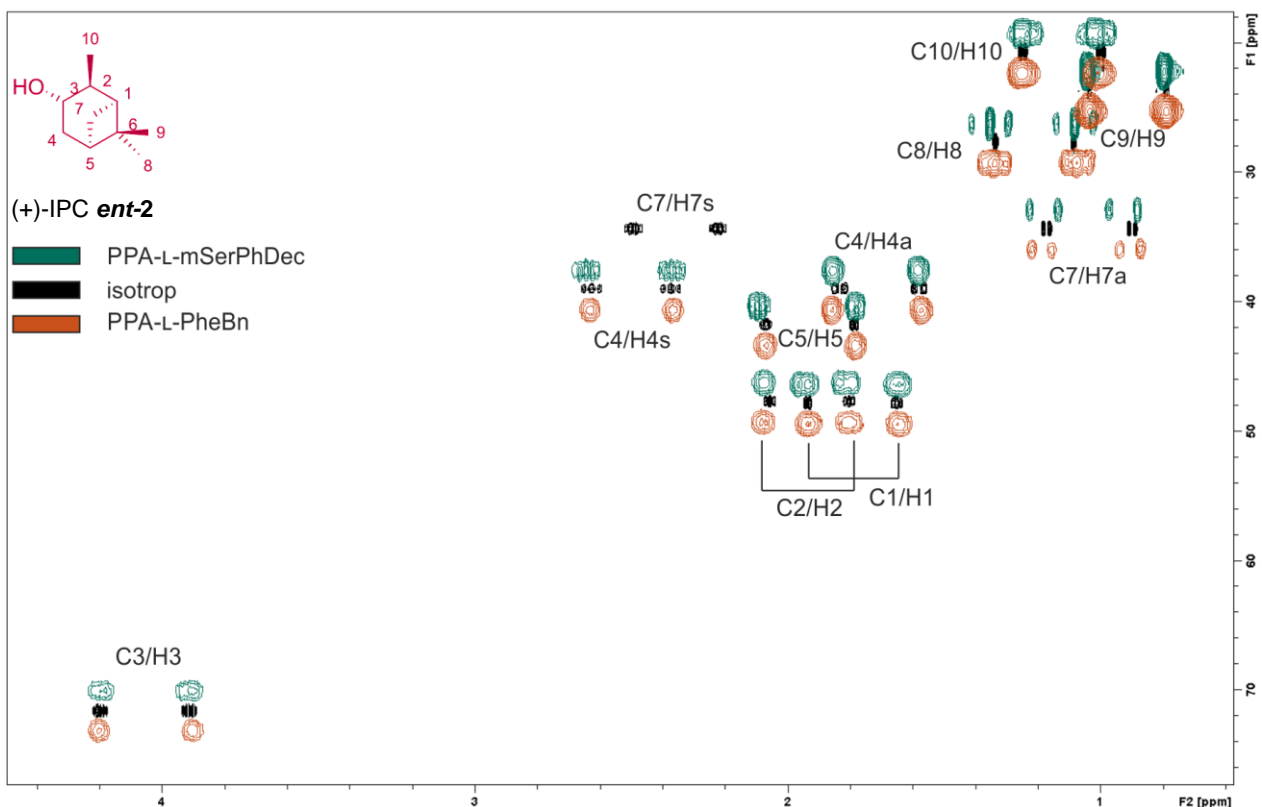
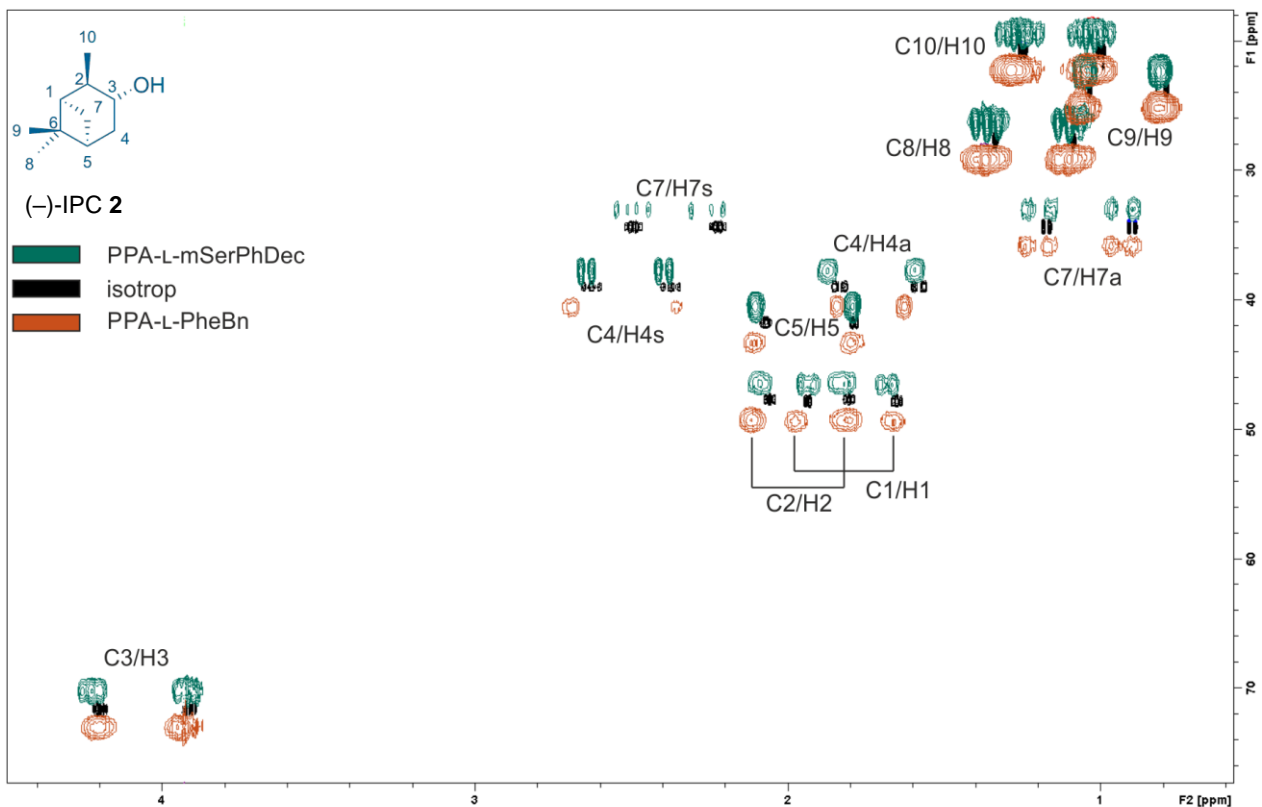
## II.4 HSQC-CLIP Slice Spektren von IPC in den Mischphasen



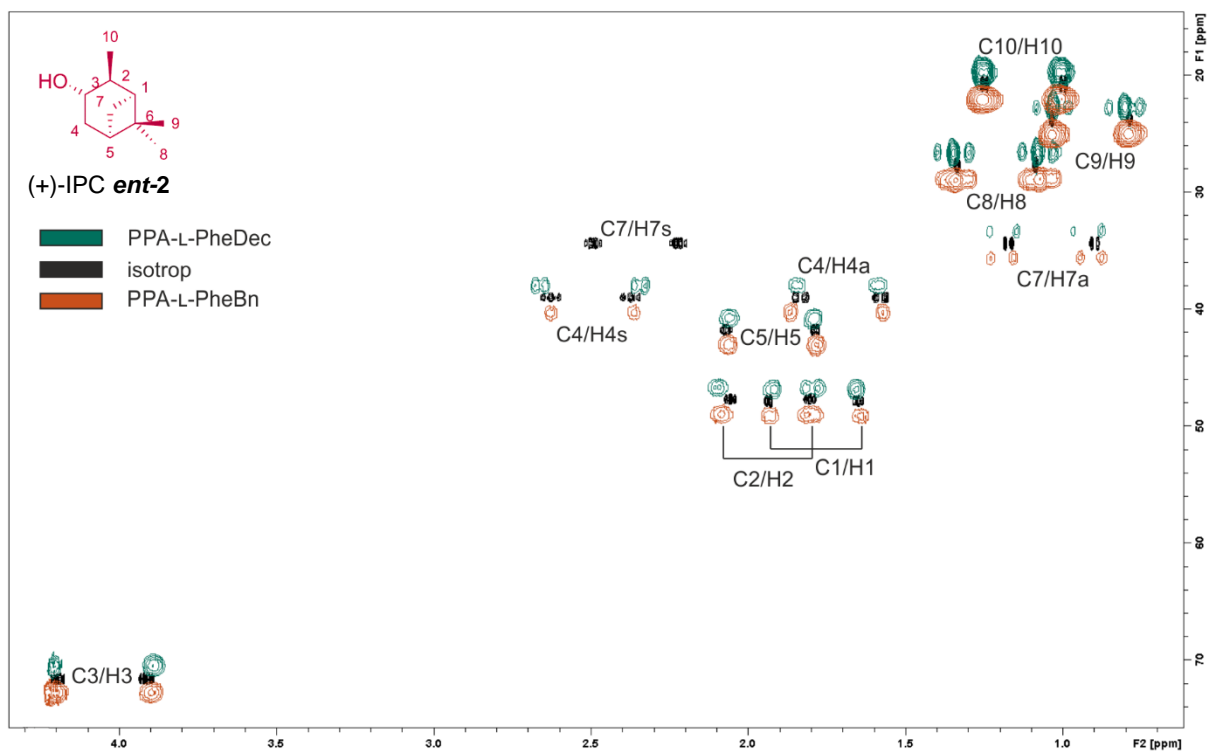
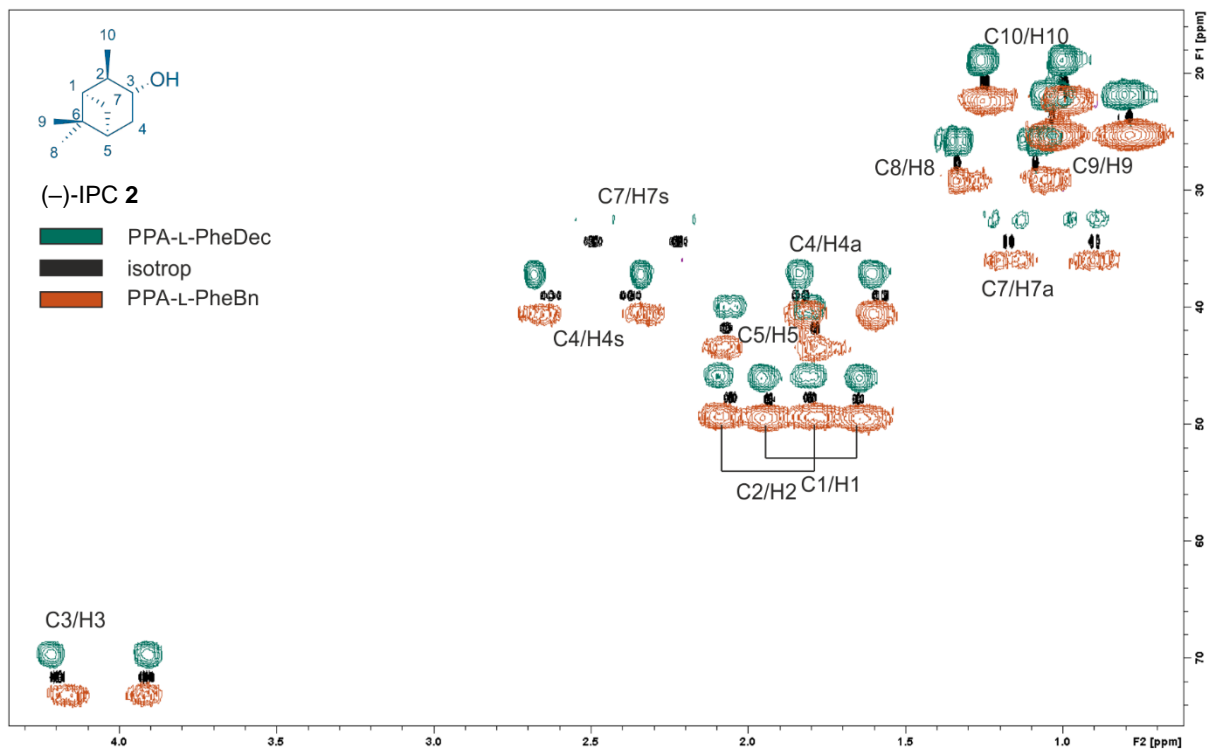
**Abbildung II.2:** Überlagerung der ortsaufgelösten HSQC-CLIP-Slice Spektren (500 MHz) bei 280 K und 300 K von (-)-IPC (oben) und (+)-IPC (unten) in einer mLLC (**M2**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-m-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (13.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Das isotrope Spektrum wurde referenziert, die anderen Spektren sind für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.14.



**Abbildung II.3:** Überlagerung der ortsaufgelösten HSQC-CLIP-Slice Spektren (500 MHz) bei 300 K und 310/315 K von (-)-IPC (oben) und (+)-IPC (unten) in einer mLLC (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (16.9% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Das isotrope Spektrum wurde referenziert, die anderen Spektren sind für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

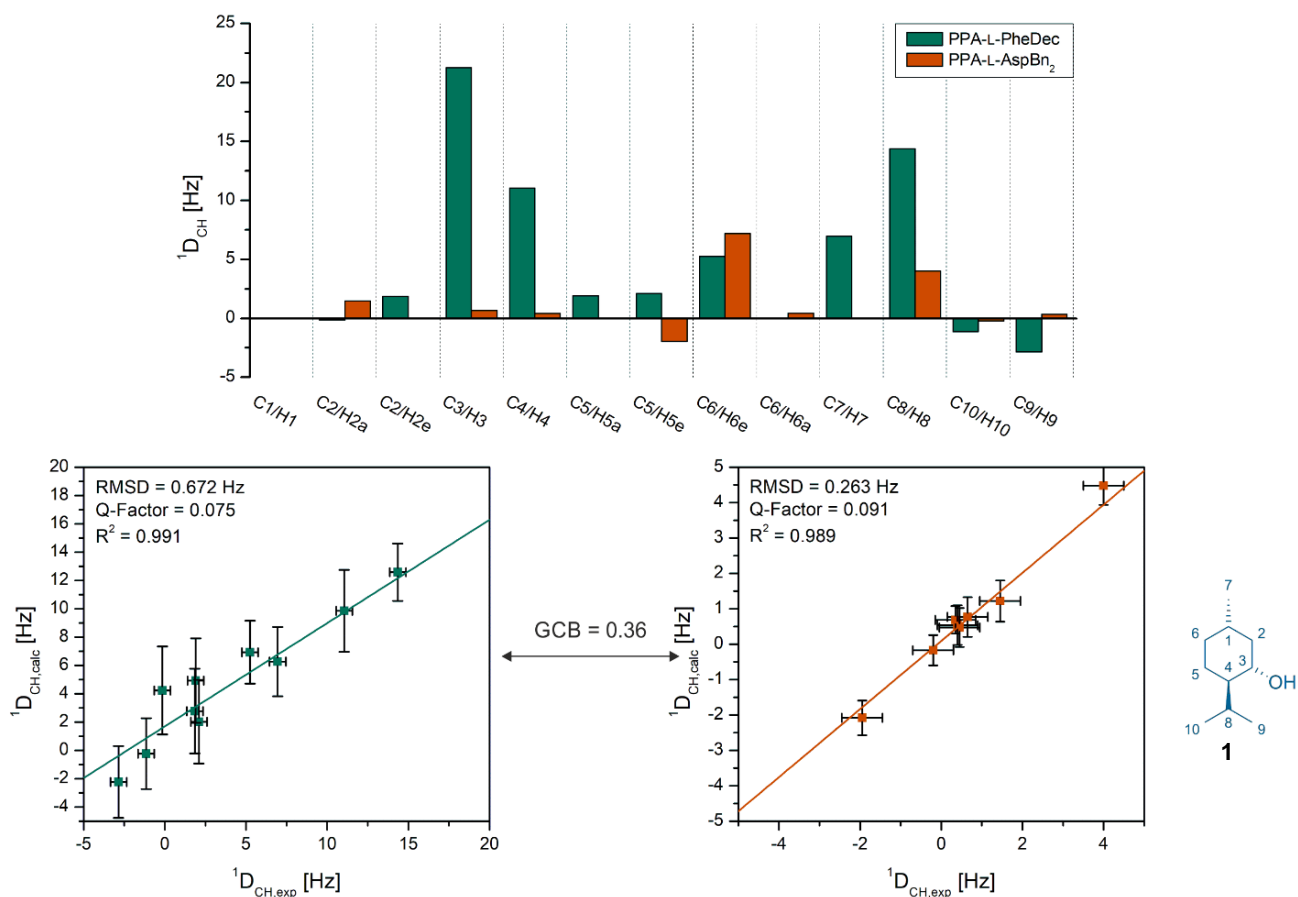


**Abbildung II.4:** Überlagerung der orts aufgelösten HSQC-CLIP-Slice Spektren (500 MHz, 300 K) von (-)-IPC (oben) und (+)-IPC (unten) in einer mLLC (M7) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-mSerPhDec **poly-37** und PPA-L-PheBn **poly-67** (16.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>). Das isotrope Spektrum wurde referenziert, die anderen Spektren sind für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.18.



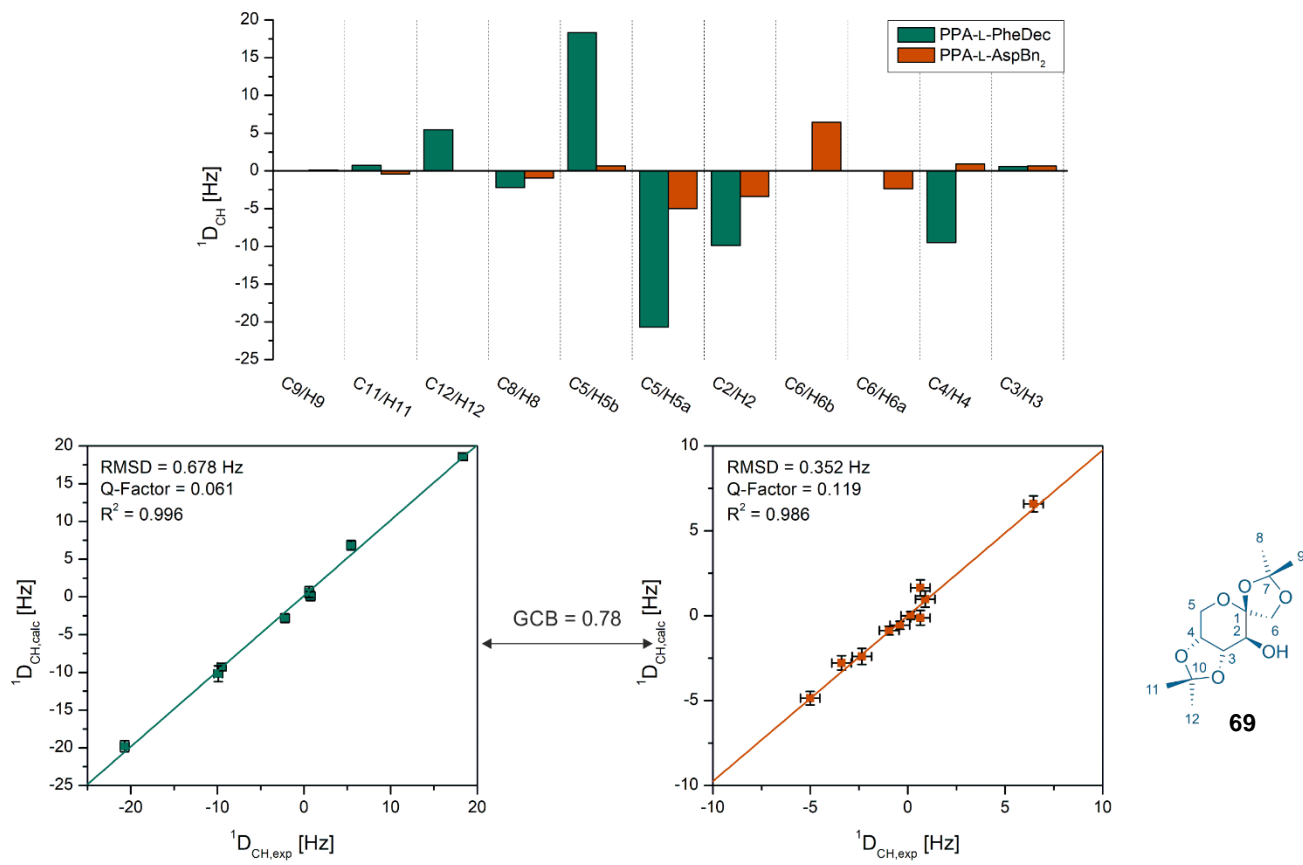
**Abbildung II.5:** Überlagerung der ortsaufgelösten HSQC-CLIP-Slice Spektren (500 MHz, 300 K) von (-)-IPC (oben) und (+)-IPC (unten) in einer mLLC (**M8**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-PheBn **poly-67** (17.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ). Das isotrope Spektrum wurde referenziert, die anderen Spektren sind für eine bessere Übersicht leicht verschoben. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.19.

## II.5 RDC-Analyse verschiedener Analyten in einer Mischphase von PPA-L-PheDec und PPA-L-AspBn<sub>2</sub>

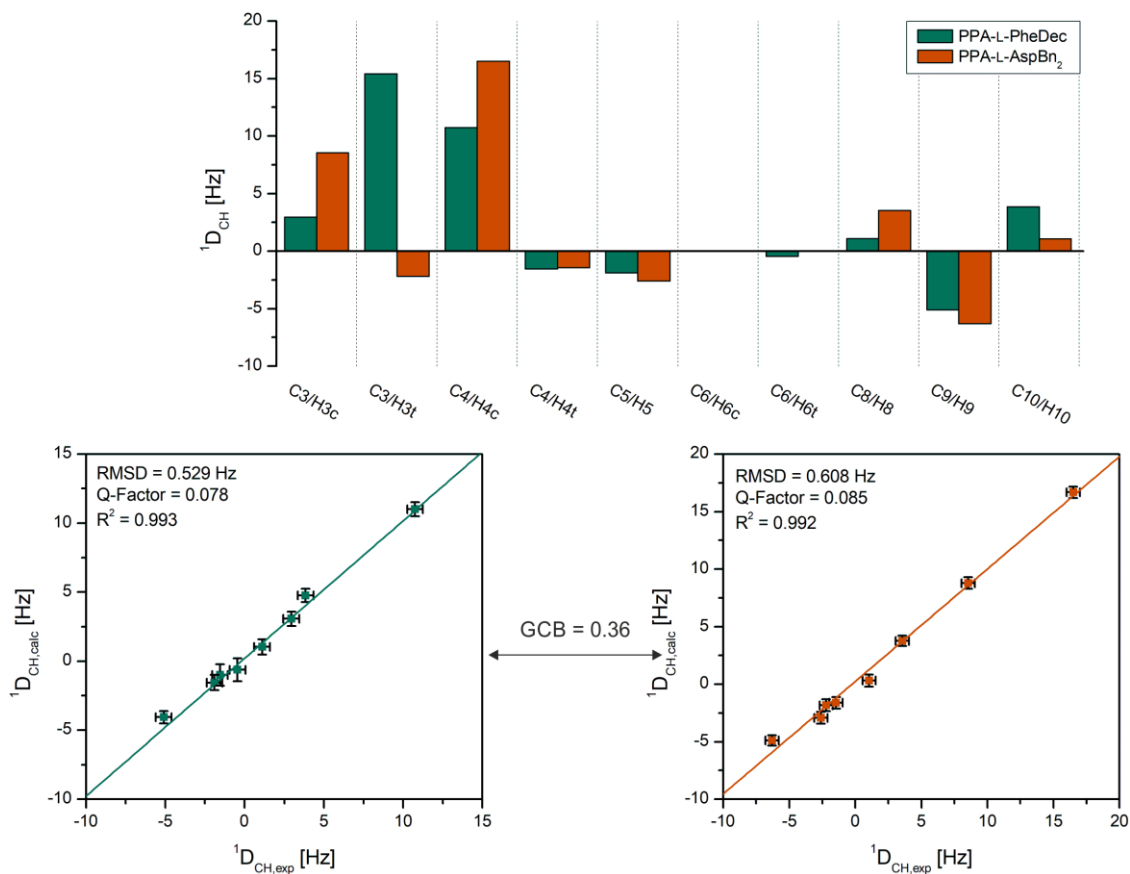


**Abbildung II.6:** Experimentell bestimmte RDCs von (–)-Menthol **1** in einer mLLC-Phase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (18.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

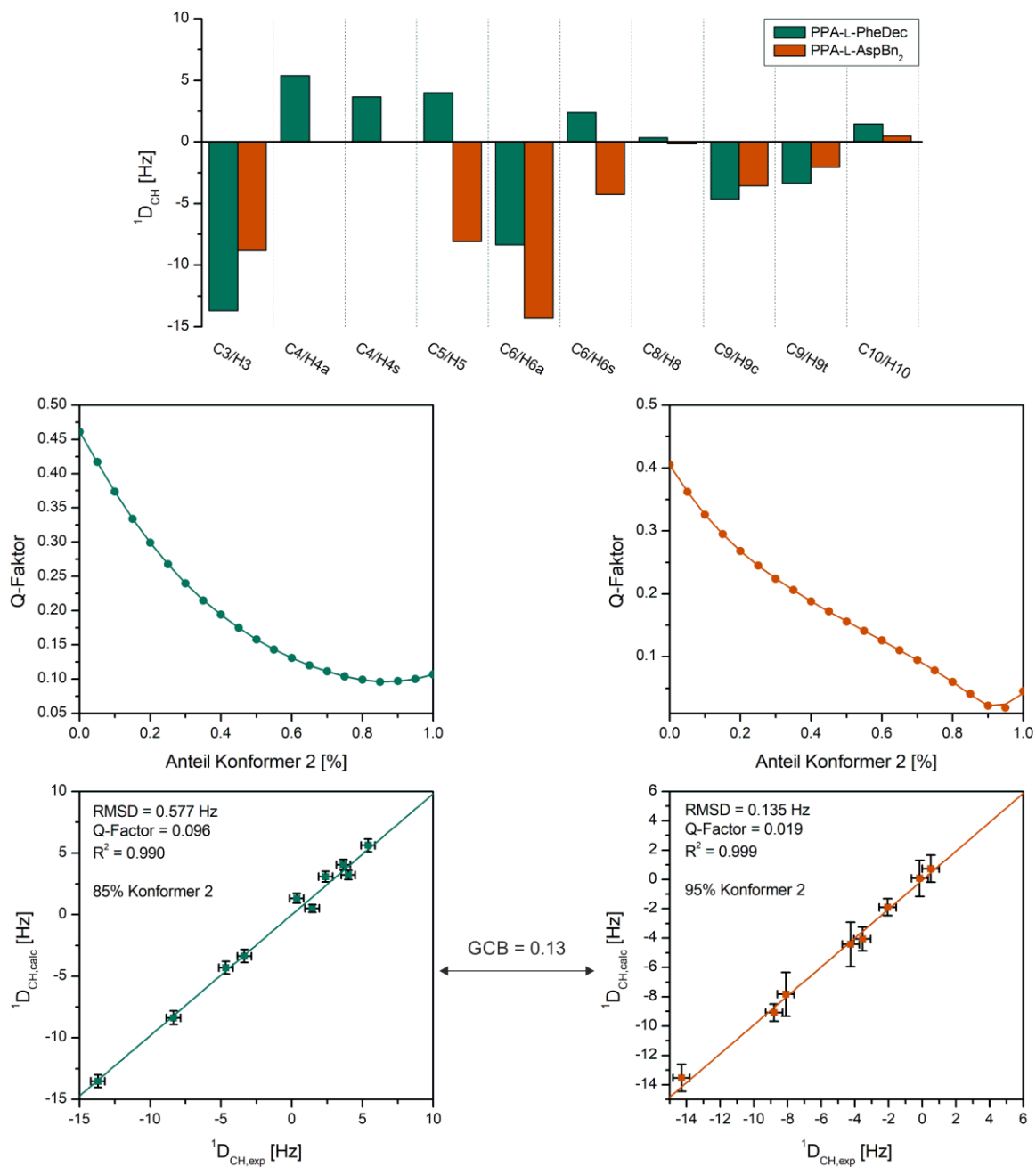




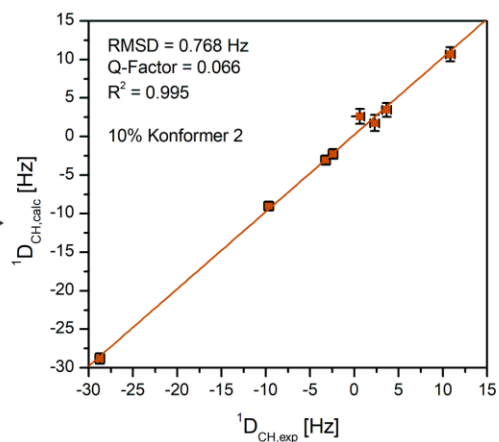
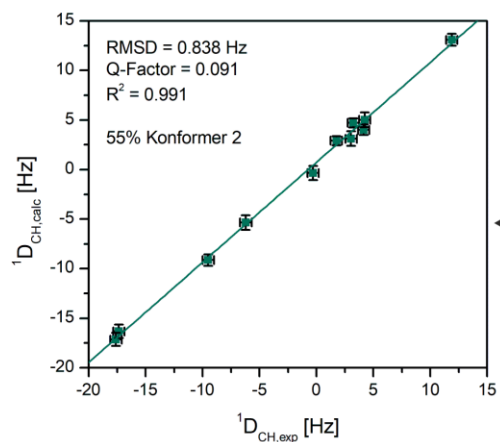
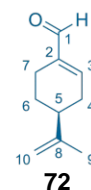
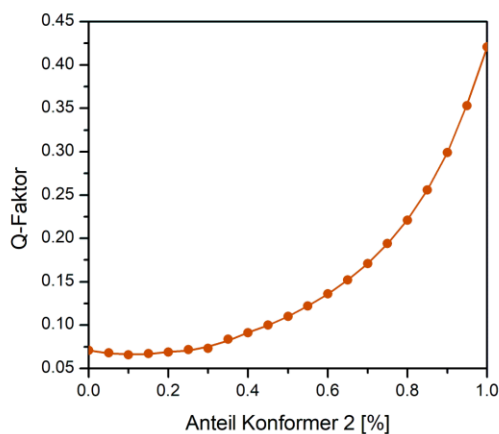
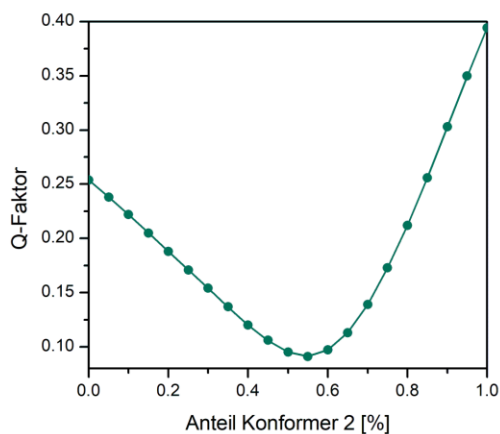
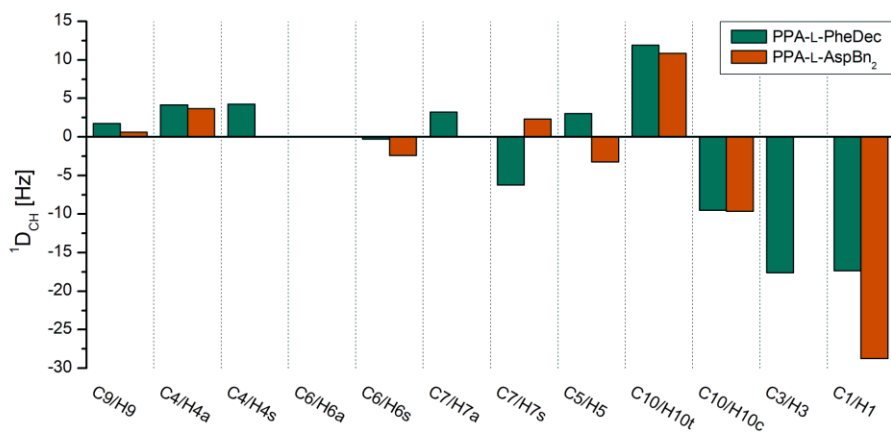
**Abbildung II.7:** Experimentell bestimmte RDCs von D-Fructoseacetonid **69** in einer mLLC-Phase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (18.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>†</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.



**Abbildung II.8:** Experimentell bestimmte RDCs von (–)-Campher **70** in einer mLLC-Phase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (17.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

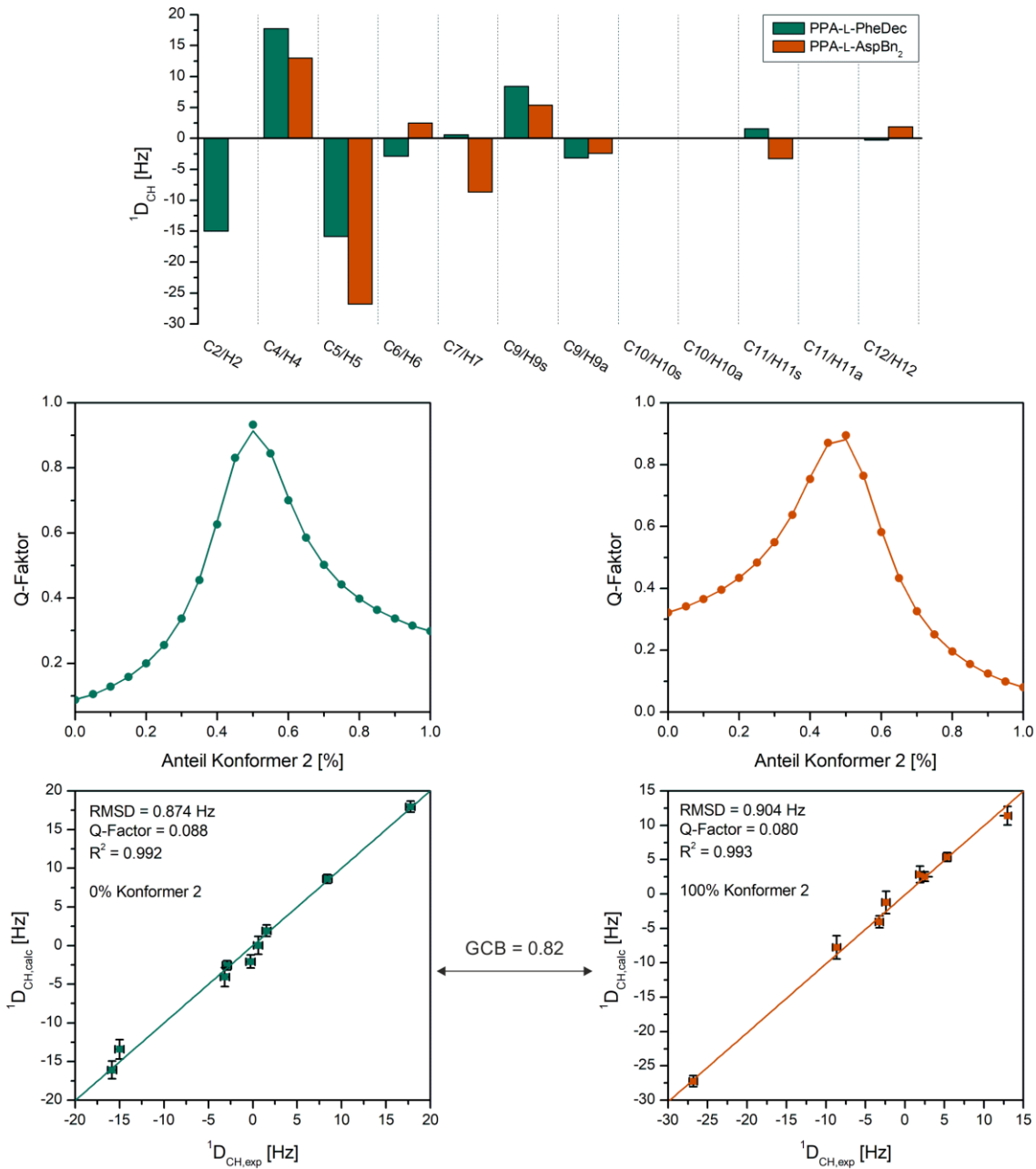


**Abbildung II.9:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-Carvon **71** in einer mLLC-Phase (M3) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec poly-33 und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> poly-30 (18.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), Bestimmung des *best-fit conformer ensemble* sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.

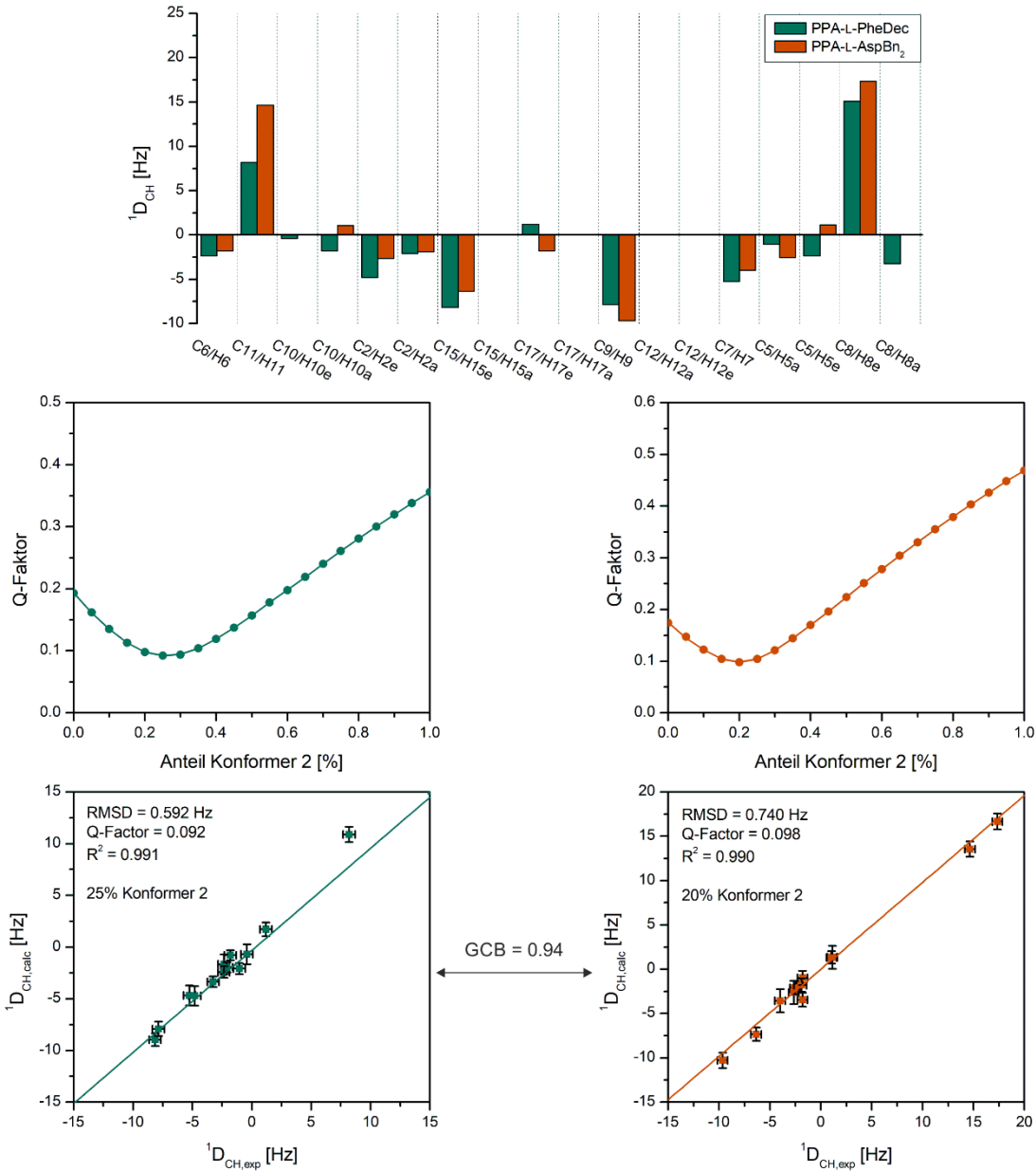


GCB = 0.48

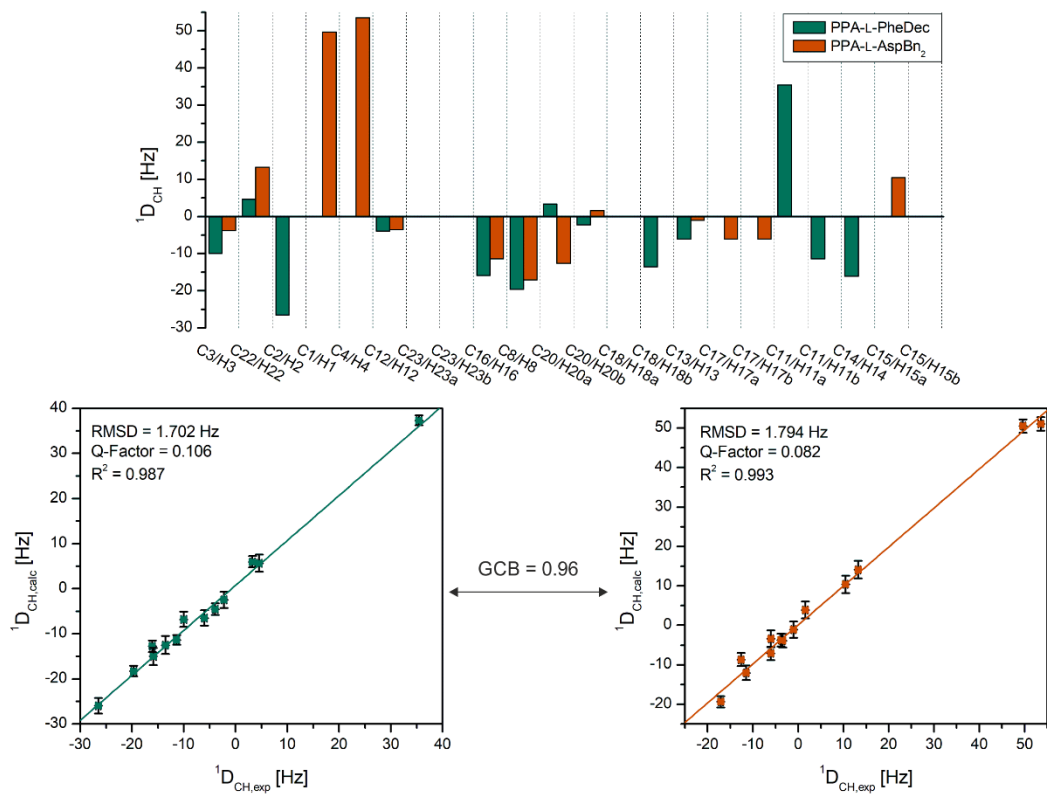
**Abbildung II.10:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-Perillaaldehyd **72** in einer mLLC-Phase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (18.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), Bestimmung des *best-fit conformer ensembles* sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.



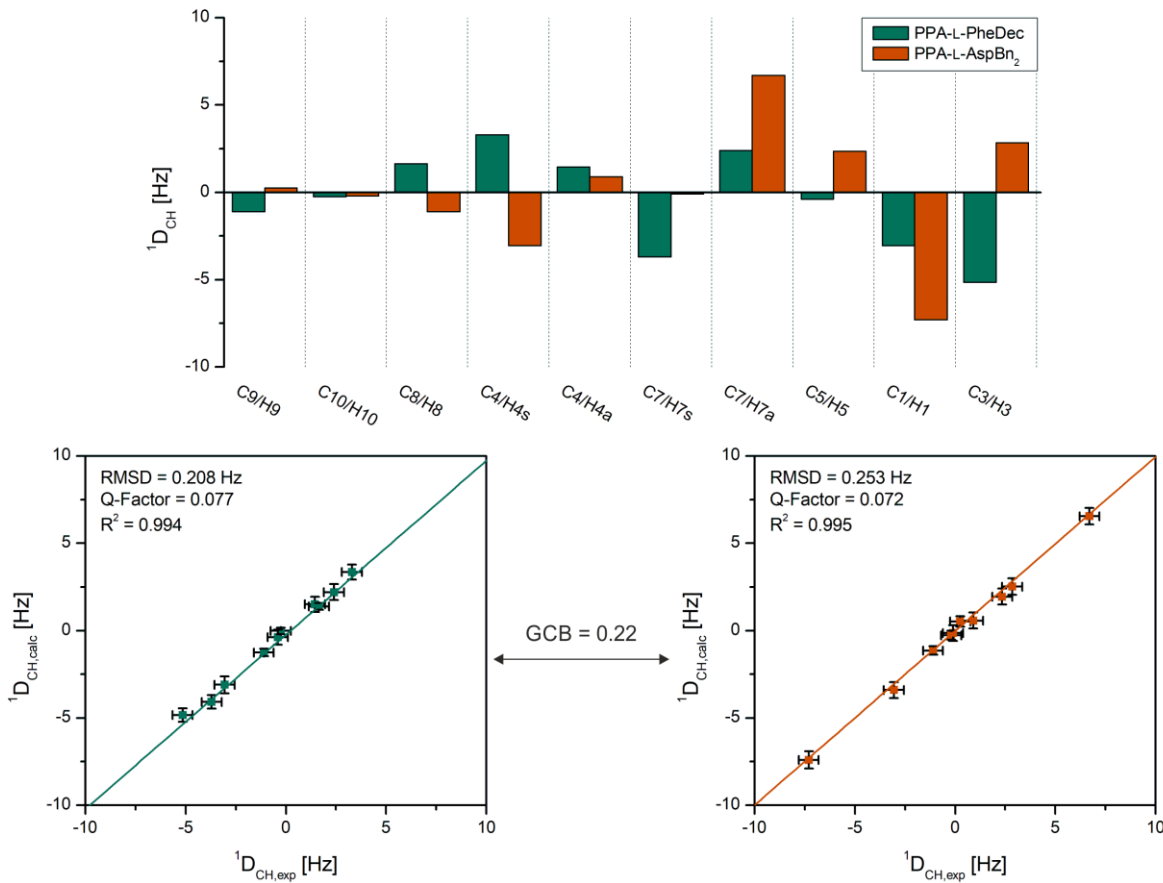
**Abbildung II.11:** Experimentell bestimmte RDCs von (–)-Nicotin **73** in einer mLLC-Phase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (18.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), Bestimmung des *best-fit conformer ensembles* sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>\*</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.



**Abbildung II.12:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-Sparteine **74** in einer mLLC-Phase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (18.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), Bestimmung des *best-fit conformer ensemble* sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.



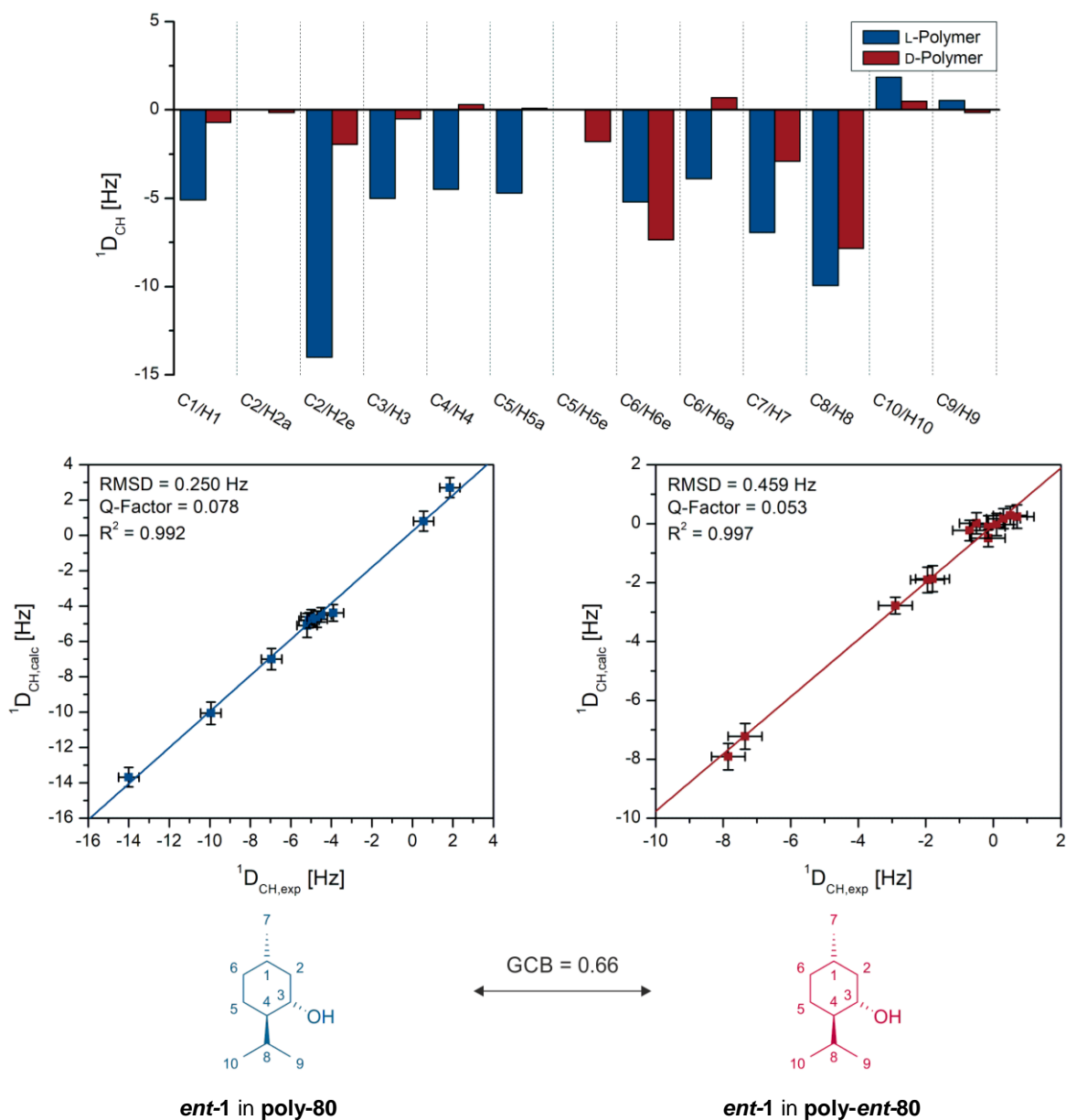
**Abbildung II.13:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-Strychnin **75** in einer mLLC-Phase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (18.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.



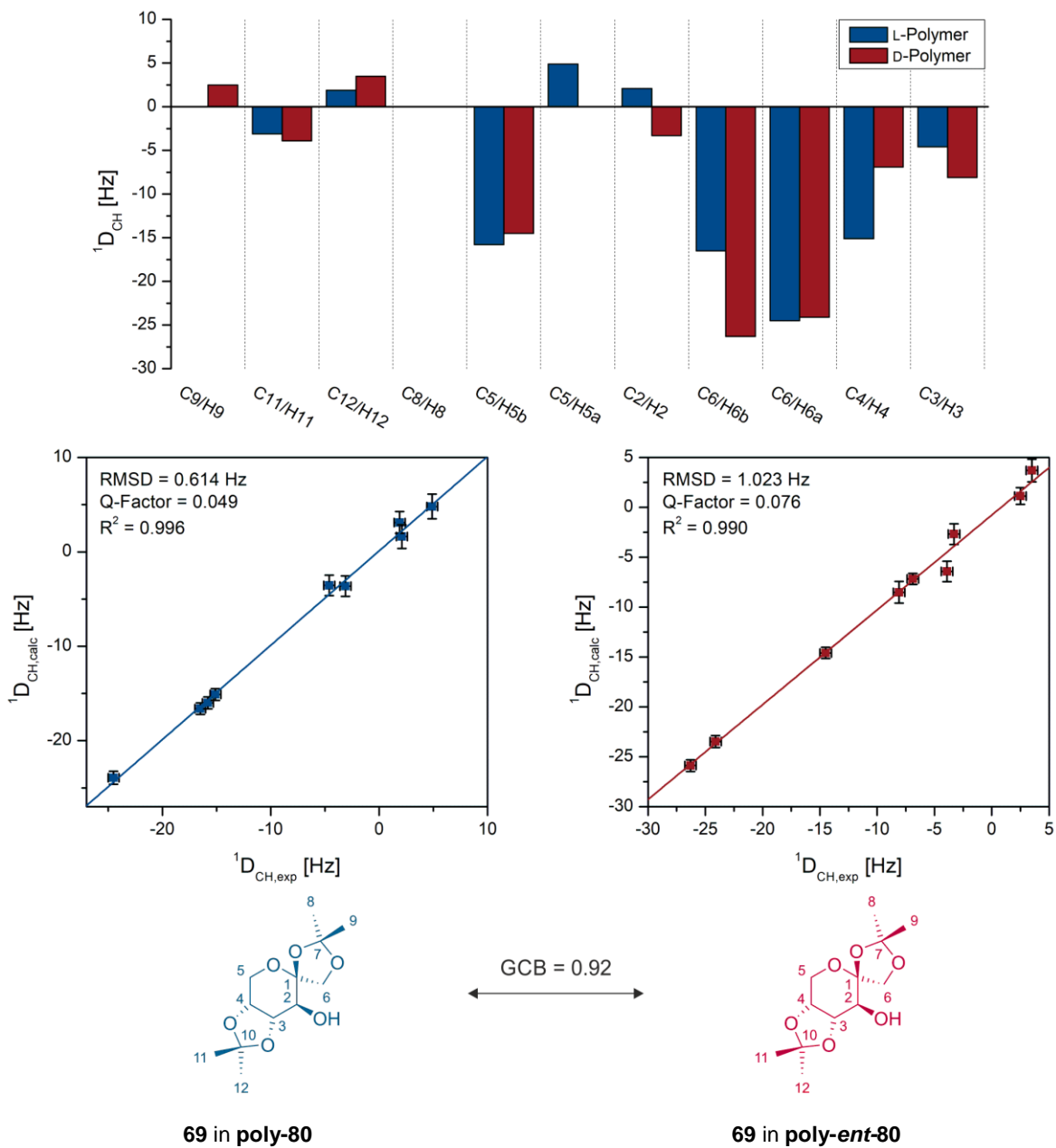
**Abbildung II.14:** Experimentell bestimmte RDCs von (–)- $\alpha$ -Pinen **76** in einer mLLC-Phase (**M3**) mit gleichen Massenanteilen von PPA-L-PheDec **poly-33** und PPA-L-AspBn<sub>2</sub> **poly-30** (18.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden Phasen. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.15.



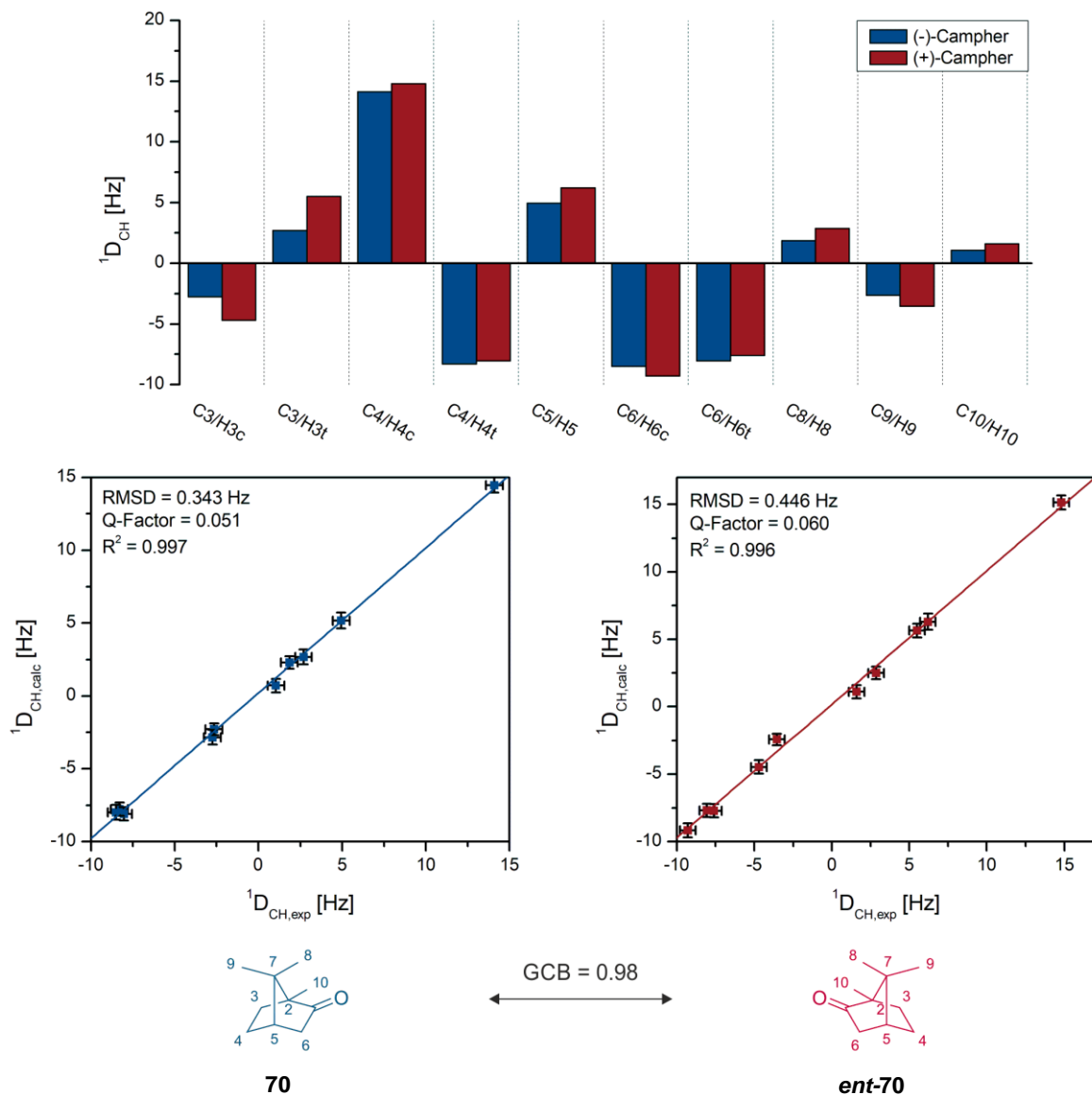
## II.6 RDC-Analyse verschiedener Analyten in P(PA-L-Valinol)decanoat



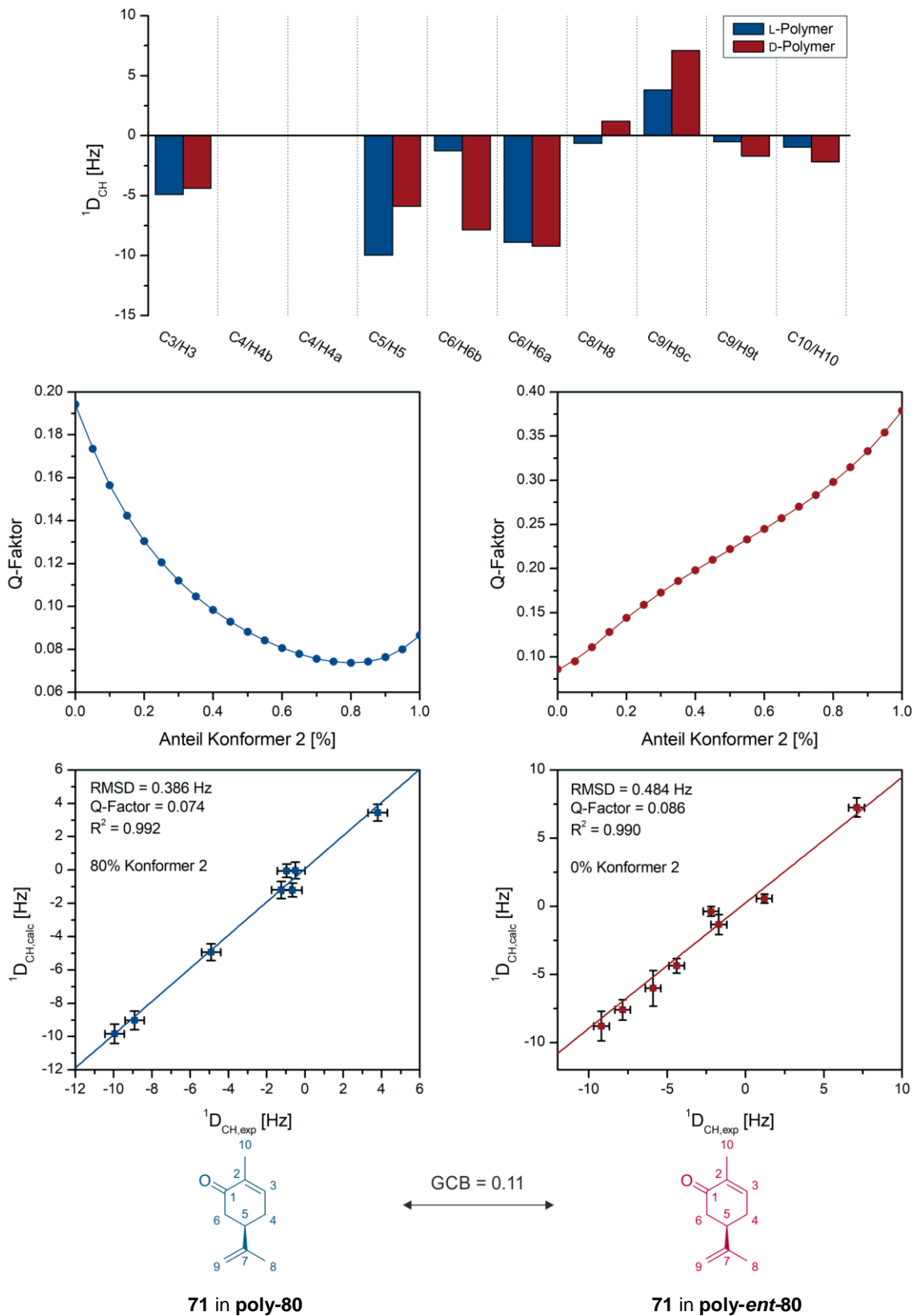
**Abbildung II.15:** Experimentell bestimmte RDCs von (+)-Menthol *ent*-1 in einer LLC-Phase von P(PA-L/D-Valinol)decanoat *poly*-80/*ent*-80 (12.0% (w/w) in  $CDCl_3$ ), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden enantiomeren Alignmentmedien. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.29.



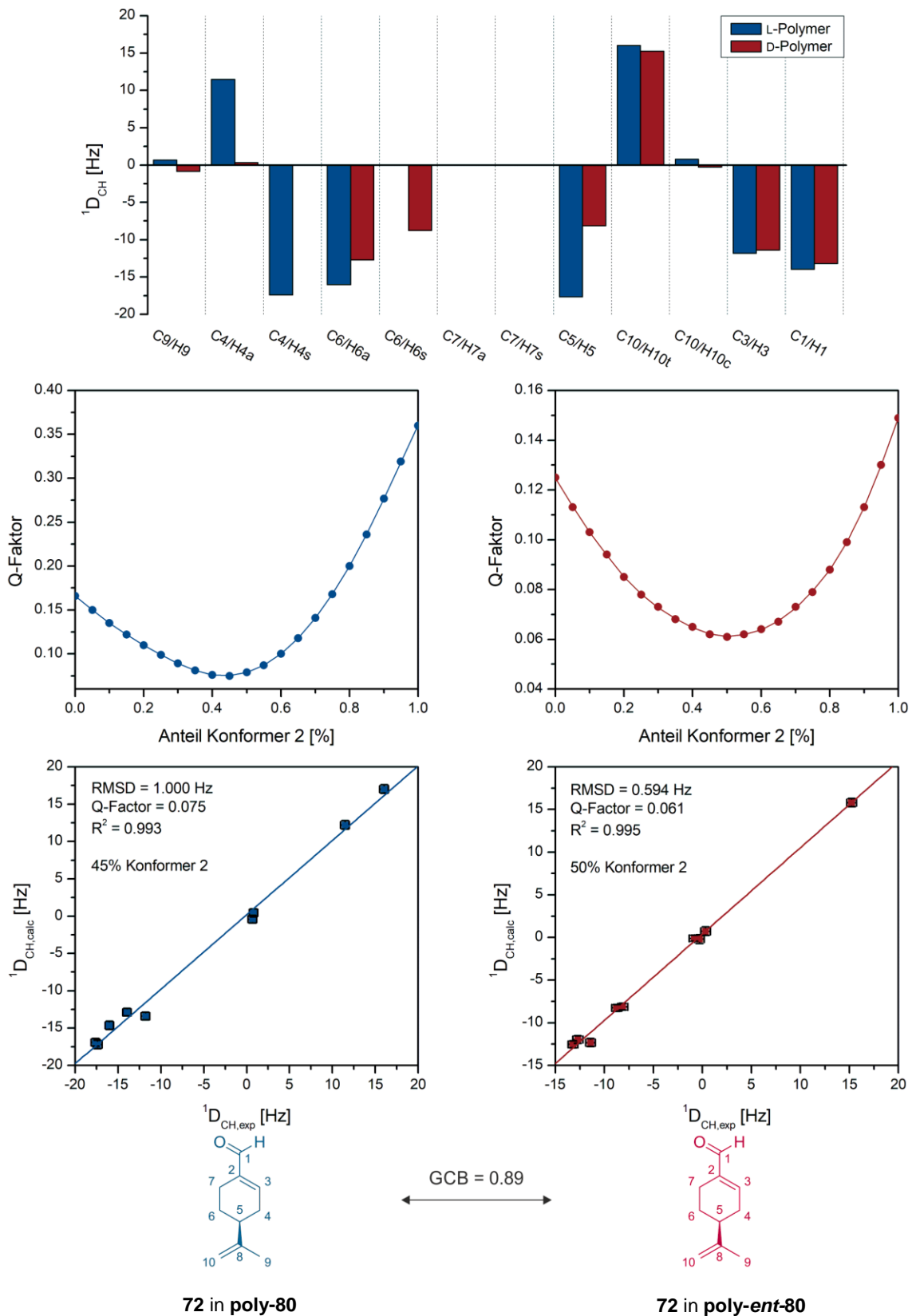
**Abbildung II.16:** Experimentell bestimmte RDCs von D-Fructoseacetone **69** in einer LLC-Phase von P(PA-L/D-Valinol)decanoat **poly-80/ent-80** (12.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>†</sup> berechneten RDCs in den beiden enantiomeren Alignmentmedien. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.29.



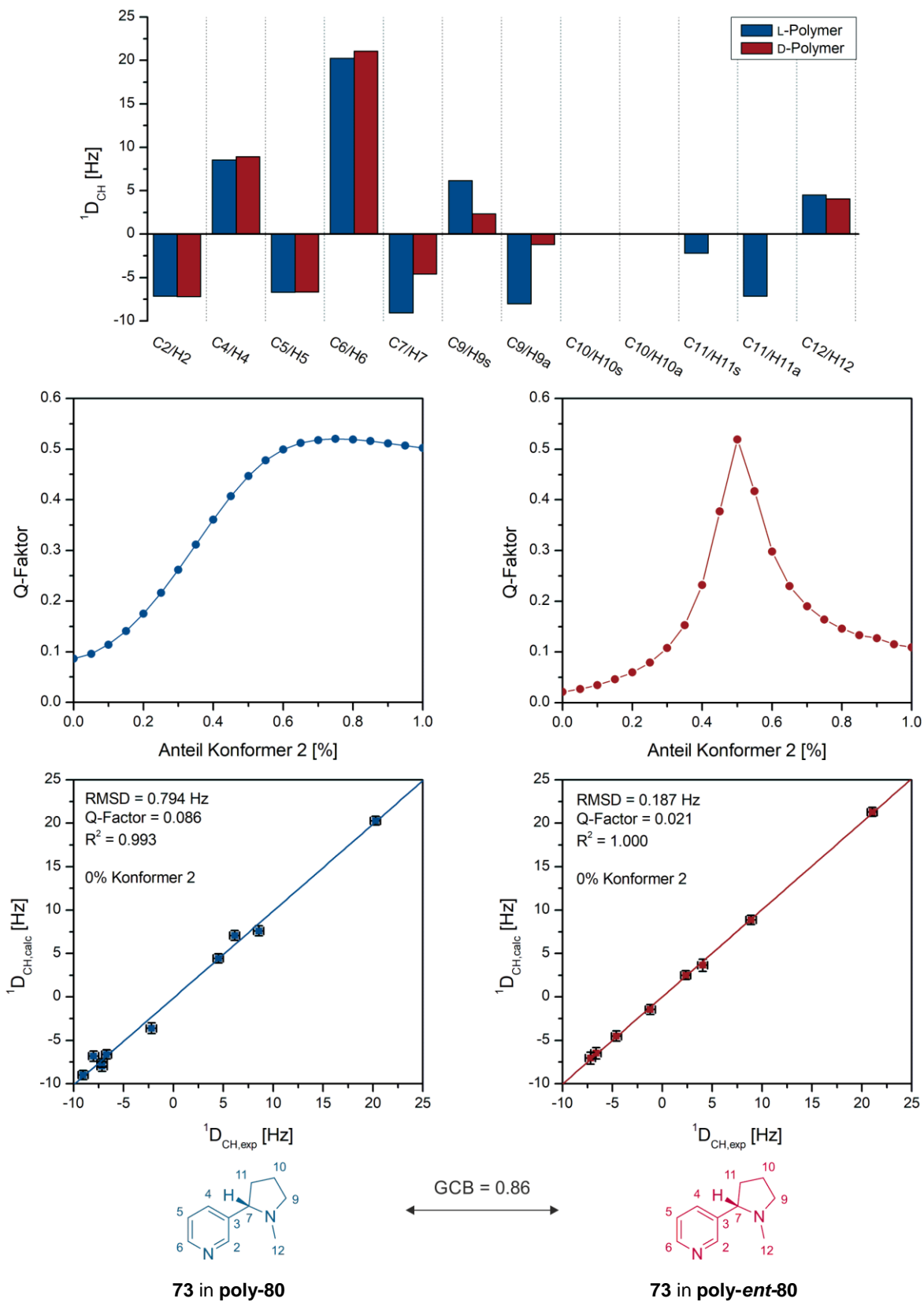
**Abbildung II.17:** Experimentell bestimmte RDCs von Campher in einer LLC-Phase von P(PA-L-Valinol)decanoat **poly-80** (12.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>†</sup> berechneten RDCs für beide Enantiomere. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27.



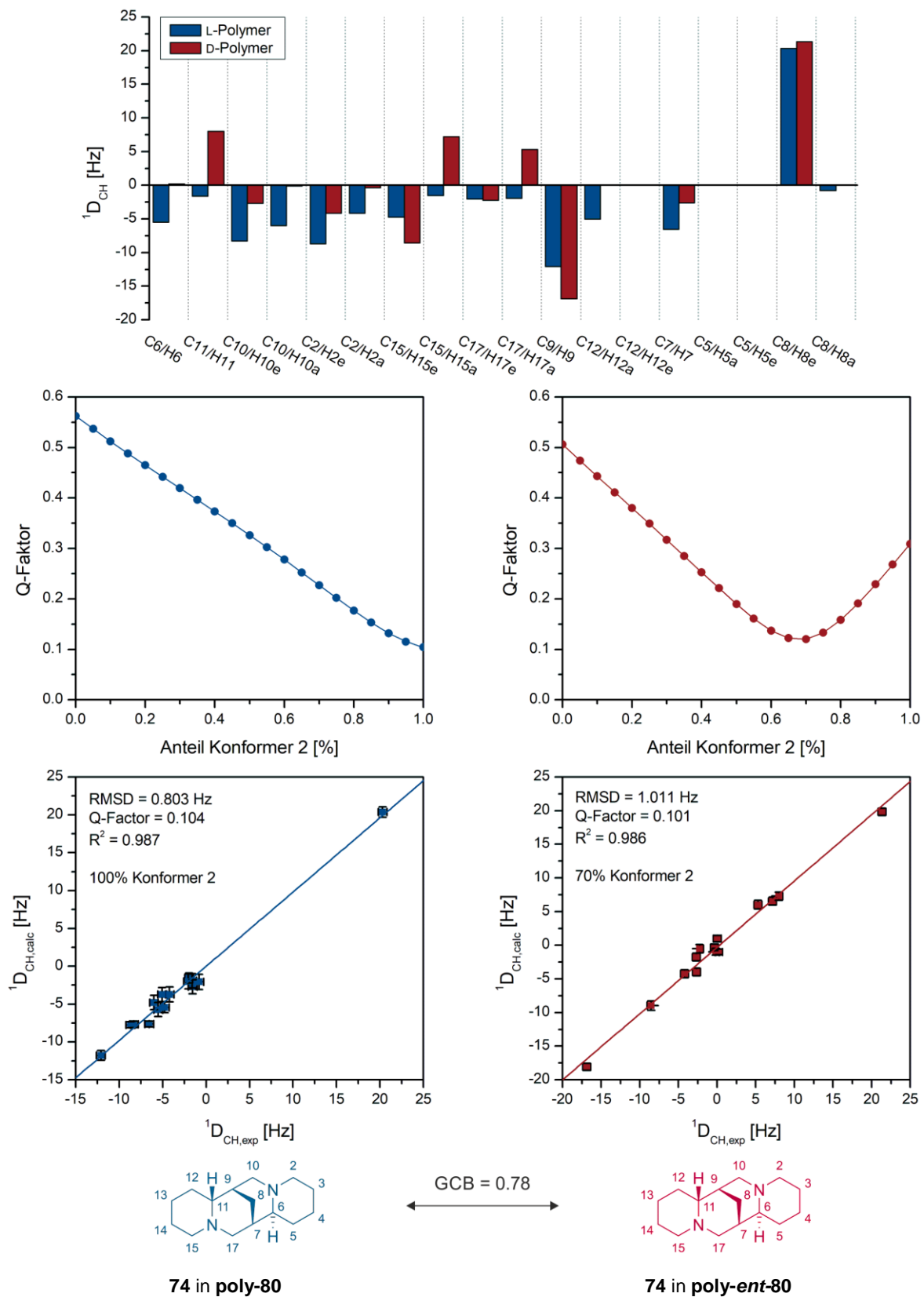
**Abbildung II.18:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-Carvon **71** in einer LLC-Phase von P(PA-L/D-Valinol)decanoat **poly-80/ent-80** (12.0% (w/w) in  $CDCl_3$ ), Bestimmung des *best-fit conformer ensemble* sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch<sup>+</sup>* berechneten RDCs in den beiden enantiomeren Alignmentmedien. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.29.



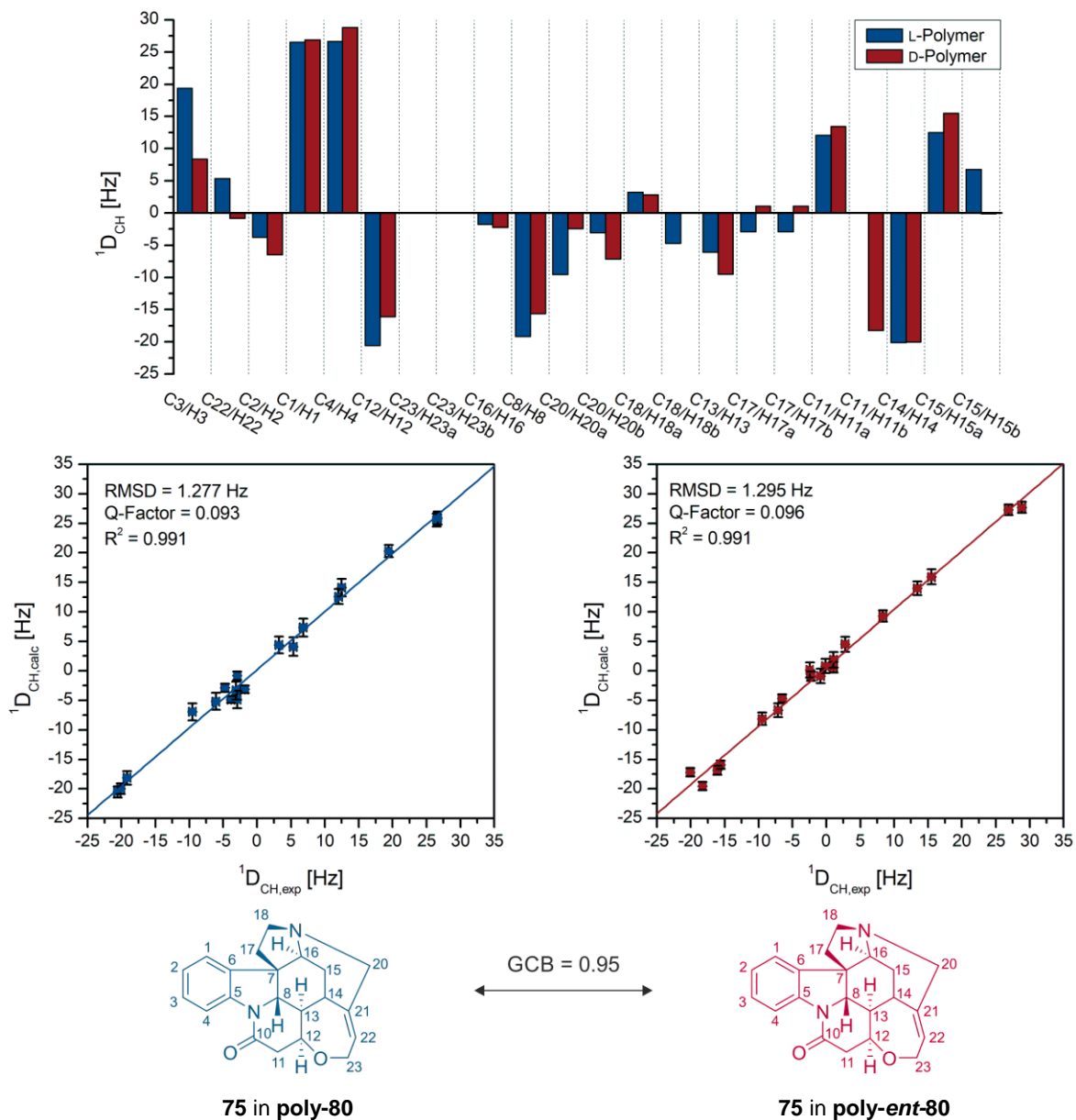
**Abbildung II.19:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-Perillaaldehyd **72** in einer LLC-Phase von P(PA-L/D-Valinol)decanoat **poly-80/ent-80** (12.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), Bestimmung des *best-fit conformer ensemble* sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch* berechneten RDCs in den beiden enantiomeren Alignmentmedien. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.29.



**Abbildung II.20:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-Nicotin **73** in einer LLC-Phase von P(PA-L/D-Valinol)decanoat **poly-80/ent-80** (12.0% (w/w) in CDCl<sub>3</sub>), Bestimmung des *best-fit conformer ensemble* sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden enantiomeren Alignmentmedien. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.29.

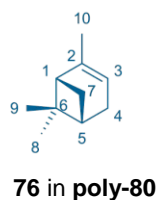
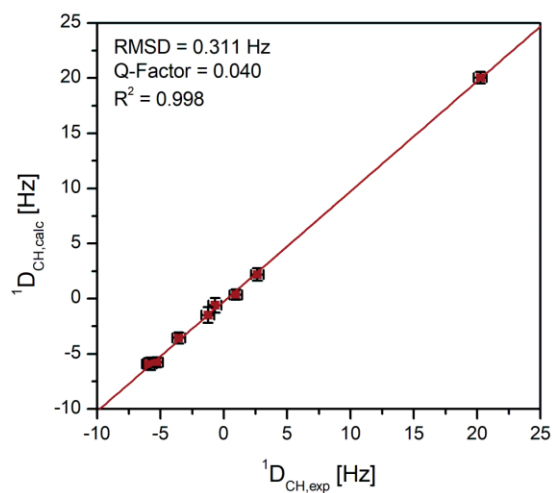
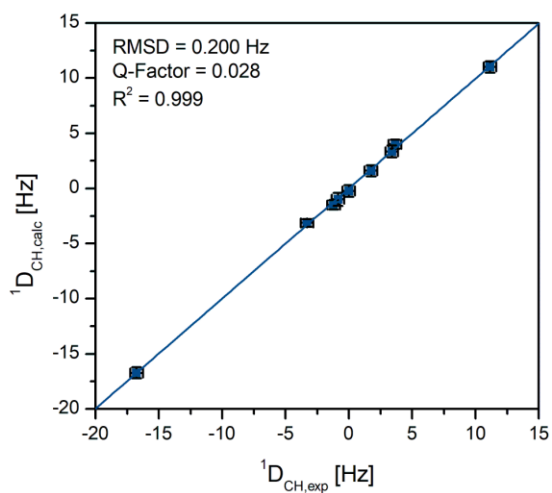
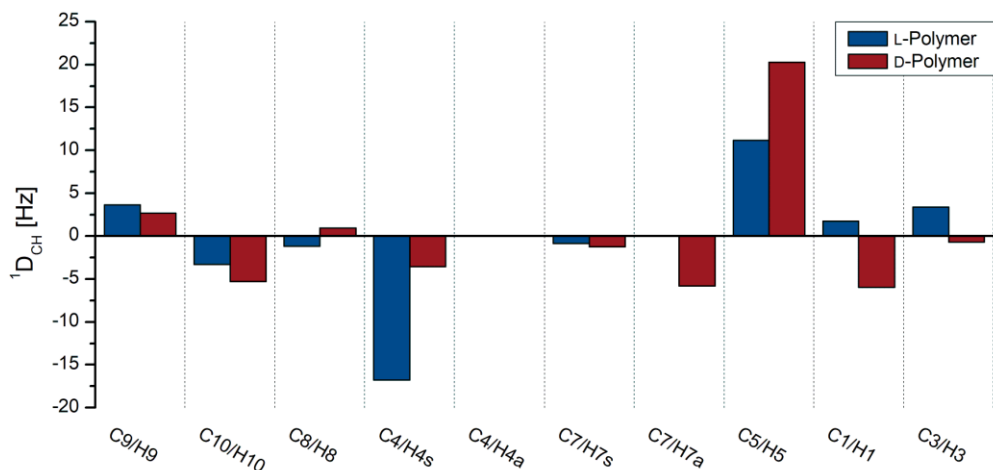


**Abbildung II.21:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-Sparteine **74** in einer LLC-Phase von P(PA-L/D-Valinol)decanoat **poly-80/ent-80** (12.0% (w/w) in  $CDCl_3$ ), Bestimmung des *best-fit conformer ensemble* sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden enantiomeren Alignmentmedien. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.29.

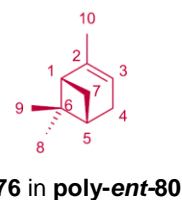


**Abbildung II.22:** Experimentell bestimmte RDCs von (-)-Strychnin **75** in einer LLC-Phase von P(PA-L/D-Valinol)decanoat **poly-80/ent-80** (12.0% (w/w) in  $CDCl_3$ ), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden enantiomeren Alignmentmedien. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.29.





GCB = 0.40



**Abbildung II.23:** Experimentell bestimmte RDCs von  $(-)\text{-}\alpha\text{-Pinen 76}$  in einer LLC-Phase von P(PA-L/D-Valinol)decanoat **poly-80/ent-80** (12.0% (w/w) in  $\text{CDCl}_3$ ), sowie Gegenüberstellung der experimentellen und mittels *ConArch*<sup>+</sup> berechneten RDCs in den beiden enantiomeren Alignmentmedien. Genaue Probenzusammensetzung in Tabelle 6.27 und Tabelle 6.29.

---

---

## Erklärungen laut Promotionsordnung

### **§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

### **§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

### **§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

### **§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den .....

---

Sonja Elke Fleckenstein, M.Sc.