
Synthese von Palladium-Alkin-Komplexen zur Polymerisation von Phenylisocyaniden



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Dissertation

von

Peter Laser, M.Sc.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Reggelin

Zweitgutachter: Prof. Dr. Herbert Plenio

Darmstadt 2024

Laser, Peter:

Synthese von Palladium-Alkin-Komplexen zur Polymerisation von Phenylisocyaniden

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-267529

Tag der mündlichen Prüfung: 17.05.2024

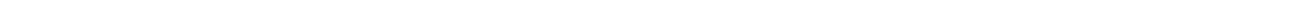
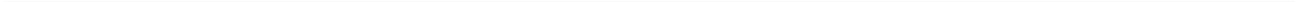
Veröffentlicht unter CC BY 4.0 International

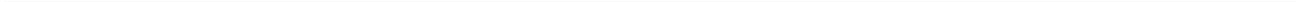
<https://creativecommons.org/licenses>

Tag der Einreichung: 21.03.2024

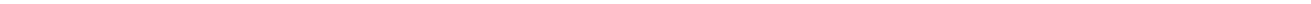
Tag der mündlichen Prüfung: 17.05.2024

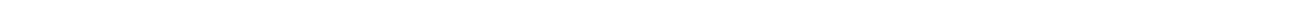
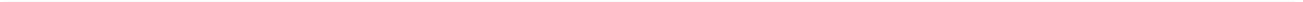
Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin im Fachbereich Chemie am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit Juni 2018 durchgeführt.





Meiner Familie.





Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei meinem Doktorvater MICHAEL REGGELIN bedanken, für die hervorragende Betreuung während der Promotion und den guten Input bei Fragen. Des Weiteren bedanke ich mich für die schöne Zeit außerhalb des Universitätsalltags auf der alten und neuen Gegengerade im Böllenfalltorstadion. Oh Lilie!

Ich danke STEFAN IMMEL für die Unterstützung bei fachlichen Fragen und netten, aufmunternden Gesprächen. Zudem bedanke ich mich für die Erstellung der Grafiken der Einkristallstrukturen. Hier gilt mein Dank auch Kathrin Hofmann für die Messungen der Kristalle.

Mein Dank gilt auch dem Personal im Arbeitskreis und Fachbereich. Danke an PHILIPP CZECHOWSKI und ULRIKE ROSENTRÄGER für die Messung von GPC und Schmelzpunkten. Danke an die NMR-Abteilung, REINHARDT MEUSINGER, JÖRG FOHRER und CHRISTINA SPAHNHEIMER, nicht nur für Messungen und Ratschläge, sondern auch für die netten Gespräche. Des Weiteren danke ich den Mitarbeitern der MS-Abteilung CHRISTIANE RUDOLPH, GÜL SAHINALP, SELINA FINN und ALEXANDER SCHIESSER. Ich danke der Mechanikwerkstatt, die hervorragende Arbeit bei Wartung von Ölpumpen oder Anfertigung von laborrelevanten Dingen geleistet haben. Außerdem danke ich dem Hausmeisterteam, allen voran REINER SCHÄDLER, der das Chemiegebäude mit seiner Ruhe zusammenhält und bei Problemen sofort zur Stelle ist.

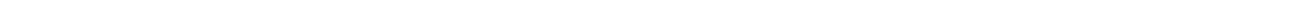
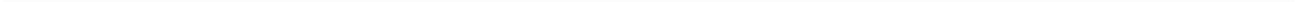
Ich bedanke ich bei den ehemaligen und aktuellen Doktoranden, die mich während der Promotion begleitet haben. Danke an ELLI und ALEX KREITER für den Türöffner in den AK. Danke an SVENJA WESP, KAI WOLF und MARKUS NOLL für eine gute Zeit in 554. Danke MAX FLECKENSTEIN für eine schöne und lustige Zeit im Labor 539, danke JHILMIL HOSSAIN und SARAH OTTO für Späße im *Ladylab*. Danke an DOMINIK BAUER und ERIK FRIEDRICH für die netten Kaffeepausen und guten Gespräche.

Für die Korrektur dieser Arbeit und wertvollen Input gilt mein Dank SONJA FLECKENSTEIN und DOMINIC SCHIRRA.

Ein besonderer Dank gilt meinen langjährigen Freunden, den GTHAF. Einen solchen Freundeskreis findet man selten. Ich danke außerdem meinem guten Freund PHILIPP SEVATSCHOUNI für die gute Zeit mit ihm und die Flucht aus dem Alltag in fremde Welten von *Dungeons and Dragons*.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung Danken. Danke FABIAN, MAMA und PAPA.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau HENRIKE LASER, die mich auch in den schwierigsten Zeiten bedingungslos unterstützt hat.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	3
2.1	Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie	3
2.1.1	Isotrope NMR-Parameter	3
2.1.2	Anisotrope NMR-Parameter	5
2.2	Softwarebasierte Auswertung anisotroper NMR-Parameter	9
2.3	Alignmentmedien	15
2.3.1	SAG-Medien	15
2.3.2	Flüssigkristalline Phasen	16
2.4	Polyphenylisocyanide	23
2.4.1	Synthese von Palladium-Alkin-Komplexen	25
2.4.2	Reaktion von Palladium-Alkin-Komplexen mit Isocyaniden	26
3	Zielsetzung	32
4	Ergebnisse	33
4.1	Lösungsmiteinfluss auf die Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26 mit Palladium-Alkin-Komplex 66	33
4.1.1	Synthese des Monomers PIC-L-AlaDec L-26	33
4.1.2	Synthese des Palladium-Anisylalkin-Komplex 66	35
4.1.3	Polymerisation und chiroptische Untersuchungen	35
4.1.4	Thermische Behandlung von PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[66]	37
4.2	Einfluss des Alkin-Rests auf die Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26	38
4.2.1	Synthese der Palladium-Alkin-Komplexe mit unterschiedlicher Substitution am Alkin	38
4.2.2	Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26 mit verschiedenen Palladium-Alkin-Komplexen und Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere	40

4.2.3	Interpretation der chiroptischen Daten Anhand von Einkristallstrukturen der Palladium-Alkin-Komplexe	42
4.3	Untersuchung des Verhaltens der Polymerisation durch Palladium-Alkin-Komplexe in Abhängigkeit der Aminosäurefunktionalität	43
4.4	Synthese von Copolymeren	50
4.4.1	<i>one-pot</i> -Synthese von Copolymeren	50
4.4.2	Synthese von Block-Copolymeren durch Makroinitiatoren	51
4.5	Verwendung der Polymere als Alignmentmedium und Vergleich mit der Literatur	54
4.5.1	RDC-Breitbandstudie in LLC-Phasen von PPIC-L/D-AlaDec <i>poly-L/D-26-[105]_{anisotrop}</i>	55
4.5.2	RDC-Breitbandstudie in LLC-Phasen von PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29-[105]</i>	64
4.5.3	RDC-Analyse von IPC mit <i>poly-L-26-b-D-26-[105]</i>	66
5	Zusammenfassung und Ausblick	68
5.1	Zusammenfassung	68
5.2	Ausblick	71
6	Experimentalteil	73
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	73
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	78
6.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Dehydratisierung von Formamiden nach UGI (AAV1)	78
6.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Amidkupplung nach STEGLICH (AAV2)	78
6.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Phenylisocyaniden (AAV3)	78
6.3	Synthese der Palladium-Alkin-Komplexe	79
6.3.1	Synthese von <i>trans</i> -Chloro(4-methoxyphenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 66	79
6.3.2	Synthese von <i>trans</i> -Chloro(4- <i>N,N</i> -Dimethylaminophenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 108	80
6.3.3	Synthese von <i>trans</i> -Chloro(4-Nitrophenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 107	82

6.3.4	Synthese von <i>trans</i> -Chloro-ethinyl-bis(triethylphosphino)-palladium(II)	70	83
6.3.5	Synthese von <i>trans</i> -Chloro-hexinyl-bis(triethylphosphino)-palladium(II)	80	84
6.3.6	Synthese von <i>trans</i> -Chloro-(<i>N,N</i> -dimethyl-2-propinamid)-bis(triethylphosphino)-palladium(II)	109	85
6.3.7	Synthese von <i>trans</i> -Chloro-(3,3-dimethyl-1-butinyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II)	105	86
6.3.8	Synthese von <i>trans</i> -Chloro-(trimethylsilylethinyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II)	106	88
6.4	Monomersynthese		89
6.4.1	Synthese von 4-Formamidobenzoesäure	93	89
6.4.2	Synthese von 4-Formamidobenzoesäurepentafluorphenylester	126	89
6.4.3	Synthese von 4-Isocyanobenzoesäurepentafluorphenylester	124	90
6.4.4	Synthese von <i>N</i> (4-formamidobenzoyl)-aminoisobuttersäuredecylester	145	91
6.4.5	Synthese von <i>N</i> (4-Isocyanobenzoyl)-aminoisobuttersäuredecylester	73	92
6.4.6	Synthese von <i>N</i> (4-formamidobenzoyl)-L/D-alanindecylester L/D-	94	92
6.4.7	Synthese von <i>N</i> (4-isocyanobenzoyl)-L/D-alanindecylester L/D-	26	93
6.4.8	Synthese von <i>N</i> (4-formamidobenzoyl)-L-valindecylester L-	118	94
6.4.9	Synthese von <i>N</i> (4-isocyanobenzoyl)-L-valindecylester L-	29	95
6.4.10	Synthese von <i>N</i> (4-formamidobenzoyl)-L-phenylalanindecylester L-	119	96
6.4.11	Synthese von <i>N</i> (4-isocyanobenzoyl)-L-phenylalanindecylester L-	121	97
6.4.12	Synthese von <i>N</i> (4-isocyanobenzoyl)-L-serindecylester L-	127	98
6.4.13	Synthese von <i>N</i> (4-formamidobenzoyl)-L-serindecylester L-	120	99
6.4.14	Synthese von <i>N</i> (4-formamidobenzoyl)-L-methoxybenzoylserindecylester L-	123	100
6.4.15	Synthese von <i>N</i> (4-isocyanobenzoyl)-L-methoxybenzoylserindecylester L-	114	101
6.4.16	Synthese von <i>N</i> -Boc-L-Tryptophandecylester L-	134	102
6.4.17	Synthese von L-Tryptophandecylester Hydrochlorid L-	132	103
6.4.18	Synthese von <i>N</i> (4-isocyanobenzoyl)-L-tryptophandecylester L-	131	104
6.4.19	Synthese von <i>N</i> (4-isocyanobenzoyl)-L-tyrosindecylester L-	129	105
6.5	Polymersynthese		107

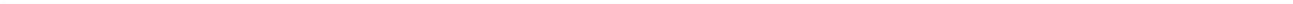
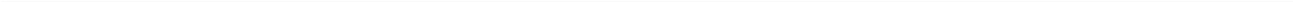
6.5.1	Synthese von PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[70]	107
6.5.2	Synthese von PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[80]	108
6.5.3	Synthese von PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[105]	109
6.5.4	Synthese von PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[106]	111
6.5.5	Synthese von PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[109]	112
6.5.6	Synthese von PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[66]	113
6.5.7	Synthese von PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[107]	115
6.5.8	Synthese von PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[108]	116
6.5.9	Synthese von PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-[105]	117
6.5.10	Synthese von PPIC-L-ValDec <i>poly</i> -L-29-[105]	118
6.5.11	Synthese von PPIC-L-PheDec <i>poly</i> -L-121-[105]	119
6.5.12	Synthese von PPIC-L-SerDec <i>poly</i> -L-127-[105]	121
6.5.13	Synthese von PPIC-L-TyrDec <i>poly</i> -L-129-[105]	122
6.5.14	Synthese von PPIC-L-TrpDec <i>poly</i> -L-131-[105]	123
6.5.15	Synthese von PPIC-AibDec <i>poly</i> -73-[66]	124
6.5.16	Synthese von PPIC-L-MetSerphenolDec <i>poly</i> -L-114-[105]	125
6.5.17	Synthese von PPIC-L-AlaDec- <i>stat</i> -L-ValDec <i>poly</i> -L-26- <i>stat</i> -L-29-[105]	126
6.5.18	Synthese von PPIC-L-AlaDec- <i>b</i> -L-ValDec <i>poly</i> -L-26- <i>b</i> -L-29-[105]	127
6.5.19	Synthese von PPIC-L-ValDec- <i>b</i> -L-ValDec <i>poly</i> -L-29- <i>b</i> -L-29-[105]	128
6.5.20	Synthese von PPIC-L-AlaDec- <i>b</i> -D-AlaDec <i>poly</i> -L-26- <i>b</i> -D-26-[105]	129
6.6	Anisotrope NMR-Messungen	130
6.6.1	Probenpräparation	130
6.6.2	Probenzusammensetzungen der flüssigkristallinen Phasen	130
6.6.3	Extrahierte RDCs	132
7	Literaturverzeichnis	136
8	Anhang	145
8.1	Röntgenstrukturanalyse	145

8.2	Strukturkoordinaten und isotrope Daten der untersuchten Analyten	149
8.3	RDC-Analysen verschiedener Analyten in PPIC-L/D-AlaDec <i>poly-L/D-26-</i> [105] <i>anisotrop</i>	156
8.4	RDC-Analysen verschiedener Analyten in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29-[105]</i>	164
8.5	Verzeichnisse	170
8.5.1	Abbildungsverzeichnis	170
8.5.2	Schemataverzeichnis	178
8.5.3	Tabellenverzeichnis	180

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
aq.	wässrig
BTA	Benzol-1,3,5-tricarboxamid
CD	Circulardichroismus
CLIP	<i>clean inphase</i>
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
GSA	<i>chemical shift anisotropy</i>
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMT-MM	(4-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-4-methyl-morpholiniumchlorid
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EE	Essigsäureethylester
EFG	elektrischer Feldgradient
EI	<i>electron ionisation</i>
ESI	<i>electron spray ionisation</i>
fc-rDG	<i>floating chirality-restrained distance geometry</i>
FT	Fourier-Transformation
GCB	<i>generalized cosine beta</i>
ges.	gesättigt
GO	Graphenoxid
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HR	<i>high resolution</i>
HSQC	heteronuclear single quantum correlation
IPC	Isopinocampheol
IR	Infrarotspektroskopie

LLC	<i>lyotropic liquid crystal</i>
MCMT	<i>multiple-conformer-multiple-tensor</i>
MCST	<i>multiple-conformer-single-tensor</i>
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOE	<i>nuclear OVERHAUSER effect</i>
OPA	Oligopeptid Amphiphil
ORD	Optische Rotationsdispersion
PBLA	Poly-(β -L-aspartat)
PBLG	Poly-(γ -benzyl-L-glutamat)
PBMLG	Poly-(γ - <i>p</i> -biphenylmethyl-L-glutamat)
PCBLL	Poly-(ϵ -carbobenzyloxy-L-lysin)
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
PELG	Poly-(γ -ethyl-L-glutamat)
PIC	Phenylisocyanid
PPA	Polyphenylacetylen
PEMG	Poly-(<i>N</i> -methyl- <i>N'</i> -(<i>R</i>)-1-phenylethylguanidin)
PPIC	Polyphenylisocyanid
PPLA	Poly-(β -phenethyl-L-aspartat)
PS	Polystyrol
PSPLG	Poly-(γ -(<i>S</i>)-perillyl-L-glutamat)
RCSA	<i>residual chemical shift anisotropy</i>
RDC	<i>residual dipolar coupling</i>
RMSD	<i>root mean square deviation</i>
RQC	<i>residual quadrupolar coupling</i>
RT	Raumtemperatur
SAG	<i>strain induced alignment in a gel</i>
SCMA	<i>single-conformer multi-alignment</i>
SCST	<i>single-conformer-single-tensor</i>
SVD	<i>singular value decomposition</i>
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett



1 Einleitung

Eine der wohl wichtigsten Eigenschaften des Menschen ist dessen Neugier, das Verlangen Dinge zu hinterfragen, zu verstehen und erklären zu können. Sie ist der Antrieb für die Wissenschaft. Durch sie versuchen wir vom kleinsten Elementarteilchen bis in die Tiefen des Universums dem Unbekannten auf den Grund zu gehen.^[1-2] Für den Chemiker ist es das Verstehen der Zusammensetzung der Materie, sowohl qualitativ als auch quantitativ, der Reaktion verschiedener chemischer Verbindungen sowie deren Charakterisierung. Die altvorderen Chemiker verließen sich vor allem auf ihre Sinne (Sehen, Riechen und Schmecken) zur Analyse wodurch beispielsweise die Isocyanide als Verbindungen beschrieben wurden, die einen „penetranten, höchst unangenehmen“^[3] sowie „unerträgliche[n] Geruch und [...] bittere[n] Geschmack“^[4] besitzen. Die eigene Neugier verleitet heute noch dazu an den eigens hergestellten Substanzen vorsichtig zu riechen. Um diese jedoch genau zu charakterisieren sind moderne Analysemethoden notwendig.

Vor allem in der organischen Chemie ist die Strukturaufklärung unerlässlich. Während mit Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie oder Elementaranalyse zwar qualitative und quantitative Aussagen über ein Molekül getroffen werden können, bleibt die Konnektivität der einzelnen Atome jedoch unklar. Die für die organische Chemie wichtigste Analysemethode stellt deshalb die in den 1946 gefundene, seit den 1970ern gängigste und seitdem immer weiter verbesserte Kernresonanzspektroskopie (NMR, *nuclear magnetic resonance*) dar. Mittlerweile ist die 2D-Strukturaufklärung durch 1D- und 2D-NMR-Experimente routinemäßig ohne viel Aufwand möglich. Zur Ermittlung der 3D-Struktur haben sich die Auswertung von *J*-Kopplungen^[5-7] und der NOE (engl. *nuclear OVERHAUSER effect*)^[8-10] bewährt. Diese isotropen NMR-Parameter haben jedoch den Nachteil auf einen kleinen räumlichen Abstand limitiert zu sein, sodass es wünschenswert ist, auf anisotrope, richtungsabhängige NMR-Parameter zurückgreifen zu können.

Im Festkörper oder sehr stark orientierenden Medien überwiegen meist die anisotropen dipolaren Kopplungen und können komplizierte kaum auswertbare Spektren ergeben.^[11] Um solche anisotropen NMR-Observablen leichter auswertbar zu machen, müssen die Kopplungen im Bereich der skalaren Kopplungen liegen. Dafür wurden Orientierungsmedien entwickelt, die einen Analyten nur schwach orientieren und man dipolare Restkopplungen (engl. *residual dipolar couplings*, RDCs) messen kann.^[12-16] Diese sind parametrisierungsfreie, globale Observablen, mit deren Hilfe 3D-Strukturaufklärung möglich ist. Als Orientierungsmedien werden in der Literatur sowohl Polymergele als auch Flüssigkristalle beschrieben, wobei letztere historisch gesehen den Grundstein für die Extraktion von RDCs gelegt haben.

Die Verwendung helikal-chiraler Polymere hat den Charme, dass aus einer Probe des Enantiomers eines chiralen Analyten stereospezifische Informationen gewonnen werden können. Neben den weit verbreiteten Polypeptiden^[17-25] sind von BERGER^[26] und WESP^[27-28] Polyphenylisocyanide erfolgreich als Orientierungsmedien eingesetzt worden. Diese können auf verschiedene Weise polymerisiert werden,^[29-30] wobei häufig Nickelchlorid verwendet wird.^[26, 28, 31-33] Verglichen mit der von YASHIMA und WU entwickelten Polymerisation durch Palladium-Alkin-Komplexe^[34-37], werden jedoch durch Polymerisation mit Nickelsalzen Polymere mit einem geringeren Drehwert erhalten, was entweder auf mehr Umkehrpunkte in der Helix oder Gemische aus links- und rechtsgängigen Helices hindeutet. Es wäre daher wünschenswert Polymere mit hoher Helikalität zu synthetisieren und diese auf ihre Orientierungseigenschaften, mit Fokus auf den Erhalt stereospezifischer Informationen, zu untersuchen.

Aus diesem Grund beschreibt diese Arbeit Untersuchungen zur Polymerisation von Phenylisocyaniden mit Palladium-Alkin-Komplexen zu helikal-chiralen Polymeren mit Fokus auf die chiroptischen Eigenschaften und anschließendem Einsatz dieser Polymere als Orientierungsmedien in der anisotropen NMR-Spektroskopie.

2 Stand der Forschung

2.1 Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie

2.1.1 Isotrope NMR-Parameter

Durch die schnelle, einfache Probenpräparation und die in Relation zum Informationsgewinn sehr kurze Messzeit stellt die NMR-Spektroskopie die wichtigste Analysemethode zur Strukturaufklärung organischer Moleküle dar. Sie ist die einzige Methode, die es erlaubt Strukturinformationen von gelösten Substanzen mit atomarer Auflösung zu erhalten. Mit einem einfachen 1D- ^1H -NMR-Experiment gewinnt man durch die chemische Verschiebung δ der Signale Informationen über die chemische Umgebung des Kerns, durch die skalare Kopplung J kann oft die Konnektivität einzelner Kerne bestimmt und somit das Molekülgerüst inklusive möglicher funktioneller Gruppen aufgeklärt werden. Für weitere Strukturinformationen kann zudem auf eine Vielzahl von 2D-NMR-Experimenten zurückgegriffen werden. Dabei sind als einige Beispiele sowohl homonukleare (COSY^[38], engl. *correlation spectroscopy*) als auch heteronukleare (HSQC^[39], engl. *heteronuclear single quantum correlation*, HMBC^[40], engl. *heteronuclear multiple bond correlation*) genannt, durch die eine Bestimmung der Konstitution erleichtert wird oder gar erst möglich wird.

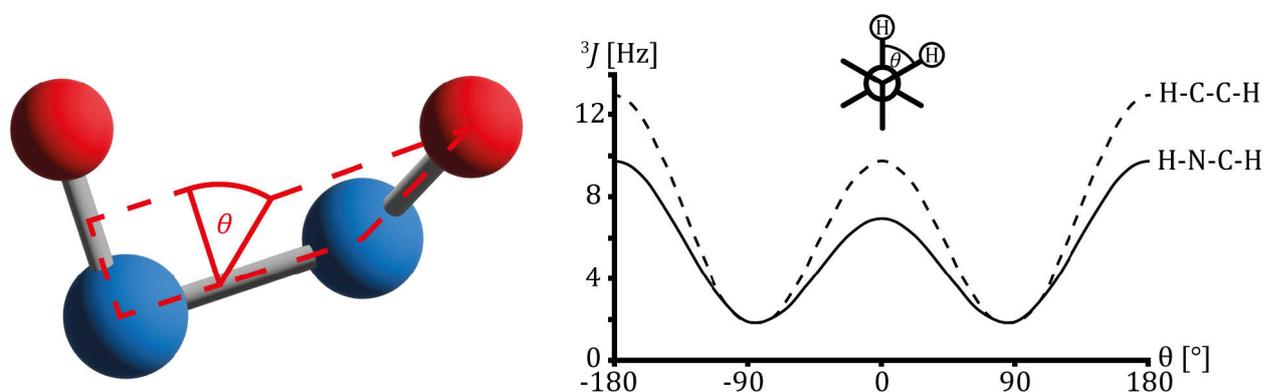


Abbildung 2-1: Links: Diederwinkel zwischen zwei Protonen (rot), die an Heteroatome binden. Rechts: Größe der 3J -Kopplung in Abhängigkeit des Diederwinkels beschrieben durch die KARPLUS-Gleichung 1. Abbildung angelehnt an die Literatur.^[41]

$$^3J_{\text{HH}}(\theta) = A \cos^2 \theta + B \cos \theta + C \quad (1)$$

J	Skalare Kopplung	A, B, C	KARPLUS-Konstanten
θ	Diederwinkel		

Es können zur Aufklärung von Konfiguration und Konformation weitere Parameter vonnöten sein. Zur 3D-Strukturaufklärung mittels NMR kann die eben beschriebene skalare Kopplung über drei

Bindungen 3J zwischen den Kernen I und S betrachtet werden. Die Größe der Kopplung hängt von Abstand und Grad der Überlappung von Orbitalen der betrachteten Kerne ab. Diese Orbitalüberlappung sorgt für den sinusoidalen Verlauf zwischen der Größe der Kopplung und dem Diederwinkel (Abbildung 2-1, rechts) und ist in der KARPLUS-Gleichung 1 beschrieben.^[5-7] So lassen sich Aussagen über die Lage zweier Protonen eines H-C-C-H- oder auch H-N-C-H-Fragments zueinander machen (Abbildung 2-1, links).

Beispielsweise können so E/Z-Isomeren oder relative Stellungen von Protonen in Cyclohexylgerüsten und somit das Substitutionsmuster bestimmt werden. Angewendet werden kann die KARPLUS-Beziehung jedoch nicht ohne Weiteres, da die Parameter A , B und C empirisch bestimmt werden müssen und die Umgebung der beobachteten Kerne, sowie magnetische Momente nicht berücksichtigt. Hier kann entweder auf Parameter aus Referenzsubstanzen oder Computer gestützte Rechnungen zurückgegriffen werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die von HAASNOOT, DE LEEUW und ALTONA entwickelte HLA-Gleichung zu verwenden, die die Elektronegativität der benachbarten Kerne berücksichtigt. Hierfür sei auf die Literatur verwiesen.^[42]

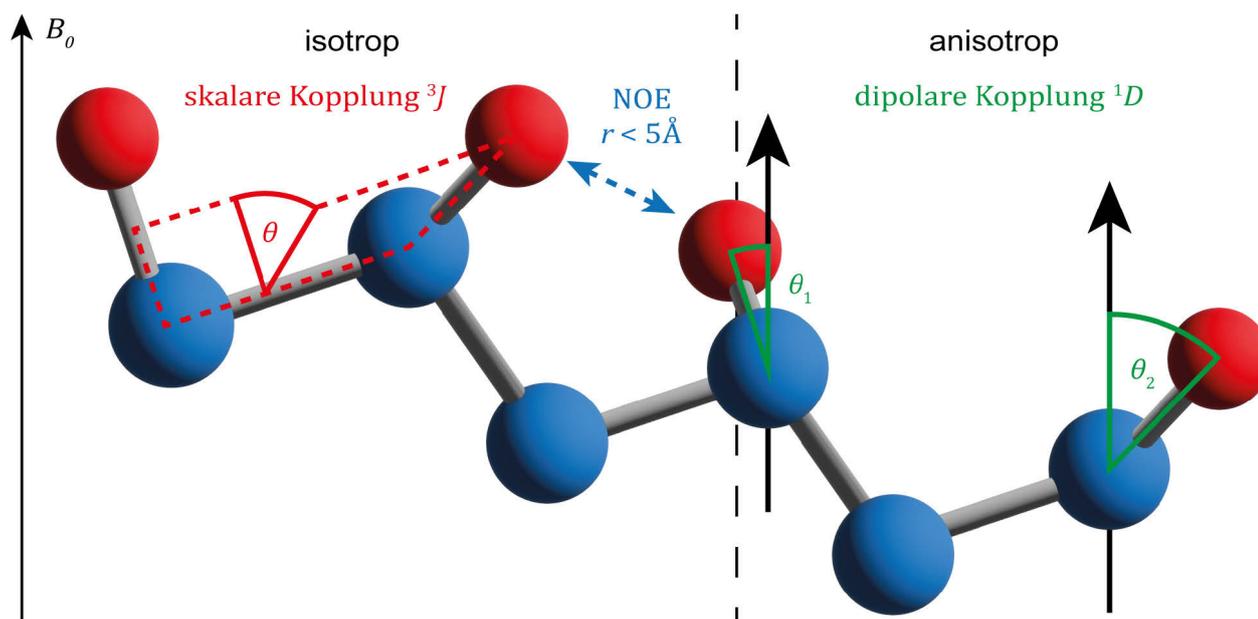


Abbildung 2-2: Übersicht der wichtigsten NMR-Parameter zur Gewinnung von 3D-Strukturinformationen durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. In isotroper Umgebung kann hierfür die indirekte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in Form der skalaren Kopplung (rot) oder der NOE als Dipol-Dipol-Relaxation genutzt werden. In anisotroper Umgebung ist die Bestimmung von Winkeln und Abständen von internuclearen Vektoren durch direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich. Abbildung angelehnt an die Literatur.^[41]

In isotroper Umgebung kann neben der skalaren Kopplung (Abbildung 2-2, rot) zudem der NOE (*engl. nuclear OVERHAUSER effect*)^[8-10, 43], die dipolare Kreuzrelaxation zweier Kernspins, zur 3D-Strukturaufklärung genutzt werden. Die Wechselwirkung der Kerne findet hierbei über den Raum und nicht über Bindungen hinweg statt und korreliert somit mit dem Abstand r^{-6} zueinander, sodass

in der Regel maximal Abstände von 4-5 Å ermittelt werden können (Abbildung 2-2, blau).^[43-44] Durch die Proportionalität der Signalintensität zum Abstand der Kernspins kann so die Distanz derer bestimmt werden. Es können somit auch in isotroper Lösung wichtige Informationen über Konfiguration und Konformation erhalten werden, was seit den 80iger Jahren mit großem Erfolg insbesondere zur Bestimmung der Konformation von Biomakromolekülen geführt hat.^[45] Dennoch kann es sinnvoll sein in anisotroper Umgebung weitere NMR-Parameter zu ermitteln, die im folgenden Kapitel beschrieben werden.

2.1.2 Anisotrope NMR-Parameter

Während in isotroper Lösung durch Diffusion sowohl Translations als auch Rotationsbewegungen der Analytmoleküle für alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind, sind diese im Festkörper meist stark eingeschränkt, wodurch anisotrope Eigenschaften dominieren. Diese richtungsabhängigen NMR-Parameter führen bei starker Orientierung dann zu komplexen Spektren. In flüssigkristallinen schwach orientierenden Medien hingegen besteht nur eine geringe Ordnung, sodass diese Parameter gut zugänglich sind. Zu diesen anisotropen Parametern gehören sowohl dipolare und quadrupolare Kopplung als auch die chemische Verschiebungsanisotropie.^[11, 46-49]

2.1.2.1 Quadrupolare Kopplung

Kerne mit einer Spinquantenzahl $I \geq 1$ besitzen neben dem magnetischen Dipolmoment durch die ellipsoide Ladungsverteilung zudem ein elektrisches Quadrupolmoment.

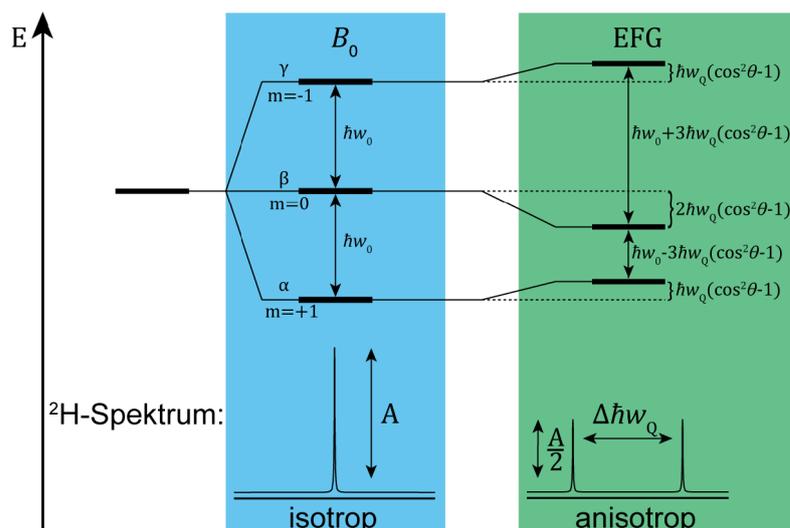


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Aufspaltung der Energieniveaus eines Deuteriumkerns ($I=1$) durch den ZEEMAN-Effekt in isotroper Umgebung (blau) und den Einfluss des EFG in anisotroper Umgebung (grün), der zur Aufhebung der Entartung und somit zur Aufspaltung im ^2H -NMR-Spektrum führt, wobei hier eine positive Quadrupolaufspaltung angenommen wird.^[50-51]

Durch ein externes Magnetfeld B_0 spalten sich durch den ZEEMAN-Effekt drei mögliche Energieniveaus auf, die in isotroper Umgebung äquidistant sind (Abbildung 2-3, blau) und somit die gleiche Resonanzfrequenz besitzen. In einem ^2H -NMR-Spektrum ($I = 1$) resultiert daraus ein Singulett.^[50-51]

In anisotroper Umgebung erfährt ein Kern den Einfluss des elektrischen Feldgradienten (EFG), wodurch die Energieniveaus nach erster störungstheoretischer Näherung gemäß Gleichung 2 verschoben werden.

$$E_m = -\hbar w_0 m + \hbar w_q (3 \cos^2 \theta - 1)(3m^2 - I(I + 1)) \quad (2)$$

\hbar	PLANCK-Konstante	w_0	Lamorfrequenz
m	Magnetquantenzahl	w_q	Verschiebungsfrequenz
θ	Winkel zwischen B_0 und Richtung des EFG	I	Spinquantenzahl

Für den Deuteriumkern mit $I=1$ folgt somit Gleichung 3, wobei der erste Summand die ungestörten ZEEMAN-Niveaus beschreibt und der zweite die Verschiebung durch den EFG.

$$E_m = -\hbar w_0 m + \hbar w_q (3 \cos^2 \theta - 1)(3m^2 - 2) \quad (3)$$

Aus dieser Verschiebung der Energieniveaus resultiert eine Aufspaltung im ^2H -NMR-Spektrum mit halber Intensität $\frac{A}{2}$ pro Signal und dem Abstand entsprechend der quadrupolaren Kopplung $\Delta \hbar w_q$. In den später näher erläuterten flüssigkristallinen Phasen kann die Quadrupolaufspaltung neben dem Nachweis einer anisotropen Phase zudem zur Abschätzung der Orientierungsstärke des Alignmentmediums bei gleicher Orientierung des Analyten herangezogen werden, da sie nach Gleichung 4 vom Orientierungsparameter $S_{\text{C-D}}$ abhängt, wenn angenommen wird, dass der EFG entlang der Kohlenstoff-Deuterium-Bindung verläuft.^[52]

$$\Delta \hbar w_q = \frac{3}{2} K_{\text{C-D}} S_{\text{C-D}} \quad (4)$$

$K_{\text{C-D}}$	Quadrupolkopplungskonstante	$S_{\text{C-D}}$	Orientierungsparameter der C-D-Bindung
------------------	-----------------------------	------------------	--

Neben der Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittels können auch residuale quadrupolare Kopplungen (RQCs) von Analyten zur Strukturaufklärung gemessen werden, die aber kein Bestandteil dieser Arbeit sind, weshalb auf die Literatur verwiesen wird.^[53]

2.1.2.2 Chemische Verschiebungsanisotropie

In isotroper Umgebung ist die chemische Verschiebung unerlässlich zur Strukturaufklärung, da sie direkt von der chemischen Umgebung des untersuchten Kerns abhängt. Grund hierfür sind die an den Kern gebundenen Elektronen, die durch ihre magnetische Suszeptibilität das äußere angelegte

Magnetfeld B_0 teilweise abschirmen und so zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz des Kerns und Änderung des effektiven Magnetfelds B_{eff} führen (Gleichung 5).^[54]

$$B_{\text{eff}} = \sigma B_0 \quad (5)$$

B_{eff}	Lokales Magnetfeld	σ	Abschirmungstensor
B_0	Äußeres Magnetfeld		

Dabei spielen neben dem Molekülgerüst (σ_{mol}) auch äußere Faktoren wie Lösungsmittel, Temperatur oder pH-Wert (σ_{bulk}), aber auch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander (σ_{lokal}) eine Rolle, die im Abschirmungstensor σ zusammengefasst sind (Gleichung 6).^[47]

$$\sigma = \sigma_{\text{mol}} + \sigma_{\text{lokal}} + \sigma_{\text{bulk}} \quad (6)$$

Da die Elektronen nicht kugelsymmetrisch verteilt sind, ergibt sich eine Anisotropie der Verschiebung, die sich in isotroper Umgebung zu Null mittelt, in Orientierungsmedien aber messbar wird. Dabei besteht jedoch das Problem, dass das Medium selbst Einfluss auf den Abschirmungstensor nimmt.^[46] Es muss also die Differenz des Abschirmungstensors in isotroper und anisotroper Umgebung gebildet werden, woraus Gleichung 7 resultiert.^[47]

$$\Delta\sigma = \sigma^{\text{iso}} - \sigma^{\text{aniso}} = \Delta\sigma_{\text{mol}} + \Delta\sigma_{\text{lokal}} + \Delta\sigma_{\text{bulk}} \quad (7)$$

Da es nicht trivial ist, die isotropen und anisotropen Anteile herauszurechnen, organische Moleküle jedoch hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehen und durch ^{13}C -RCSA auch aus quartären Kohlenstoffen wichtige Strukturinformationen zugänglich sind, wurden verschiedene Methoden entwickelt, dies zu vereinfachen.^[47-49, 55-57] Die direkte Extraktion von RCSAs aus einer flüssigkristallinen Probe gelang WILLIAMSON *et al.*^[58] Durch Messung nahe der kritischen Konzentration des Polymers bildete sich eine isotrope unterhalb der anisotropen Phase. Die Phasengrenze lag im Messfenster des Spektrometers, sodass sowohl Signale aus dem isotropen als auch anisotropen Teil der Probe in einem Spektrum erhalten wurden. Aufgrund des unveränderten TMS-Standards wurde angenommen, dass die magnetische Suszeptibilität beider Phasen gleich war, sodass durch Differenzbildung beider Verschiebungen die RCSAs ermittelt werden konnten.

2.1.2.3 Dipolare Kopplung

Kernspins besitzen ein lokales Magnetfeld. Bringt man zwei Kernspins I und S in räumliche Nähe zueinander und setzt sie einem äußeren Magnetfeld B_0 aus, kommt es zu einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Kerne. In anisotroper Umgebung sind die Spins in solchem Maße fixiert, dass sie entweder parallel oder antiparallel zueinander ausgerichtet sind, sodass zwei verschiedene Zustände gleicher Wahrscheinlichkeit vorhanden sind (Abbildung 2-4, A und B) und es zur

Signalaufspaltung im NMR-Spektrum kommt (Abbildung 2-4, C). Im Festkörper sowie in thermotropen Flüssigkristallen dominieren die dipolaren Kopplungen D_{IS} , sodass es zu komplexen NMR-Spektren kommt mit Kopplungen im kHz-Bereich. Durch eine schwache Orientierung wird nur noch die Rotation, nicht aber die Translation gehindert, sodass sich die dipolare Kopplung in der Größenordnung der skalaren Kopplung auf eben diese nach Gleichung 8 addiert und als dipolare Restkopplung (engl. *residual dipolar coupling*, RDC) bezeichnet wird.^[12, 54]

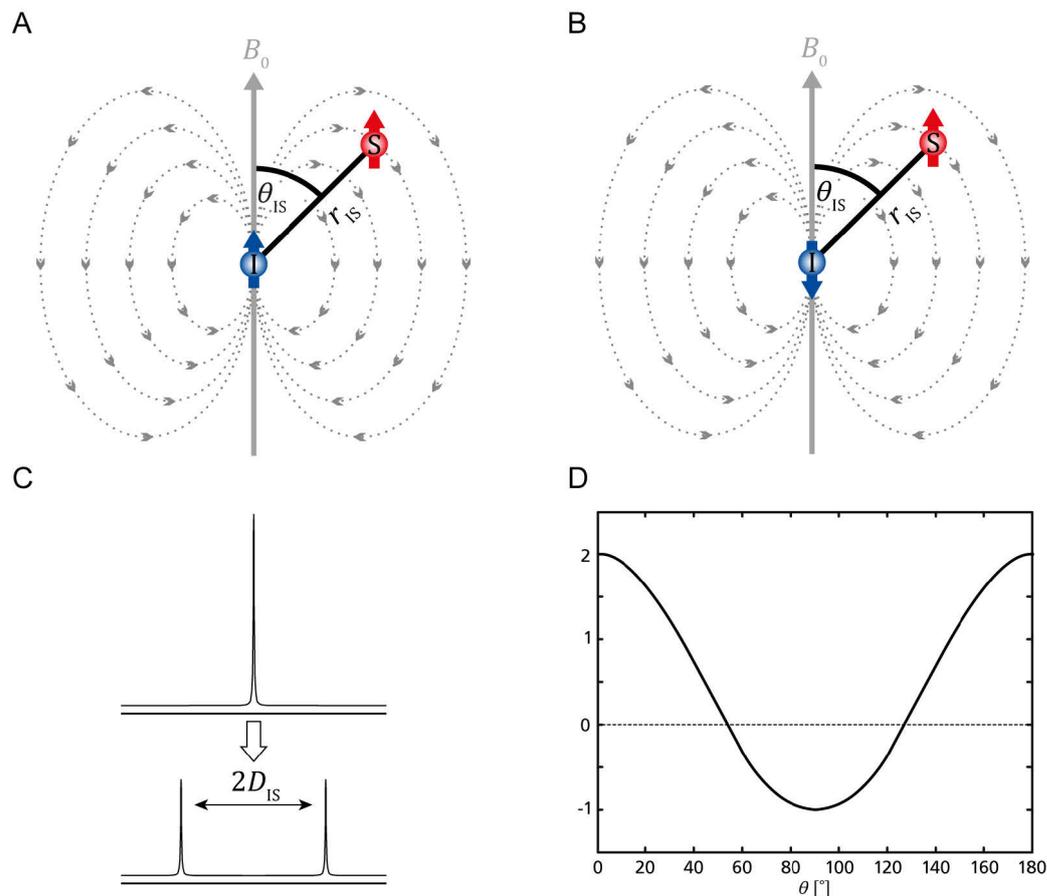


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der dipolaren Wechselwirkung zwischen den Kernspins I und S. **A,B:** Das durch den Spin I induzierte Magnetfeld addiert sich zum äußeren Magnetfeld B_0 und führt so zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz des Spin S. Wegen der gleichverteilten Population von parallelen und antiparallelen Spins kann die dipolare Kopplung als Splitting $2D_{IS}$ beobachtet werden (C). Bei konstantem r_{IS} ist die dipolare Kopplung proportional zu $3 \cos^2 \theta - 1$ (Gleichung 9) und kann zur Winkelbestimmung relativ zum äußeren Magnetfeld B_0 genutzt werden (D). Abbildung leicht modifiziert nach Literatur.^[12]

$$T_{IS} = J_{IS} + 2D_{IS} \quad (8)$$

T_{IS} Gesamtkopplung der Kernspins I und S
 D_{IS} Dipolare Kopplung der Kernspins I und S
 J_{IS} Skalare Kopplung der Kernspins I und S

Daraus folgt, dass zur experimentellen Bestimmung der dipolaren Kopplung D_{IS} zunächst in isotroper Umgebung gemessen werden muss, um die skalare Kopplung J_{IS} zu bestimmen, um diese von der aus

dem anisotropen Spektrum ermittelten Gesamtkopplung T_{IS} abzuziehen. Hierzu werden in der Regel CLIP-HSQC-Spektren (*clean inphase*) aufgenommen, wobei $^1J_{CH}$ - bzw. $^1T_{CH}$ -Kopplungen extrahiert werden.^[59]

Die Größe der dipolaren Kopplung hängt wie in Abbildung 2-4 gezeigt neben dem Abstand r_{IS} auch vom Winkel θ ab, den der Abstandsvektor relativ zum Magnetfeld B_0 aufspannt. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung 9 beschrieben, wobei diese nur für konstante Abstände r_{IS} im Festkörper gültig ist.^[12, 54]

$$D_{IS} = -\frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{8\pi^2} \cdot \frac{1}{r_{IS}^3} \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (9)$$

D_{IS}	Dipolare Kopplung zwischen Kern I und S	\hbar	PLANCK-Konstante
$\gamma_{I/S}$	Gyromagnetisches Verhältnis der Spins I und S	μ_0	Vakuumpermeabilität
r_{IS}	Abstand der Spins I und S	θ	Winkel zwischen Feld B_0 und internuclearem Vektor r_{IS}

In schwach orientierenden Medien muss aufgrund der freien Translation die dipolare Kopplung D_{IS} im zeitlichen Mittel betrachtet werden, sodass Gleichung 10 folgt.^[60]

$$\overline{D_{IS}} = -\frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{8\pi^2} \cdot \left\langle \frac{1}{r_{IS}^3} \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle \quad (10)$$

Diese verdeutlicht, dass sich durch die freie Rotation in isotroper Lösung der Faktor in Klammern zu Null mittelt und keine dipolare Kopplung detektierbar ist.

2.2 Softwarebasierte Auswertung anisotroper NMR-Parameter

Eine einfache Anwendung ist die Betrachtung von axialen und äquatorialen Protonen in Zuckern. Da die C-H-Bindungslängen hier konstant sind und sich nur der Winkel unterscheidet, können die Anomere von Zuckern durch Vergleich der Größen der RDCs unterschieden werden.^[54, 61]

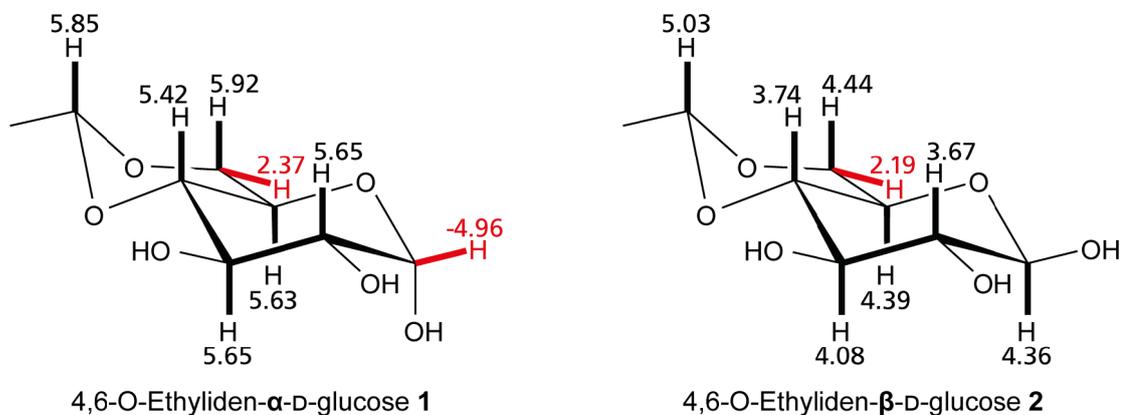


Abbildung 2-5: Anomere von 4,6-O-Ethyliden-D-glucose. Die C-H-Bindungen mit gleicher Ausrichtung des Bindungsvektors sind schwarz hinterlegt, die sich unterscheidenden rot. Den Protonen sind jeweils die extrahierten RDCs zugeordnet.^[54, 61]

Die axialen C-H-Bindungsvektoren (Abbildung 2-5, schwarz) haben dieselbe parallele Orientierung und somit auch RDCs derselben Größe, wohingegen sich die RDCs der äquatorialen C-H-Bindungsvektoren (Abbildung 2-5, rot) von diesen in der Größe unterscheiden, da sie eine andere Richtung aufweisen.

Neben diesem einfachen Beispiel wird in der Regel aber auf die softwarebasierte Auswertung der RDC-Daten gesetzt. Dabei wird der experimentelle RDC-Datensatz (D^{exp}) mit einem Strukturvorschlag und dem dazu gehörigen errechneten RDC-Datensatz (D^{calc}) verglichen. Auf diese Weise kann der Strukturvorschlag verifiziert oder falsifiziert werden.

Im Folgenden wird der mathematische Zusammenhang zwischen den RDCs und dem Alignmenttensor \mathbf{A} kurz erläutert, der später für die Singulärwertzerlegung (*engl. singular value decomposition*, SVD) notwendig ist, wobei hier auf das Konzept des Tensors nach SAUPE und ENGLERT zurückgegriffen wird.^[11, 62] Für eine detaillierte, aber dennoch anschauliche Herleitung sei auf die Literatur verwiesen.^[63]

Um aus den experimentell extrahierten RDCs die winkel- und abstandsabhängigen Strukturinformationen zu erhalten, muss die mittlere Orientierung des Analyten in Bezug zum äußeren Magnetfeld B_0 bestimmt werden. Der Cosinus-Term aus Gleichung 9 wird dafür als Skalarprodukt der Einheitsvektoren des Magnetfeldvektors \vec{B} sowie des Abstandsvektors \vec{R} beschrieben (Gleichung 11). Die Positionen der Atome des Analyten werden in einem molekülfesten Koordinatensystem als starr angenommen, sodass der Abstandsvektors \vec{R} konstant bleibt, der Magnetfeldvektors \vec{B} durch die Bewegung des Analyten jedoch zeitabhängig wird.^[63]

$$\cos \theta = \vec{b}^T \vec{r} = \begin{pmatrix} b_x(t) & b_y(t) & b_z(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = b_x(t)r_x + b_y(t)r_y + b_z(t)r_z \quad (11)$$

Durch Quadrieren und Umformen folgt daraus Gleichung 12, wobei das zeitliche Mittel betrachtet wird.

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \underbrace{\begin{pmatrix} \overline{b_x^2(t)} & \overline{b_x(t)b_y(t)} & \overline{b_x(t)b_z(t)} \\ \overline{b_x(t)b_y(t)} & \overline{b_y^2(t)} & \overline{b_y(t)b_z(t)} \\ \overline{b_x(t)b_z(t)} & \overline{b_y(t)b_z(t)} & \overline{b_z^2(t)} \end{pmatrix}}_{\mathbf{P}} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} \quad (12)$$

Die 3x3-Matrix entspricht dabei dem Wahrscheinlichkeitstensor \mathbf{P} (*engl. probability*), ist reell, symmetrisch und hat eine Spur von 1. So kann \mathbf{P} mit fünf unabhängigen Parametern vollständig

beschrieben werden. Der Tensor drückt die Zeitabhängigkeit des Magnetfeldvektors aus. Gleichung 12 kann dann in Gleichung 10 eingesetzt werden. Daraus folgt nach Umformen Gleichung 13.

$$\overline{D}_{\text{IS}} = -\frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \cdot \left\langle \frac{1}{r_{\text{IS}}^3} \cdot \left(\vec{r}_{\text{IS}}^T \mathbf{P} \vec{r}_{\text{IS}} - \frac{1}{3} \right) \right\rangle \quad (13)$$

Im isotropen sind die Eigenwerte des Tensors P_x , P_y und P_z gleichgroß, sodass die dipolare Kopplung gleich null ist.

Der Wahrscheinlichkeitstensor wird in der NMR-Spektroskopie üblicherweise durch den spurlosen Alignmentstensor \mathbf{A} ersetzt (Gleichung 14) mit dem Einheitstensor \mathbf{E} .

$$\mathbf{A} = \mathbf{P} - \frac{1}{3}\mathbf{E} = \mathbf{P} - \frac{1}{3}\mathbf{1} \quad (14)$$

Somit ergibt sich für die dipolare Kopplung im Hauptachsensystem Gleichung 15.

$$\overline{D}_{\text{IS}} = -\frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \cdot \left\langle \frac{1}{r_{\text{IS}}^3} \cdot \left(\vec{r}_{\text{IS}}^T \mathbf{A} \vec{r}_{\text{IS}} \right) \right\rangle = -\frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \cdot \left\langle \frac{1}{r_{\text{IS}}^3} \cdot \left(A_x r_x^2 + A_y r_y^2 + A_z r_z^2 \right) \right\rangle \quad (15)$$

Über diese Gleichung kann dann mittels SVD aus den experimentellen RDCs D_{exp} und einem Strukturvorschlag der Alignmentstensor berechnet werden. Aus diesem und dem Strukturvorschlag wiederum lassen sich theoretische RDCs D_{calc} ermitteln. Durch Vergleich der experimentellen und berechneten RDCs lässt sich dann eine Aussage über die Güte des Strukturvorschlags vornehmen (Abbildung 2-6).

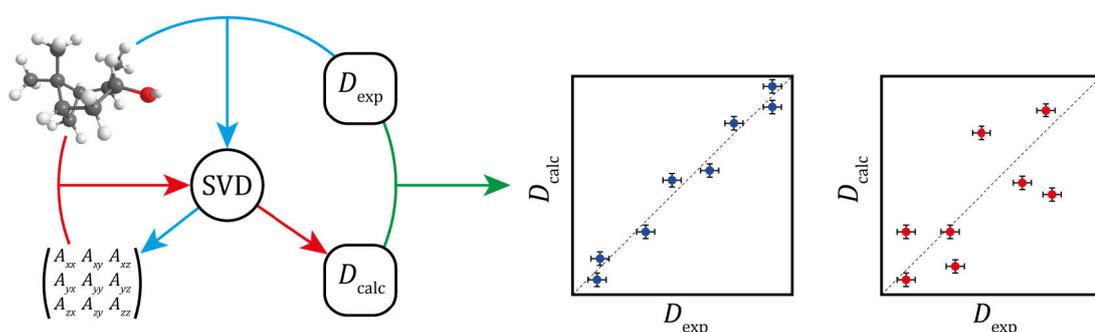


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der softwarebasierten RDC-Analyse. Zunächst wird mittels experimenteller Daten und einem Strukturvorschlag der Alignmentstensor \mathbf{A} berechnet (blauer Pfad). Mit diesem und dem Strukturvorschlag werden theoretische RDCs berechnet (roter Pfad), die dann mit den experimentellen Werten verglichen werden können (grüner Pfad) und zu einem guten (blaue Punkte) oder schlechtem Fit (rote Punkte) führen.

Wie der Wahrscheinlichkeitstensor \mathbf{P} wird auch der Alignmentstensor \mathbf{A} durch fünf Parameter perfekt gelöst, sodass fünf RDCs immer zu einem perfekten Fit führen. Es sind somit mehr als fünf RDCs

notwendig, um durch eine Überbestimmung des Gleichungssystems eine Aussage über die Güte des Strukturmodells treffen zu können. Statistisch wird der *best fit* durch drei Parameter beschrieben. Durch den Regressionskoeffizienten R bzw. R^2 nach PEARSON kann die Güte der Korrelation beurteilt werden (Gleichung 16).^[64]

$$R = \frac{\frac{1}{n} \sum^n [(D_{\text{exp}} - \overline{D_{\text{exp}}})(D_{\text{calc}} - \overline{D_{\text{calc}}})]}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum^n (D_{\text{exp}} - \overline{D_{\text{exp}}})^2} \sqrt{\frac{1}{n} \sum^n (D_{\text{calc}} - \overline{D_{\text{calc}}})^2}} \quad (16)$$

R^2 nimmt Werte zwischen 0 und 1, wobei ein Wert nahe 1 auf eine gute Korrelation hindeutet. Dies bezieht jedoch nicht die Streuung der Werte mit ein. Hierzu wird die mittlere quadratische Abweichung (*engl. root mean square deviation*, RMSD) verwendet (Gleichung 17).

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum^n (D_{\text{exp}} - D_{\text{calc}})^2} \quad (17)$$

Sind Messwerte klein, kann dies jedoch auch zu einem Fehler der RMSD führen, sodass durch BAX *et al.* der Q -Faktor eingeführt wurde (Gleichung 18).^[65]

$$Q = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum^n (D_{\text{exp}} - D_{\text{calc}})^2}}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum^n (D_{\text{exp}})^2}} \quad (18)$$

Durch Division des RMSD mit der Wurzel der quadrierten Mittelwerte wird jener normiert und unabhängig von der Größe der Messwerte, sodass verschiedene RDC-Datensätze miteinander verglichen werden können. Ein Wert < 0.1 deutet auf eine gute Korrelation hin.

Die beschriebene Vorgehensweise gilt streng genommen nur für starre Moleküle, die durch einen einzigen Alignmenttensor analysiert werden können (*engl. single conformer single tensor*, SCST). Betrachtet man jedoch flexible Moleküle, kann der Abstandsvektor \vec{R} nicht mehr als konstant angenommen werden. Die jeweils starren Konformere können aber als Konformer-Ensemble beschrieben werden. Unterscheiden sich diese Konformere nicht allzu stark in ihrer Orientierung, kann durch Variation der Konformerenzusammensetzungen und gleichzeitiger Minimierung des Q -Faktors mit einem Alignmenttensor das Konformer-Verhältnis bestimmt werden (*engl. multiple-conformer single-tensor*, MCST).^[13]

Unterscheiden sich die Konformer jedoch zu stark voneinander, können diese nicht mehr mit einem einzigen Tensor beschrieben werden. Stattdessen muss für jedes Konformer ein eigener Tensor mit

mindestens fünf Parametern bestimmt werden (*engl. multiple-conformer multiple-tensor, MCMT*), sodass es sein kann, dass zu wenige experimentelle Daten zur Verfügung stehen, um dieses Problem zu lösen.^[13]

Eine vom Magnetfeld unabhängige Größe ist der *generalized degree of order (GDO)*. Mit diesem kann die durch das Alignmentmedium induzierte Orientierung quantifiziert werden. Es wird dabei der Betrag des experimentell bestimmten Alignmenttensors $|\mathbf{A}|$ mit dem Betrag des maximal möglichen Alignmenttensor $|\mathbf{A}_{\max}|$ ins Verhältnis gesetzt (Gleichung 19).^[63, 66]

$$\text{GDO} = \frac{|\mathbf{A}|}{|\mathbf{A}_{\max}|} = \sqrt{\frac{3}{2}} |\mathbf{A}| \quad (19)$$

Zum Vergleich zweier Alignmenttensoren wird das Skalarprodukt dieser gebildet (Gleichung 20) und der so genannte GCB (*engl. generalized cosine beta*) erhalten. Der Winkel, der durch diese Tensoren aufgespannt wird gibt an, wie unterschiedlich die Analyten orientiert werden. Stehen die Tensoren orthogonal zueinander, nimmt er den Wert 0 an. Sind die Tensoren parallel ausgerichtet, ergibt sich ein Wert von 1.^[67]

$$\text{GCB} = \cos \beta = \frac{\langle \mathbf{A}_1 | \mathbf{A}_2 \rangle}{|\mathbf{A}_1| |\mathbf{A}_2|} \quad (20)$$

Durch den GCB kann in chiralen Alignmentmedien, die in dieser Arbeit im Vordergrund stehen, die enantiodifferenzierenden Eigenschaften dieser Medien untersucht werden.

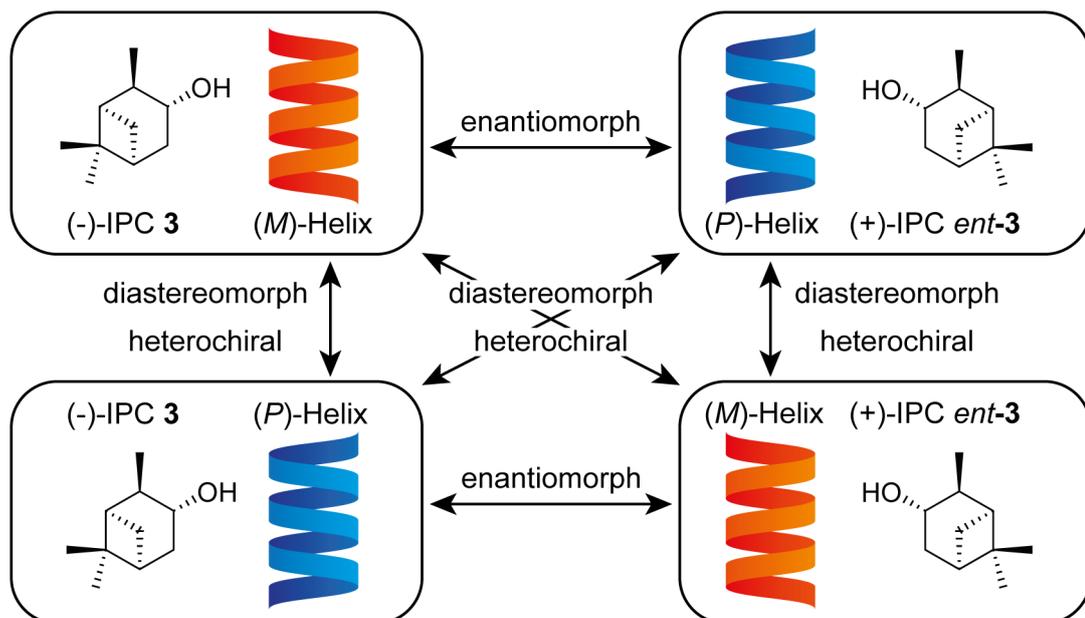


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Analyten und einem helikal-chiralem Alignmentmedium und die jeweiligen Beziehungen der erhaltenen Tensoren zueinander.

In Abbildung 2-7 sind die enantiomerisierenden Eigenschaften am Beispiel von IPC 3 und einem helikal-chiralen Medium erläutert. Durch diastereomorphe (heterochirale) Wechselwirkungen sollten die aus diesen Proben erhaltenen Tensoren im Idealfall orthogonal zueinander stehen, was für eine maximale Differenzierung spräche. Folglich ergeben sich durch enantiomorphe (homochirale) Wechselwirkungen Tensoren, die parallel zueinander stehen sollten. Es sei jedoch erwähnt, dass in diesen Fällen zwar Enantiomere unterschieden, jedoch nicht identifiziert werden können. Dafür wäre die Vorhersage eines berechneten Alignmentstensor nötig.^[14]

Für die Berechnung der Alignmentstensen nach dem in Abbildung 2-6 dargestellten Schema steht mittlerweile eine Vielzahl von Software zur Verfügung^[68-70], deren Nachteil jedoch darin besteht, dass sie stets auf Strukturvorschläge angewiesen sind, die falsifiziert aber nicht verifiziert werden können. Je komplexer Strukturen werden, desto mehr errechnete Strukturvorschläge sind dabei von Nöten. Es ist daher erstrebenswert RDC-Analysen losgelöst von diesen Strukturvorschlägen durchzuführen.^[71-73] Einen aktuellen Ansatz dafür liefern THIELE *et al.* mit ihrem Programm *TITANIA*.^[73] Durch Umrechnung der RDC-Daten in relative Vektororientierungen kann durch schrittweise Anpassung des Strukturmodells sowohl Konfiguration als auch Konformation der Struktur erhalten werden. Dafür sind jedoch mindestens fünf linear unabhängige Datensätze notwendig. In dieser Arbeit wird das von REGGELIN *et al.* entwickelte Programm *ConArch*⁺ verwendet.^[71] Durch fc-rDG-Rechnungen (*engl. floating chirality-restrained distance geometry*) werden automatisch Strukturen generiert, die sich auch in einem iterativen Prozess an einen durch die experimentellen Daten am besten beschriebenen Strukturvorschlag anpassen. Das Verfahren erlaubt die Kombination einer beliebigen Anzahl von Datensätzen. Jedoch kann dieser Strukturvorschlag durch mehrere linear unabhängige Datensätze (*engl. single-conformer multiple-alignment, SCMA*) präzisiert werden. Dafür muss jedoch die Molekülstruktur des Analyten in allen für die Berechnung verwendeten Medien konstant sein. Für einen tieferen Einblick sei der interessierte Leser auf die Literatur verwiesen.^[71, 74-78]

Die bereits erwähnten und in dieser Arbeit verwendeten Alignmentmedien werden im folgenden Kapitel näher beschrieben.

2.3 Alignmentmedien

Aus dem vorigen Kapitel geht hervor, dass zur Messung anisotroper NMR-Parameter der Analyt eine Vorzugsorientierung haben muss, da sich diese anisotropen Parameter sonst zu null mitteln. Um gut auswertbare Spektren zu erhalten, darf der Analyt nur schwach orientiert werden ($GDO \sim 10^{-3} - 10^{-4}$). Hierfür eignen sich besonders anisotrop gequollene Gele (engl. *strain induced alignment in a gel*, SAG) und lyotrope Flüssigkristalle (engl. *lyotropic liquid crystal*, LLC).

2.3.1 SAG-Medien

Bei SAG-Medien handelt es sich um quervernetzte Polymere, die in Lösungsmitteln zwar unlöslich sind, in diesen aber aufquellen. Die Anisotropie wird durch ein asymmetrisches Quellen induziert, indem ein getrocknetes Polymerstäbchen in einem NMR-Röhrchen mit einem geeigneten Lösungsmittel versetzt wird. Dabei quillt das Polymer zunächst isotrop in alle Raumrichtungen, bis die Wand des NMR-Röhrchens erreicht ist. Nun ist nur noch ein Quellen nach oben möglich, sodass das Gel makroskopisch gestreckt wird. Mikroskopisch werden die Kavitäten des Gels gestreckt und ein Analyt in diesen orientiert.^[12, 79-80] Dieser Vorgang ist in Abbildung 2-8 beschrieben.

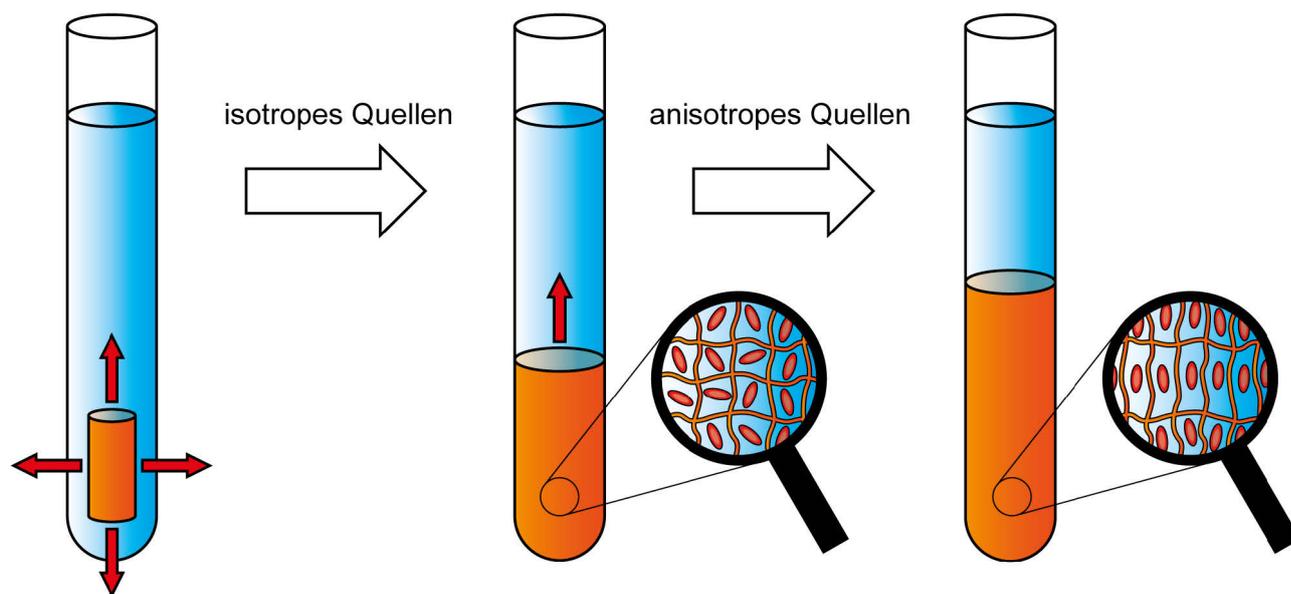


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Quellvorgangs eines Polymergels im NMR-Röhrchen. Das Gel quillt zunächst isotrop, wobei sich das Analytmolekül uneingeschränkt in den Kavitäten bewegen kann. Sind die Wände des NMR-Röhrchens erreicht, kann das Gel nur noch nach oben quellen, sodass die Kavitäten gestreckt werden und eine Vorzugsorientierung auf den Analyten induziert wird.

Zwar ist die Probenpräparation relativ simpel, allerdings kann die Quelldauer zum Teil Monate in Anspruch nehmen.^[81-82] Die Orientierungsstärke des Analyten ist abhängig von der Wechselwirkung mit dem Gel. Einen großen Einfluss hierauf hat der Quervernetzungsgrad^[79-80, 82], der jedoch nur direkt bei der Synthese des Gels eingestellt werden kann. Auch eine Variation des Lösungsmittels ist

möglich. Diese Einflüsse können allerdings erst während der Messung der NMR-Spektren untersucht werden. Aus diesem Grund wurden Apparaturen zur Streckung^[83-85] bzw. Stauchung^[86] der Polymergele entwickelt wurden, sodass nach dem Quellvorgang auf die Größe der Kavitäten und somit auf die Orientierungsstärke Einfluss genommen werden kann. Auch die Messtemperatur verändert das Orientierungsverhalten.^[87] Mittlerweile ist für verschiedene Fragestellungen und Lösungsmittel eine Vielzahl von Gelen bekannt, die jedoch für diese Arbeit nicht von Relevanz sind. Der interessierte Leser sei hierfür auf die Literatur verwiesen.^[49, 79-80, 82, 88-97]

2.3.2 Flüssigkristalline Phasen

Alternativ zu Polymergelen können Flüssigkristalle zur Orientierung von Analytmolekülen verwendet werden. Hierbei muss zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen unterschieden werden. Erstere bilden beim Schmelzprozess zwischen der festen Phase, in der die einzelnen Moleküle sowohl eine Nah- als auch eine Fernordnung aufweisen, und der flüssigen Phase, in der es keine Ordnung gibt, Zwischenphasen, die so genannten Mesophasen. Lyotrope flüssigkristalline Phase werden in einem geeigneten Lösungsmittel beim Überschreiten einer kritischen Konzentration c_{crit} ausgebildet. Diese Phasen werden gemäß ihrer Ordnungszustände unterteilt (Abbildung 2-9).^[98-99]

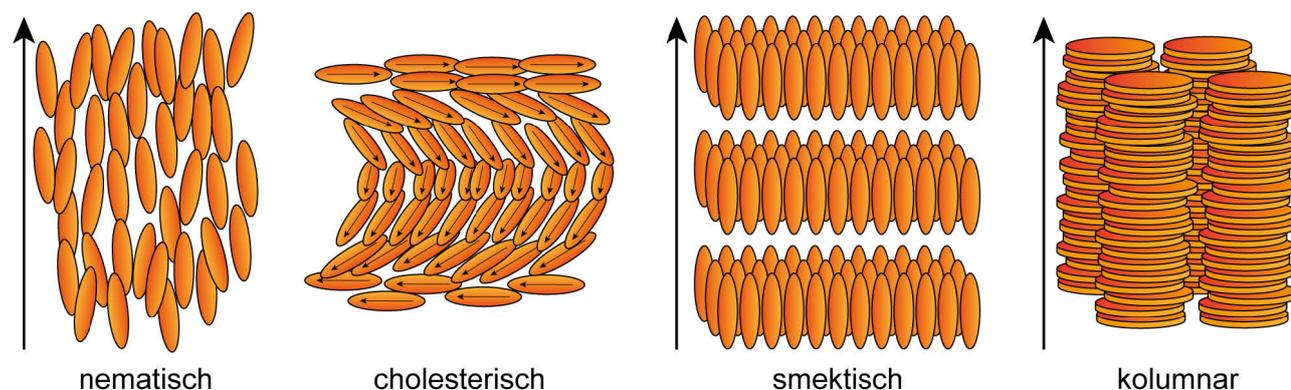


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung verschiedener flüssigkristalliner Phasen für calamitische (nematisch, cholesterisch, smektisch) und diskotische Mesogene (kolumnar). Der Übergang zwischen den Phasen kann fließend sein, sodass mehrere dieser Phasen nebeneinander vorliegen. Die smektischen Phasen sind unterteilt in A, C, B, F und L, wobei hier die Phase A dargestellt ist.

Die Mesogene können selbst noch in drei Kategorien, die calamitischen (stäbchenförmig), diskotischen (scheibenförmig) und sanidischen (brettförmig), unterteilt werden. Calamitische Mesogene bilden vorwiegend nematische, cholesterische und smektische Phasen aus. Bei der nematischen Phase besitzen die Mesogene keine Fernordnung, sind aber entlang eines Direktors orientiert (Abbildung 2-9, A). Durch diese geringe Ordnung und da sie sich im Magnetfeld entlang der Feldrichtung ausrichten, eignen sich Mesogene, die nematische Phasen ausbilden, besonders gut als Orientierungsmedium in der NMR-Spektroskopie.^[98] In cholesterischen Phasen, die auch chirale

nematische Phase genannt werden, sind die Mesogene in Schichten geordnet, deren Direktor in der Ebene liegt. Diese Schichten sind periodisch zueinander verdreht, sodass eine helikal chirale Überstruktur ausgebildet wird.^[100] Am höchsten geordnet sind die Mesogene in den smektischen Phasen. Hier haben die Mesogene eine Positionsfernordnung und sind in lamellaren Schichten angeordnet. Je nach Ordnung bzw. Neigung der Mesogene innerhalb dieser Schichten relativ zum Direktor werden die Phasen nochmals unterteilt.^[100] Durch die hohe Ordnung resultiert eine hohe Viskosität, wodurch sich die Mesogene nicht im externen Magnetfeld ausrichten. Somit sind sie als Orientierungsmedium in der NMR-Spektroskopie eher ungeeignet.^[98] Diskotische Mesogene stapeln sich zu Supramolekülen und bilden kolumnare Phasen aus, deren Stabilität vor allem auf π - π -Wechselwirkungen (*engl.* π - π -stacking) zurückzuführen ist. Diese Supramoleküle sind in der Lage helikale Überstrukturen aufzubauen.^[101]

Durch Wechselwirkung des Analyten mit dem Flüssigkristall wird dessen Orientierung übertragen, sodass anisotrope NMR-Parameter messbar werden. Die Übertragung ist neben Wasserstoffbrückenbindungen, VAN-DER-WAALS-Kräfte und π - π -Wechselwirkungen auch von sterischen Parametern wie etwa der Form des Analyten abhängig.^[102-103] Wie schon in Kapitel 2.1.2.3 beschrieben ist die Orientierung in thermotropen Phasen zu groß um auswertbare Spektren zu erhalten,^[62] sodass weitestgehend auf LLCs zurückgegriffen wird. Eine Sonderstellung nehmen dabei anorganische Vertreter ein. Darunter fallen zum einen das Graphenoxid^[104-105], zum anderen die MXene^[106]. Beide haben gemein, dass sie quasi keinerlei Fremdsignale im NMR-Spektrum erzeugen, da sie nur im Lösungsmittel dispergiert sind. Des Weiteren können sie einfach durch Zentrifugation von der Lösung abgetrennt werden, sodass der Analyt einfach zurückgewonnen werden kann. Allerdings sind beide weitestgehend auf D₂O bzw. Mischungen mit DMSO-*d*₆ limitiert.^[104-106] Eine breitere Anwendung finden in organischen (deuterierten) Lösungsmitteln lösliche Polymere sowie Moleküle und Oligopeptide, die supramolekulare Strukturen aufbauen.

2.3.2.1 Supramolekulare LLC-Phasenbildner

LEI *et al.* untersuchten die flüssigkristallinen Eigenschaften des aus der Alzheimerforschung hergeleiteten Oligopeptids AAKLVFF 4 (Abbildung 2-10).^[107-108] Dieses bildet über den Zeitraum von mehreren Tagen in Methanol Nanotubes, die wiederum als kalamitischer Flüssigkristall in der Lage sind LLC-Phasen auszubilden, wobei durch eine äußerst geringe kritische Konzentration von um 1% (*w/w*) nur wenig Störsignale in anisotropen Analytproben detektiert wurden. Auch die lange Ausbildung der Nanotubes wurde sich zu Nutze gemacht, um RCSAs aus der Probe zu extrahieren und direkt den isotropen Anteil herauszurechnen, wie in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben. Eine Weiterentwicklung dieser Eigenschaften gelang LEI *et al.* durch amphiphile Oligopeptide^[109-110] wie

dem OPA 5^[111] (Abbildung 2-10). Neben der schnelleren Ausbildung einer LLC-Phase, ist diese auch in reinem DMSO-*d*₆ stabil, was für Flüssigkristalle eine Besonderheit darstellt.

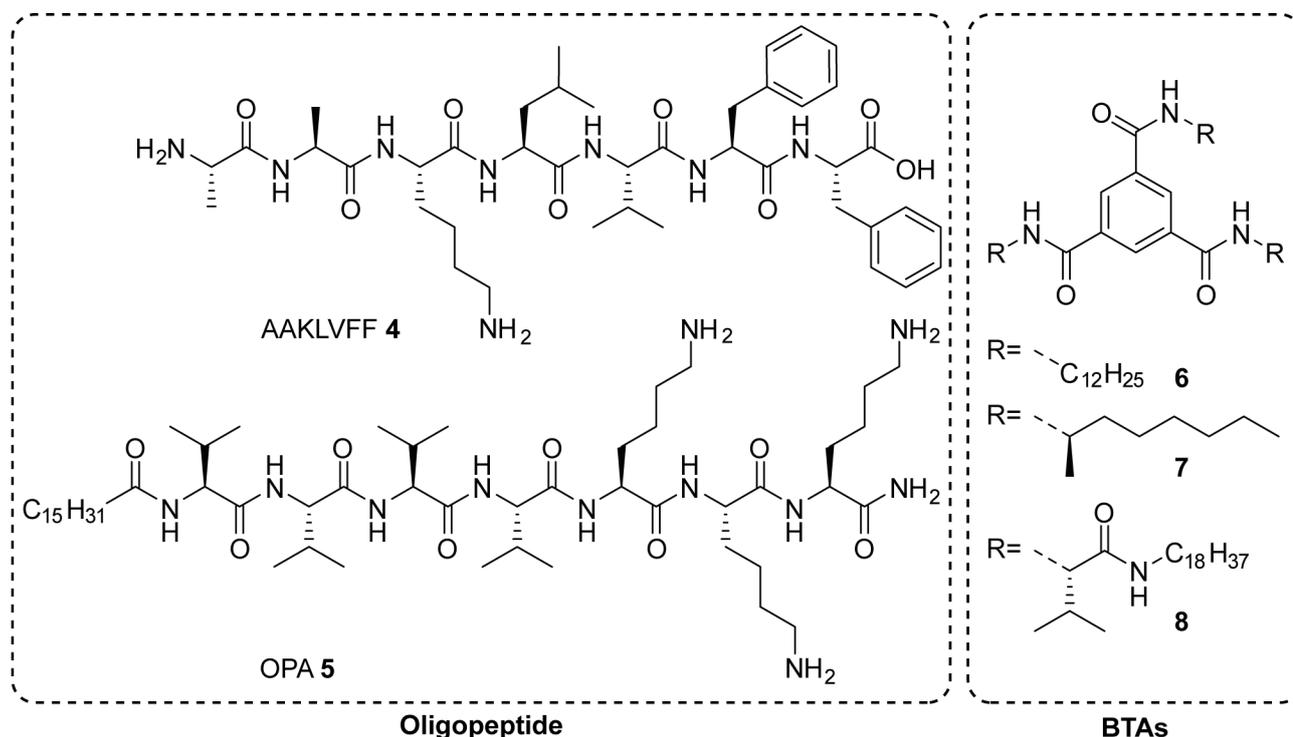


Abbildung 2-10: Auswahl an Verbindungen, die supramolekulare Überstrukturen ausbilden. Dargestellt sind BTAs und Oligopeptide.

Eine weitere Klasse von Verbindungen, die supramolekulare Überstrukturen ausbilden, stellen die Benzotricarbonyl amide (BTA) dar. Als diskotische Mesogene bilden sie durch π - π -stacking sowie Wasserstoffbrückenbindungen der Amidgruppen helikal chirale Stapel aus, die als calamitische Mesogene fungieren und somit LLC-Phasen ausbilden.^[112-115] Als Orientierungsmedium wurden BTAs von THIELE *et al.*^[116-119] untersucht. Unter anderem wurde die achirale Verbindung **6** gemäß dem *seargent-and-soldier*-Prinzip mit einem kleinen Anteil der chiralen Verbindung **7** versetzt, sodass eine chirale Überstruktur erreicht wurde. Es konnte so die Enantiodifferenzierung des Monoterpens β -Pinen demonstriert werden, wobei eine relativ hohe Konzentration des Mediums nötig war.^[119] Eine Herabsetzung der Konzentration konnte durch Verbindung **8** erreicht werden, wobei die Valin-Einheiten zusätzliche Wasserstoffbrücken aufbauen und zu höherer Stabilität der Stapel führen. Die bessere Aggregation führte jedoch zu schlechterer Löslichkeit und letztendlich zum Vergelen der Probe.^[118] Dieses Verhalten wurde auch von STALS beobachtet.^[120] Neben diesen Problemen reagieren die BTAs zudem empfindlich auf äußere Einflüsse wie polare Analyten und Lösungsmittel.^[114-115, 120]

2.3.2.2 Helikal-chirale Polymere als LLC-Phasenbildner

Helikal-chirale Polymere sind aufgrund ihrer Vielfältigkeit in einem breiten Spektrum an Anwendungen zu finden. So werden sie als Säulenmaterial für chirale HPLC^[121-124], aber auch als Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese verwendet.^[125-129] Die helikale Überstruktur wird durch Synergie aus Polymerrückgrat und Seitenkette gebildet, wobei die daraus resultierende helikale Stabilität bzw. Höhe der Inversionsbarriere der Helix eine Unterteilung in statische sowie dynamische helikal-chirale Polymere ermöglicht (Abbildung 2-11). Der Übergang ist jedoch in der Regel fließend.

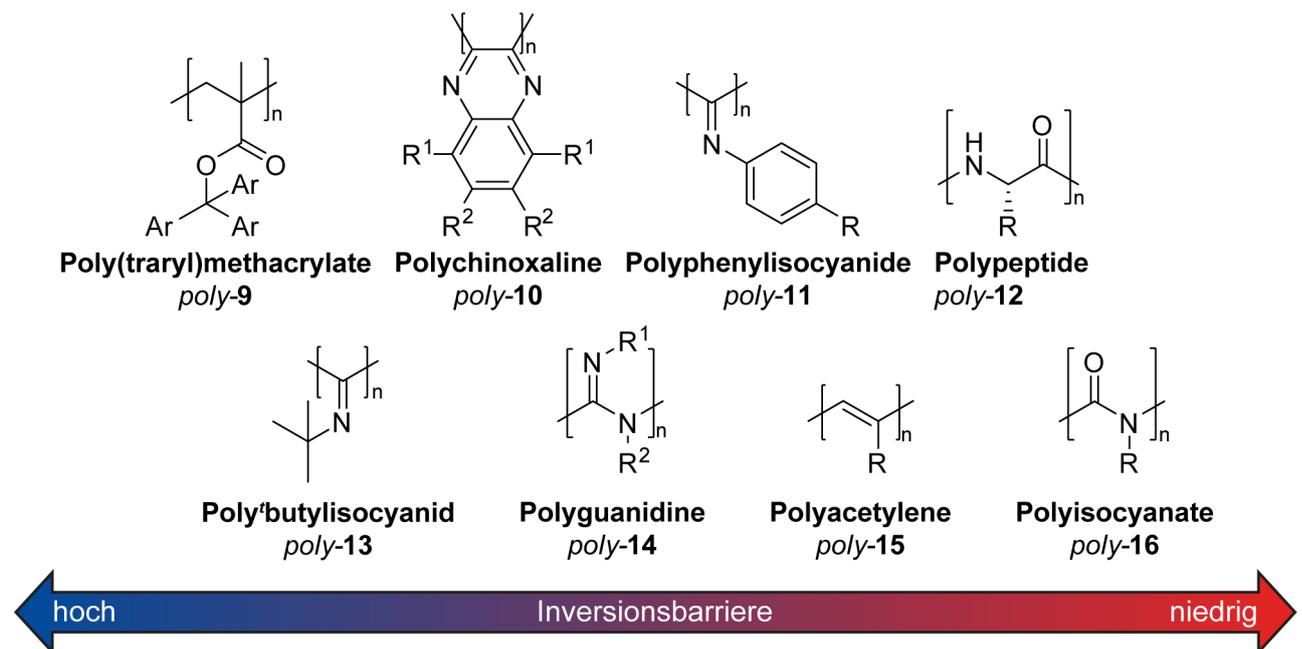


Abbildung 2-11: Überblick synthetischer helikal-chiraler Polymere und Einordnung nach Größe der Inversionsbarriere der Helix. Abbildung angelehnt an die Literatur.^[130]

Statische Helices werden vor allem durch sterisch anspruchsvolle Reste stabilisiert. Sie sind in der Regel stabil gegenüber äußeren Stimuli. Als Beispiel seien die sterisch überfrachteten Poly-(triaryl)methacrylate *poly-9* sowie das Poly-(tert-Butyl)isocyanid *poly-13* genannt. Im Gegensatz hierzu ist die Stabilität von Polychinoxalinen *poly-10*, Polyguanidinen *poly-14*, Polyphenylisocyaniden *poly-11*, Polyacetylenen *poly-15*, Polypeptiden *poly-12* sowie Polyisocyanaten *poly-16* stark von der Monomerstruktur abhängig. Zur Stabilität können hier unter anderem Reste beitragen, die zwischen den Windungen Wasserstoffbrücken ausbilden. Die helikale Überstruktur sorgt für eine Stäbchenform, sodass sich diese Polymere potentiell als calamitische Mesogene eignen, um flüssigkristalline Phasen ausbilden zu können. Es sei auf den Übersichtsartikel von YASHIMA verwiesen.^[130]

Als Alignmentmedium wurden Polypeptide *poly-12* schon seit den 1980er Jahren untersucht. Die Gruppe um COURTIEU und LESOT etablierten hier vor allem Poly-(γ -benzyl-L-glutamat) (PBLG) *poly-L-*

17 und konnten schon früh die enantiomerendifferenzierenden Eigenschaften dieses Polymers zeigen.^[17-18, 131] Durch dieses Potential motiviert wurde sowohl die Abhängigkeit der Orientierung durch die Kettenlänge als auch die Polymerkonzentration in der LLC-Phase untersucht, um etwa die Enantiodifferenzierung oder auch die kritische Konzentration zu verbessern.^[19] Die Tatsache, dass Polypeptide dynamische Helices besitzen wurde sich zudem zu Nutze gemacht, sodass mit Poly-(γ -biphenylmethyl-L-glutamat)^[20] (PBMLG) *poly-L-19*, Poly-(γ -benzyl-L-aspartat)^[21] (PBLA) *poly-L-20* und Poly-(γ -phenylethyl-L-aspartat)^[22] (PPLA) *poly-L-22* thermoresponsive Polymere entwickelt wurden. Während bei PBMLG *poly-L-19* eine Änderung der Biphenylachse angenommen wird, findet bei den beiden Polyaspartaten eine Inversion der Helix statt. Diese Beobachtungen sind vor allem für *multi-alignment-datasets* aus einer Probe von großem Interesse.

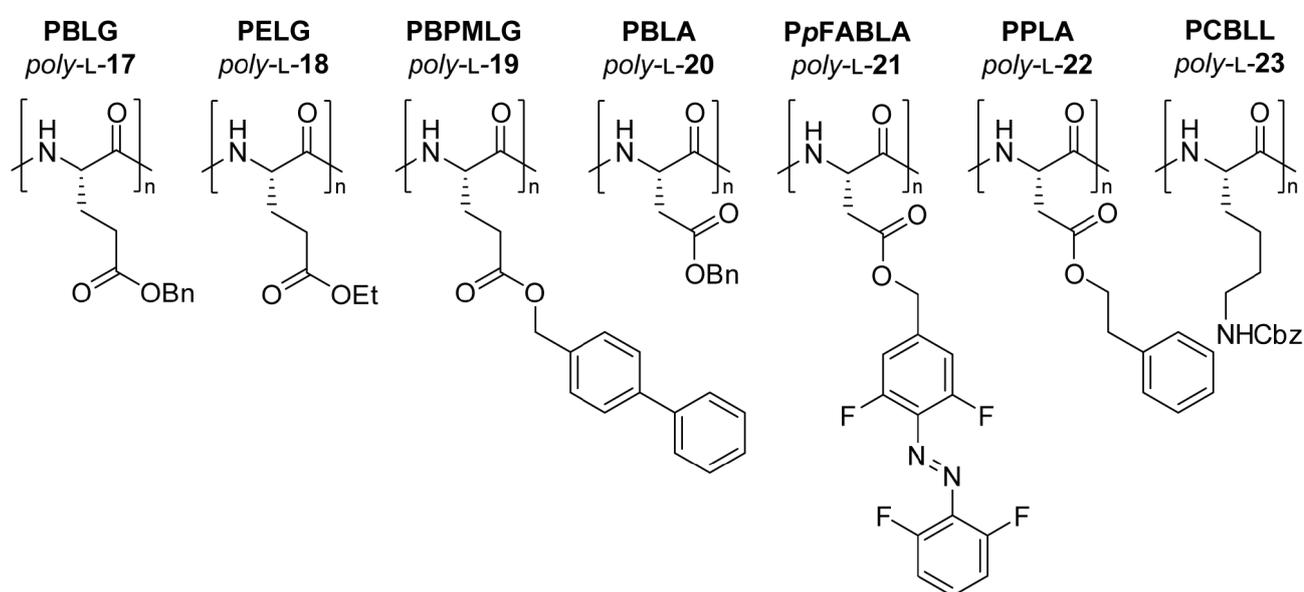


Abbildung 2-12: Übersicht einiger Orientierungsmedien auf Basis von Polypeptiden. Dargestellt sind PBLG *poly-L-17*, PELG *poly-L-18*, PBMLG^[20] *poly-L-19*, PBLA^[21] *poly-L-20*, PpFABLA^[23] *poly-L-21*, PPLA^[22] *poly-L-22* und PCBLI^[24-25] *poly-L-23*.

Des Weiteren wurde die Wechselwirkung zwischen Polymer und Analyt untersucht. Durch Substitution des Benzylrests bei PBLG *poly-L-17* hin zu einem Ethylrest konnte mit Poly-(γ -ethyl-L-glutamat) (PELG) *poly-L-18* eine erhöhte Enantiodifferenzierung auf IPC 3 beobachtet werden.^[24] Es wurde vermutet, dass dieses Verhalten auf die Seitenkette zurückzuführen war. Durch ein Modellexperiment konnte LESOT *et al.* die Abhängigkeit der Seitenkette auf die Orientierung des Analyten beschreiben. Hierfür wurden Mischphasen mit unterschiedlichen Anteilen von PBLG *poly-L-17* und Poly-(ϵ -benzyloxycarbonyl-L-aspartat) (PCBLI) *poly-L-23* hergestellt, wobei die Affinität des Analyten bezogen auf die Seitenkette des Polymers quantifiziert werden konnte.^[132] Eine interessante Entdeckung machten THIELE *et al.* mit Poly-[4-(2,6-difluorphenyl)-azo-3,5-difluorbenzyl]-L-aspartat *poly-L-21*.^[23] Durch Bestrahlung einer Probe des in Trichlorethan gelösten Polymers wird je nach eingestrahelter Wellenlänge entweder das E- oder das Z-Isomer der Azobindung in der Seitenkette des

Polymers bevorzugt. Während zunächst das stabilere E-Isomer vorliegt und eine flüssigkristalline Phase bildet, isomerisiert durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 535$ nm die Azobindung und die Probe wird isotrop. Mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 440$ nm kann dieser Prozess rückgängig gemacht werden. Es ist so möglich aus einer Probe sowohl isotrope skalare Kopplungen als auch anisotrope dipolare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen zu extrahieren und daraus direkt RDCs zu berechnen.

Neben den Polypeptiden rückten weitere synthetische helikal-chirale Polymere in den Fokus. REGGELIN *et al.* verwendeten das Polyguanidin Poly-(*N*-methyl-*N'*-(*R*)-1-phenylethylguanidin) (*R*)-PPEMG *poly*-**24** als Orientierungsmedium für IPC **3**. Während die Enantiodifferenzierung im Vergleich zu PBLG verbessert wurde, resultierte aus der hohen kritischen Konzentration und Orientierungsstärke eine deutliche Linienverbreiterung.^[133] Nahezu zeitgleich wurden sowohl die Polyphenylacetylene (PPA)^[134-135] als auch Polyphenylisocyanide (PPIC)^[26] als Orientierungsmedium eingesetzt. Die Leitstrukturen und Erkenntnisse zu deren flüssigkristallinen Eigenschaften hierzu lieferte YASHIMA *et al.* mit Poly-(Phenylacetylen-L-alanindecylester) (PPA-L-AlaDec) *poly*-L-**25** bzw. Poly-(Phenylisocyanid-L-alanindecylester) (PPIC-L-AlaDec) *poly*-L-**26**-[**27**]¹.^[32, 136]

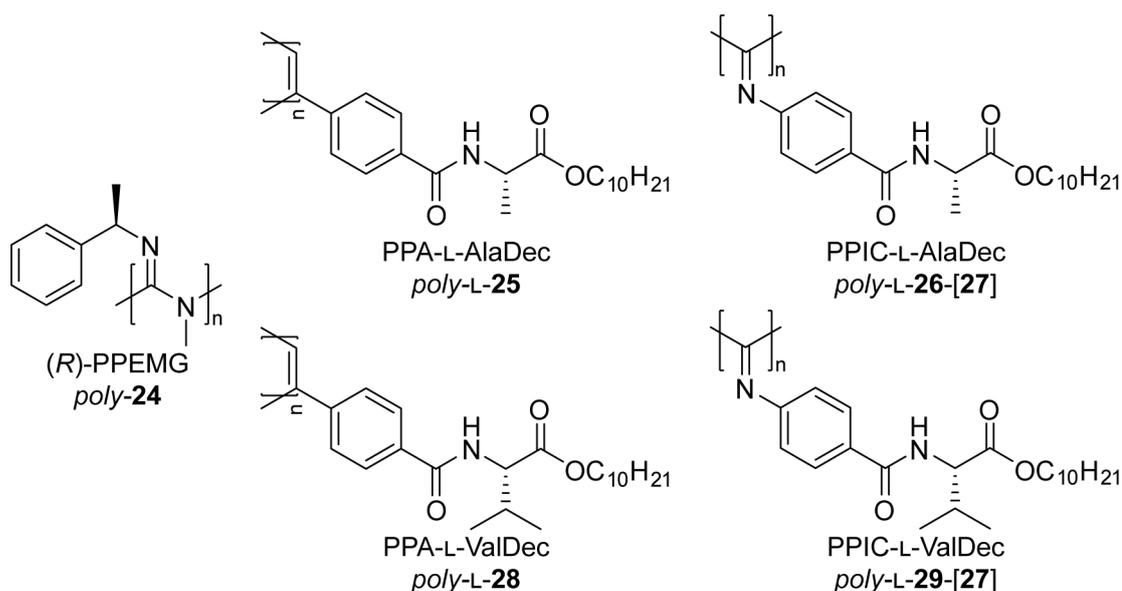


Abbildung 2-13: Überblick der in der Gruppe um REGGELIN verwendeten Orientierungsmedien.^[27-28, 133, 135, 137-138] Die PPAs und PICs sind an die Strukturen von YASHIMA *et al.* angelehnt.^[32-33, 139] Die Polymere *poly*-**25** und *poly*-L-**26**-[**27**] wurden zudem von BERGER *et al.* auf ihre Orientierungseigenschaften untersucht.^[26, 134]

Während BERGER *et al.*^[134] nur das Alanin-basierte PPA verwendete ohne dessen enantiomerendifferenzierendes Vermögen zu untersuchen, konnte REGGELIN *et al.*^[135] mit dem Valin-

¹ Um die Polyphenylisocyanide, die mit unterschiedlichen Komplexen polymerisiert wurden, besser unterscheiden zu können wurde die Nomenklatur eingeführt: *poly*-Stereodiskriptor-Monomernummer-[Komplexnummer]. Dies ist zum Verständnis der späteren Kapitel essentiell.

Derivat *poly-L-28* eine hervorragende Enantiodifferenzierung von IPC **3** beobachten. Auch weitere Studien mit unterschiedlichen Analyten hoben dessen Potential hervor.^[137]

Die Eigenschaften des für die Messungen von BERGER *et al.*^[26] verwendete PPIC-L-AlaDec *poly-L-26*-**[27]** konnten von REGGELIN *et al.*^[28] durch thermische Nachbehandlung nach YASHIMA *et al.*^[32] verbessert werden. Zudem wurde hier auch analog zu den PPAs das Valin-basierte Polymer PPIC-L-ValDec *poly-L-29*-**[27]** untersucht. Sowohl für *poly-L-26*-**[27]** als auch *poly-L-29*-**[27]** konnte ein gutes Orientierungs- sowie Enantiodifferenzierungsverhalten beobachtet werden.^[28]

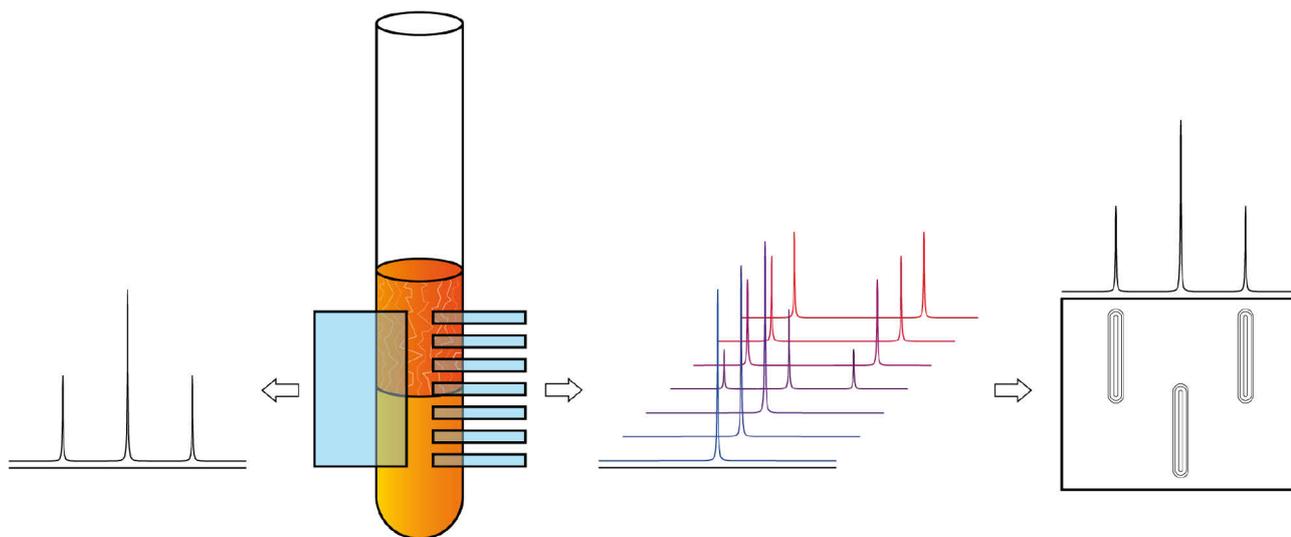


Abbildung 2-14: Schematisch dargestellte zweiphasige Polymerprobe. In diesem Fall ist die anisotrope Phase oben, die isotrope Phase unten. Im Messfenster des NMR-Spektrometers sind beide Phasen vorhanden, sodass sowohl das Dublett des ^2H in anisotroper als auch das Singulett in isotroper Umgebung im Spektrum zu erkennen ist (links). Aufgelöst werden kann dies durch ein ^2H -Image-Experiment (rechts).^[140]

Für *poly-L-26*-**[27]** wurde zudem nahe der kritischen Konzentration ein zweiphasiges Verhalten der Probe beobachtet. Mittels ortsaufgelöstem ^2H -NMR-Experiment (^2H -image) wurde gezeigt, dass die obere Phase anisotrop, die untere isotrop war (vgl. Abbildung 2-14). Aus dieser Probe konnten durch ortsaufgelöste HSQC-CLIP-Experimente (*HSQC-CLIP-image*) sowohl isotropen skalaren Kopplungen als auch anisotrope dipolare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen extrahiert und daraus direkt RDCs berechnet werden.^[27] Dieses Zweiphasensystem hätte auch zur Ermittlung von RCSAs durchaus Potential. Wegen des guten Orientierungsverhaltens der Polyphenylisocyanide und der Relevanz für diese Arbeit werden diese im folgenden Kapitel nochmals näher beleuchtet.

2.4 Polyphenylisocyanide

Beim Polymerrückgrat von Polyisocyaniden ist jeder Kohlenstoff substituiert, was die Rotation um die C-C-Einfachbindung stark einschränkt. Daraus resultiert eine helikale Überstruktur, die durch die Seitenketten stabilisiert werden kann und stark abhängig von der Polymerisationsmethode ist. Eine Übersicht der Initiatoren ist in Abbildung 2-15 dargestellt.

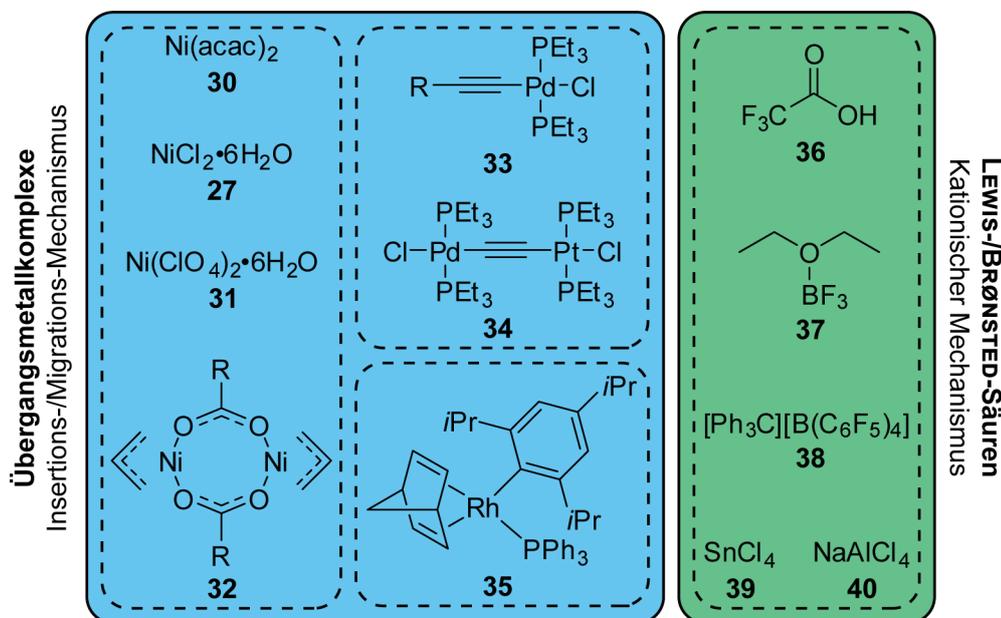


Abbildung 2-15: Übersicht der gängigen Initiatoren der Polymerisation von Isocyaniden. Abbildung modifiziert nach Literatur.^[29, 141]

Rhodiumkomplexe wurden wenig beschrieben und ausschließlich zur Polymerisation *ortho*-substituierter Phenylisocyanide verwendet.^[142] Saure Initiatoren sorgen hingegen für eine wenig kontrollierte Polymerisation und somit eine äußerst breite Molmassenverteilung.^[30, 143] Die gängigsten Initiatoren sind Nickelsalze, da sie kommerziell erhältlich sind und somit eine einfache Methode darstellen. Mechanistisch folgt die Polymerisation dabei dem so genannten *merry-go-round*-Mechanismus (Abbildung 2-16).^[144] Zunächst wird das Nickel-(II)-Kation von vier Monomeren quadratisch planar koordiniert (Komplex **41**). Durch Zugabe eines Nucleophils, wird der quadratisch pyramidale Komplex **42** gebildet. Dies startet die Polymerisation. Das Nucleophil migriert dann auf den Kohlenstoff eines Monomers, sodass ein Carben-Komplex **43** gebildet wird. Durch die Reaktivität ist Kohlenstoff C1 in der Lage entweder einen Nachbarn zu migrieren oder es insertiert ein Monomer in die Ni-C1-Bindung. Bei achiraler Umgebung ist die Migration von C2 und C4 sowie die darauf folgenden Schritte in gleichem Maße wahrscheinlich. Solange freies Monomer in Lösung vorliegt, werden die freien Koordinationsstellen am Metall besetzt und es findet ein Kettenwachstum statt. Terminiert werden kann dies durch Zugabe von Säuren.

Eine Sonderstellung nimmt *poly*-(*n*-Butyl)isocyanid *poly*-**13** (Abbildung 2-11) ein. Durch die sterisch anspruchsvolle Seitenkette ist nur die erste Migration energetisch gleich. Die zweite Migration folgt darauf streng einer Richtung. Belegt wurde diese durch chirale Säulenchromatographie. Es wurden in gleichen Teilen Polymere erhalten, die einen entgegengesetzten Drehwert aufwiesen, der durch die helikale Überstruktur des Polymers verursacht wurde. Die Helices waren folglich Enantiomere.^[31]

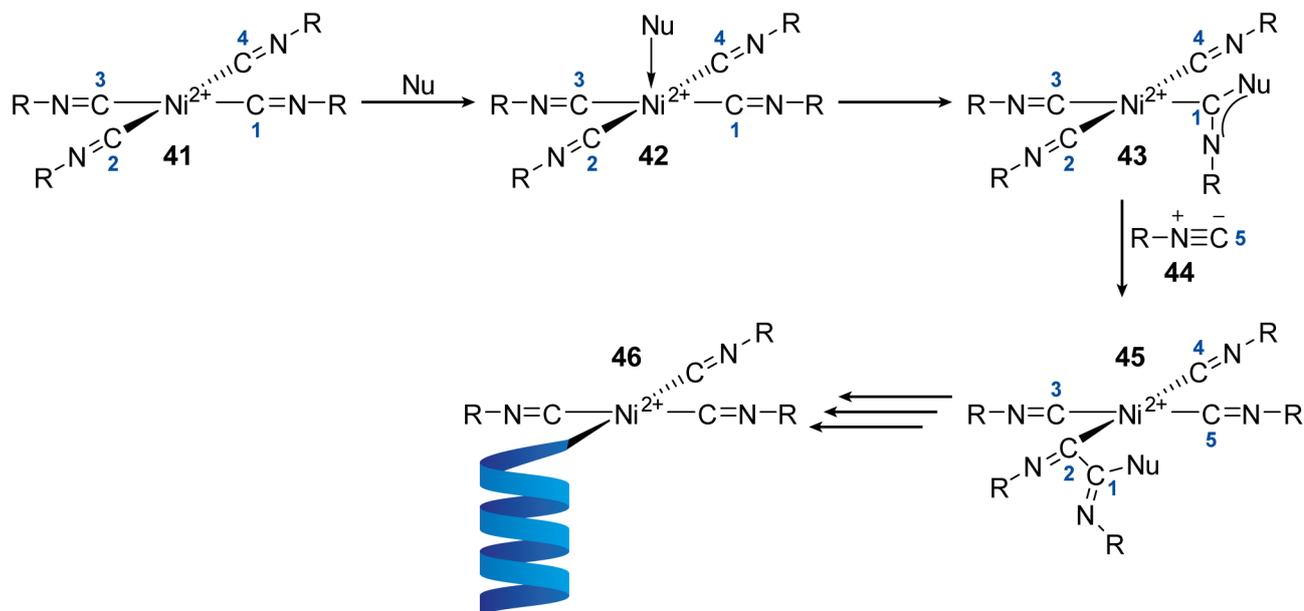


Abbildung 2-16: *merry-go-round*-Mechanismus der durch Nickel-salze initiierten Polymerisation von Isocyaniden.^[144]

Der Wechsel von einem *n*-Butyl-Rest hin zu einem chiralen Alkylrest führte zwar zu einer Vorzugsrichtung der Helix, jedoch wurden Diastereomerengemische mit unterschiedlicher Zusammensetzung je nach räumlichen Anspruch des Restes erhalten.^[145]

Die Gruppe um YASHIMA untersuchte die durch Nickel initiierte Polymerisation von chiralen auf Aminosäuren-basierten Phenylisocyaniden.^[32-33, 139] Der Drehsinn der Helix wies eine starke Abhängigkeit von Lösungsmittel, Temperatur und sterischem Anspruch des Restes in der Aminosäureseitenkette auf. Es konnte je nach Polarität des Lösungsmittels eine komplette Umkehr der Helizität, was sich in der Umkehr des Vorzeichens des Drehwerts bemerkbar macht, beobachtet werden. Eine häufig angewandte Methode zur Quantifizierung des Drehsinns der Helix stellt neben dem Drehwert der Circular dichroismus (CD) dar, wobei die differenzielle Absorption des links bzw. rechts circular polarisiertem Licht nach seinem Entdecker als COTTON-Effekt bezeichnet wird. Polymere, die nach der Synthese bei Raumtemperatur keinen CD-Wert zeigten, konnten thermisch nachbehandelt werden, dem so genannten *annealing*, sodass die CD-Werte sich bis zu einer Konstanz änderten. Durch Erhöhung der Polymerisationstemperatur konnte das selbe Ergebnis erzielt werden. YASHIMA zeigte zudem, dass den Carbonylgruppen und den daraus resultierenden Wasserstoffbrückenbindungen, eine existentielle Rolle zugewiesen werden kann.^[33, 139]

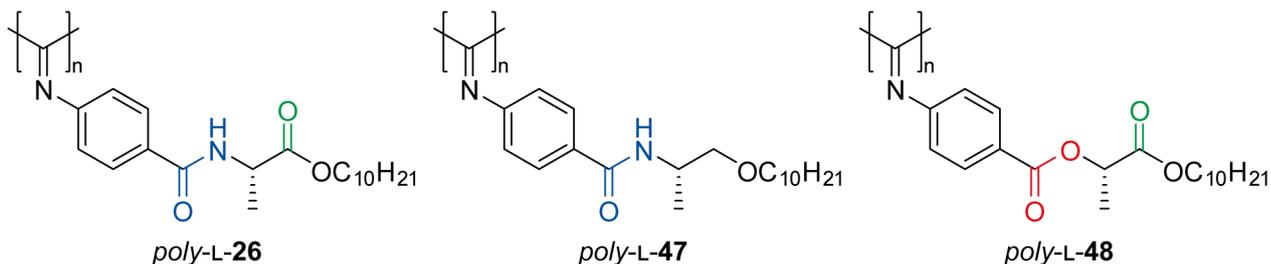


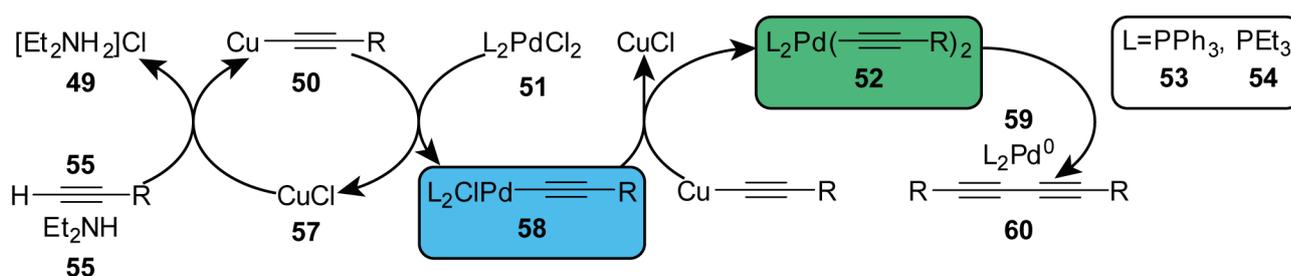
Abbildung 2-17: Polyphenylisocyanide mit verschiedenen Funktionellen Gruppen in der Seitenkette, die die helikale Überstruktur durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren.^[33, 139]

Erreicht wurde dies durch Derivatisierung von *poly-L-26*-[27]. Bei *poly-L-26*-[27] wurde die Carbonylgruppe des Esters (grün) entfernt, woraus ein Ether resultiert. Das Polymer *poly-L-47*-[27] zeigte nahezu keinen COTTON-Effekt. Auch ein thermisches Nachbehandeln zeigte kaum eine Änderung. Bei *poly-L-48*-[27] wurde im Vergleich zu *poly-L-26*-[27] die Amidgruppe durch einen Ester ersetzt. Während hier der COTTON-Effekt etwas höher war als bei *poly-L-47*-[27] zeigte auch hier die thermische Nachbehandlung keinen Effekt. Eine dramatische Veränderung wurde jedoch in den unterschiedlichen Persistenzlängen q beobachtet. Die Kombination aus Amid (blau) und Ester (grün) führt bei *poly-L-26*-[27] zu einem Wert von $q=220$ nm, das Amid allein bei *poly-L-47*-[27] zu $q=103$ nm. Die zwei Estergruppen (rot und grün) bei *poly-L-48*-[27] führen jedoch lediglich zu einer Länge von $q=31$ nm.^[33, 139]

Da das thermische Nachbehandeln mehrere Tage bis Wochen dauern kann, ist es sinnvoll alternative Initiatoren einzusetzen. Hierfür wurden Palladium-Alkin-Komplexe (vgl. Abbildung 2-15 **33** und **34**) entwickelt.^[34-37, 146-147] Wegen der Relevanz für diese Arbeit ist es sinnvoll, zunächst auf die Synthese dieser Komplexe einzugehen um darauf die Reaktion mit Isocyaniden zu beschreiben.

2.4.1 Synthese von Palladium-Alkin-Komplexen

Palladium-Alkin-Komplexe sind vor allem als Intermediat in der SONOGASHIRA-Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit monosubstituierten Alkinen bekannt.^[148] Der für diese Arbeit relevante Schritt ist dabei die Generierung des Komplexes **58** (blau), was in Schema 2-1 dargestellt ist.



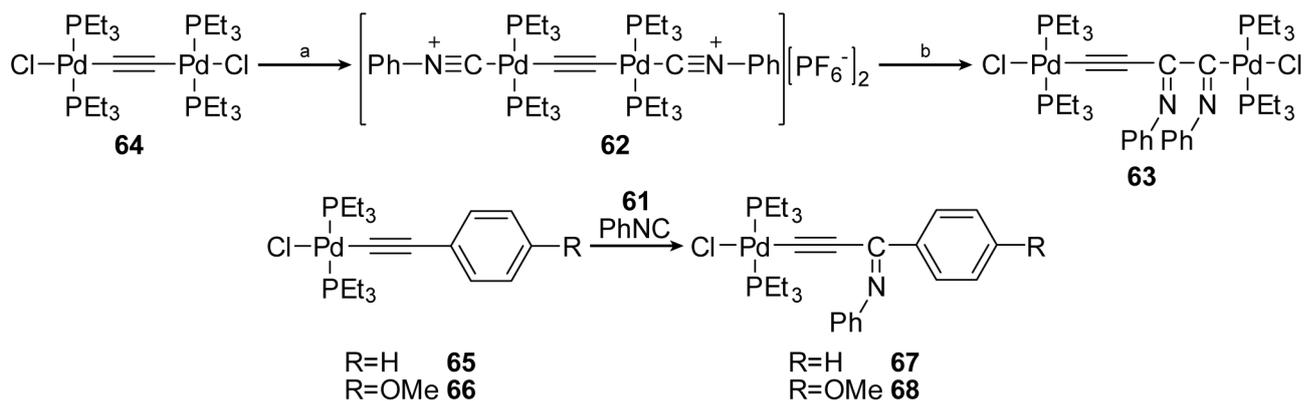
Schema 2-1: Kupfer-katalysierte Synthese der Palladium-Alkin-Komplexe mit möglichen Nebenreaktionen.^[148]

Dabei wird zunächst durch Kupferchlorid **57** unterstützte Deprotonierung des Acetylens **55** mittels organischer Base (hier Diethylamin **55**) das Kupferacetylid **50** gebildet. Über eine Transmetallierung wird dann das Acetylid auf den Palladium-(II)-komplex **51** übertragen, wobei Diethylammoniumchlorid **49** als Nebenprodukt anfällt und das Kupfersalz **57** zurückgebildet wird. Der monosubstituierte Palladiumkomplex **58** (blau) ist auf dieser Stufe isolierbar, wenn nur ein Äquivalent Acetylen eingesetzt wird. Bei einem Überschuss an Acetylen, wie es in der SONOGASHIRA-Kreuzkupplung der Fall ist, wird ein weiteres Chlorid durch ein Acetylid substituiert, sodass der ebenfalls isolierbare Komplex **52** (grün) entsteht. Die NMR-Spektren und Röntgenstrukturen zeigen dabei jeweils die *trans*-Komplexe. Untersuchungen von NEGISHI *et al.*^[149] zeigten, dass bei Verwendung von Triphenylphosphan **53** anstelle von Triethylphosphan **54** als Ligand der Komplex **58** auch bei äquimolarem Einsatz des Acetylens sofort zu Komplex **52** reagiert und zur Palladium⁰-spezies **59** sowie dem Bisalkin **60** zerfällt.

Neben der Kupfer-katalysierten Route sind zudem die Transmetallierung über äquimolare Kupfer, Zinn-, Silber- sowie Lithiumacetylide bekannt.^[150] Auch die Oxidation eines Tetrakis(aryl)- bzw. -alkylphosphan-Palladium⁰-Komplexes mittels Halogenalkin ist möglich.^[151] Zwar ist diese Route neben der hohen Toxizität der zuletzt genannten Verbindungsklasse auch synthetisch aufwändiger, jedoch gelang es so auch Komplexe mit Triphenylphosphan als Ligand in guten Ausbeuten zu generieren. Es bleibt jedoch weiterhin das Problem der Instabilität und somit der Zersetzung der Komplexe in Lösung. Zurückzuführen ist dies auf den sterischen Anspruch bzw. dem großen TOLMAN-Winkel des Triphenylphosphans.^[152] Nichtsdestotrotz ist die kupferkatalysierte Reaktion die sinnvollste Variante, da der synthetische Aufwand minimal ist und viele Acetylene kommerziell erhältlich sind.

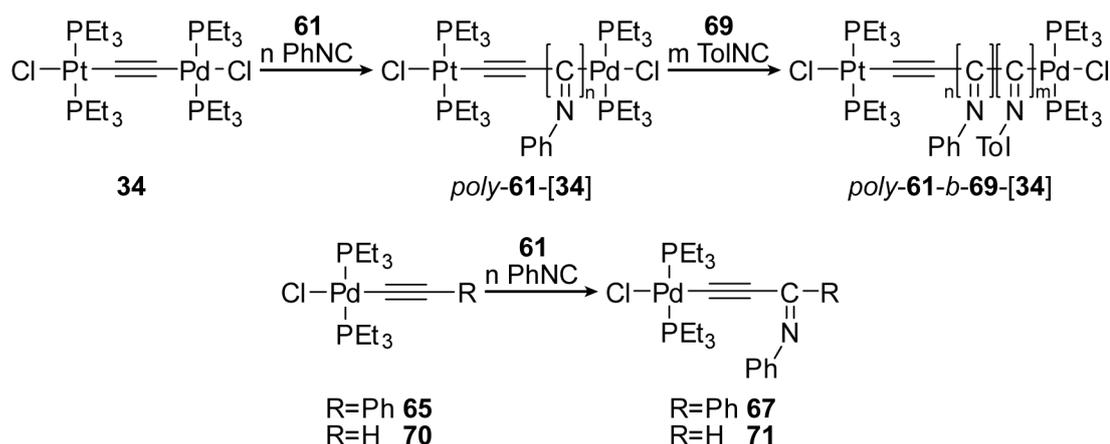
2.4.2 Reaktion von Palladium-Alkin-Komplexen mit Isocyaniden

Die Reaktion von Palladium-Alkin-Komplexen mit Isocyaniden wurde bereits 1991 von TAKAHASHI und YAMAMOTO untersucht (Schema 2-2).^[153] Es wurden verschiedene Komplexe mit Phenylisocyanid **61** (PhNC) zur Reaktion gebracht. Dabei wurde postuliert, dass zunächst ein kationischer Komplex entsteht, bei dem die Halogene durch Isocyanide verdrängt werden und als Gegenion fungieren. Während ein Komplex mit Chlorid als Gegenion nicht isoliert werden konnte, gelang dies jedoch mit Hilfe des schwach korrdinierenden Hexafluorosphatons. Komplex **62** konnte mittels Röntgenstruktur belegt werden. Die Zugabe eines Ammoniumhalogenids führte zur Insertion der koordinierten Isocyanide in die Palladium-Kohlenstoffbindung. Auffällig ist dabei die doppelte Insertion in dieselbe Bindung hin zu Komplex **63**. Diese doppelte Insertion wurde auch bei äquimolarem Anteil von PhNC **61** bezogen auf Komplex **64** beobachtet.



Schema 2-2: Reaktionen von Phenylisocyanid **61** mit verschiedenen Palladium-Alkin-Komplexen. Das Phenylisocyanid koordiniert zunächst an das Palladium, um einen kationischen Komplex zu bilden und insertiert dann in die Palladium-Kohlenstoffbindung zum Imin **63**. a) PhNC, KPF₆ b) NR₄Cl.^[153]

Bei der Reaktion der Komplexe **65** und **66** mit PhNC **61** wurde nur eine einfache Insertion beobachtet. Begründet wurde dies mit dem geringeren Elektronenschub des Arylrestes.

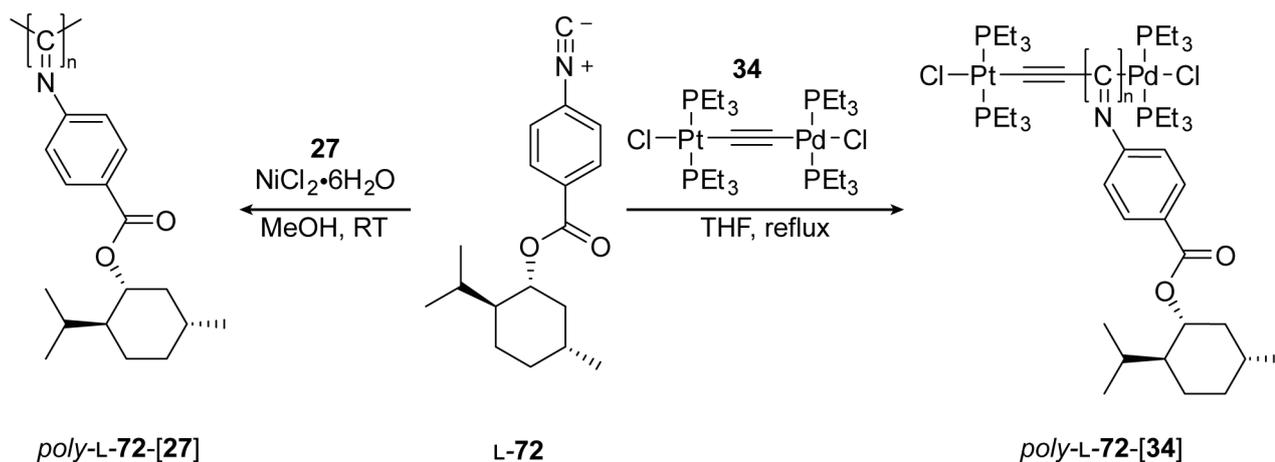


Schema 2-3: Polymerisation von PhNC **61** durch Komplex **34**. Nach Isolation von *poly-61-[34]* kann das Polymer als Makroinitiator für die Polymerisation von TolNC **69** genutzt werden. So wird das Blockcopolymer *poly-61-b-69-[34]* erhalten. Bei den Komplexen **115** und **70** ist nur eine einfache Insertion zu beobachten.^[153-158]

Auf Basis dieser Ergebnisse synthetisierte TAKAHASHI *et al.* den heteronuclearen μ -Ethindiyl-Komplex **34** (Schema 2-3).^[155] Dieser wurde dann für Polymerisation von PhNC **61** eingesetzt.^[155-158] Auch elektronenarme Aromaten konnten auf diese Weise polymerisiert werden. Die sehr geringe Molmassenverteilung wurde auf den lebenden Charakter dieser Polymerisation zurückgeführt. Zudem konnte nach Isolation und Charakterisierung *poly-61-[34]* als Makroinitiator für Tolylisocyanid **69** (TolNC) genutzt werden, wodurch *poly-61-b-69-[34]* erhalten. Die ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass das aktive Palladiumzentrum am Kettenende auch nach der Aufarbeitung und Isolierung des Polymers intakt bleibt. Im Vergleich zu den mit Nickel polymerisierten Polymeren, bei denen durch die Aufarbeitung das aktive Ende abgespalten wird, ist dies ein großer Vorteil, da so der erste Polymerblock vollständig charakterisiert werden kann bevor

der nächste Polymerblock angeknüpft wird. Mittels IR-Spektrum wurde außerdem eine kationische Zwischenstufe analog zu Komplex **62** (Schema 2-2) nachgewiesen. Bei den Komplexen **65** sowie **70** konnte hingegen bei hundertfachem Überschuss des Isocyanids nur die einfache Insertion in die Palladium-Kohlenstoffbindung beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde dem Platinrest eine essentielle Rolle zugesprochen.

Durch diese vielversprechenden Ergebnisse wurde der Pd-Pt-Komplex **34** darauf für die Polymerisation des auf L-Menthol-basierten chiralen Isocyanids L-**72** verwendet (Schema 2-4). Das isolierte Polymer *poly*-L-**72**-[**34**] wies neben einer schmalen Molmassenverteilung außerdem einen ausgeprägten COTTON-Effekt von $\Delta\varepsilon_{364}^{25} = +13.0 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. In Kontrast dazu konnte bei *poly*-L-**72**-[**27**] nur ein Wert von $\Delta\varepsilon_{364}^{25} = +3.9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ beobachtet werden. Nachdem sich dieser Wert in Lösung bei Raumtemperatur zu ändern schien, wurde das Polymer thermisch behandelt, sodass ein Maximum von $\Delta\varepsilon_{364}^{25} = +11.6 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreicht wurde. Die thermische Behandlung von *poly*-L-**72**-[**34**] hingegen zeigte weder einen positiven noch negativen Effekt auf das CD-Maximum, da diese bereits während der Polymerisation die thermodynamisch stabilste Konformation ausbildete.^[159-165]



Schema 2-4: Vergleich der durch Nickel bzw. Palladium initiierten Polymerisation von PIC-L-Menthyl L-**72**. Während bei *poly*-L-**72**-[**27**] nach der Polymerisation ein thermisches Nachbehandeln zur Ausbildung einer helikalen Überstruktur notwendig ist, weist *poly*-L-**72**-[**34**] direkt einen ausgeprägten COTTON-Effekt auf.^[159-165]

Auch die Gruppe um YASHIMA verwendete Komplex **34**, um das chirale Monomer PIC-L-AlaDec L-**26** zu polymerisieren und mit dem bereits von ihnen mit Nickel initiierten helikal-chiralen Polymer *poly*-L-**26**-[**27**] zu vergleichen. Es wurden dabei mehrere interessante Beobachtungen gemacht. Neben dem ausgeprägten COTTON-Effekt, konnte im GPC-Chromatogramm von *poly*-L-**26**-[**34**] eine bimodale Verteilung beobachtet werden. Die beiden unterschiedlich langen Polymere konnten sowohl säulenchromatographisch als auch durch fraktioniertes Fällern mit Aceton voneinander getrennt werden (Abbildung 2-18). Es stellte sich heraus, dass im Falle von *poly*-L-**26**-[**34**] diastereomere Helices gebildet wurden, wobei die längere Kette einer linksgängigen Helix mit einem CD-Minimum

von $\Delta\epsilon_{364}^{25} = -21.2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (*M*-poly-L-26-[34]), die kürzere Kette einer rechtsgängigen Helix mit einem CD-Maximum von $\Delta\epsilon_{364}^{25} = +20.2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (*M*-poly-L-26-[34]) entsprach.^[166]

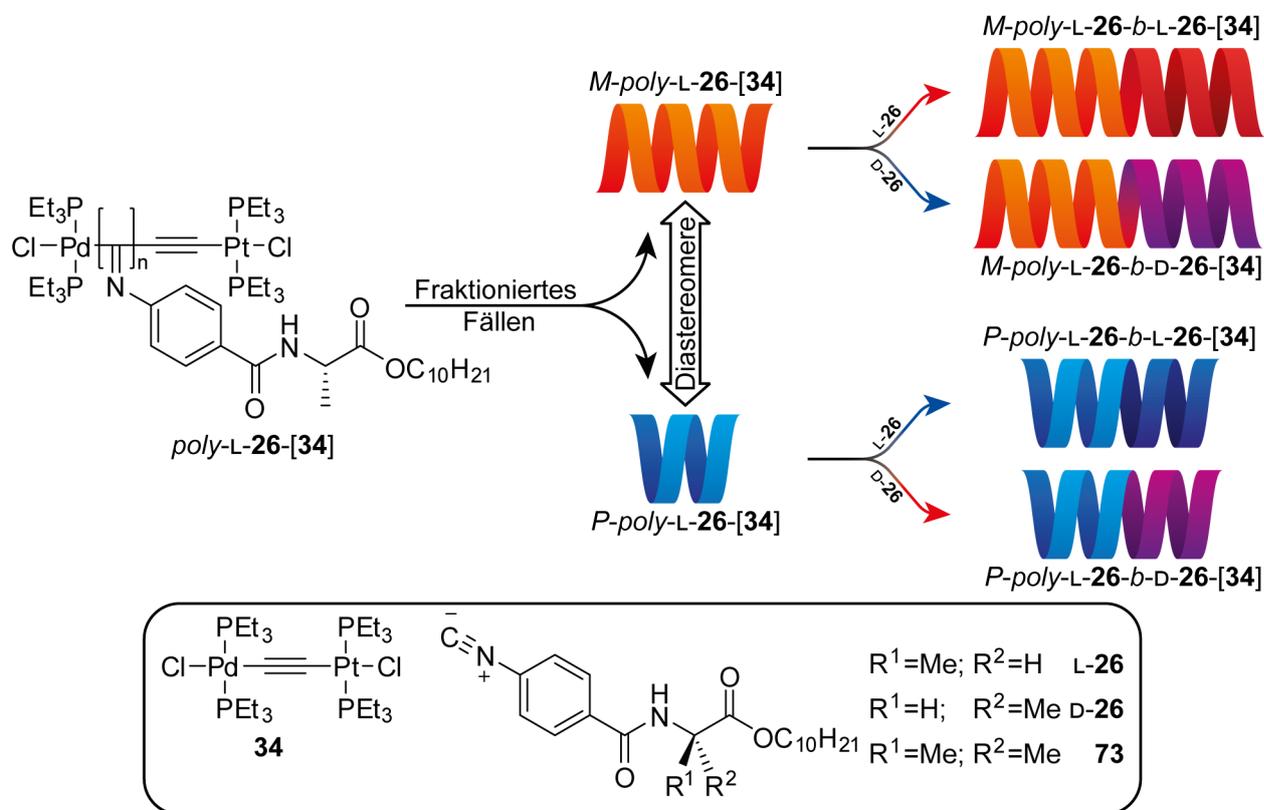


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung der fraktionierten Fällung von *poly*-L-26-[34]. Die so getrennten diastereomeren Polymere konnten als Makroinitiatoren zur Synthese von Blockcopolymeren verwendet werden, wobei der Drehsinn der Helix erhalten wurde. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.^[34]

Es schien während der Polymerisation ein *match* bzw. *mismatch* aufzutreten, sodass das Kettenwachstum unterschiedlich schnell ablief. Bestätigt wurde dies, indem sowohl *M*-poly-L-26-[34] als auch *P*-poly-L-26-[34] als Makroinitiator für die Monomere L-26 und D-26 eingesetzt wurde. Dabei zeigte sich, dass im *matched*-Fall (*M*-Helix und L-Monomer) die Geschwindigkeitskonstante größer war als im *mismatched*-Fall (*M*-Helix und D-Monomer) (Abbildung 2-18, oberer Reaktionspfad). Das gleiche wurde für den unteren Reaktionspfad beobachtet, sodass die Reaktion der *P*-Helix mit dem D-Monomer schneller ablief. Interessanterweise änderten sich die CD-Werte der Blockcopolymeren kaum, sodass davon auszugehen ist, dass der Drehsinn des ersten Blocks ausschlaggebend zu sein scheint.^[34] Gerade der Fall von *M*-poly-L-26-b-D-26-[34], bei dem bei unterschiedlicher Centrochiralität eine gleichbleibende helikale Überstruktur vorherrscht, ist von höchstem Interesse auch bezogen auf eine mögliche Anwendung als Orientierungsmedium, da eine mögliche Enantiodifferenzierung ausschließlich auf die Helikalität des Polymers zurückzuführen wäre. Des Weiteren konnte durch den chiralen Makroinitiator *M*-poly-L-26-[34] auch auf das achirale Monomer PIC-AibDec **73** eine Helix induziert werden bei gleichbleibendem CD-Wert.^[34]

Während die Polymerisationen mit Komplex **34** unter Schutzgas durchgeführt werden mussten, griff WU *et al.* die Derivate von Komplex **65** wieder auf und konnte wider der vorigen Ergebnisse Phenylisocyanide an Luft polymerisieren.^[36-37, 146-147]

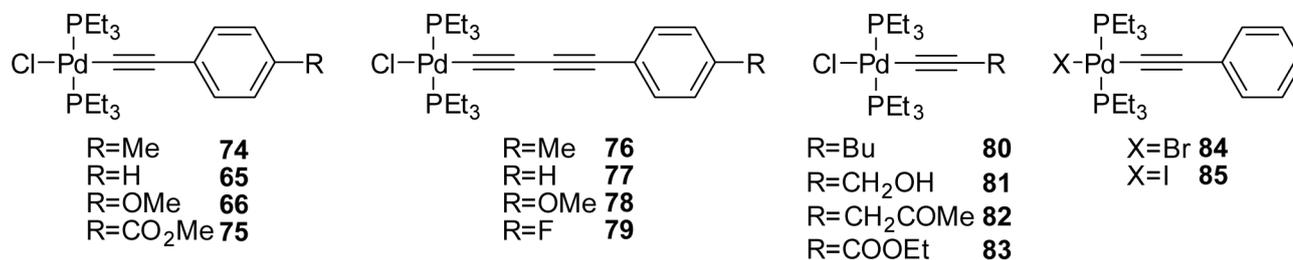


Abbildung 2-19: Übersicht bekannter Palladium-Alkin-Komplexe, die synthetisiert und zur Polymerisation von PICs verwendet wurden.^[36-37, 146-147]

Bei der Variation der Reste am Alkin fokussierte man sich zunächst auf die Kinetiken der Polymerisation. Dabei fiel im Falle der Aryl-substituierten Derivate auf, dass elektronenschiebende Reste am Aromaten förderlich für die Reaktionsbeschleunigung zu sein schienen. Der Einbau einer weiteren Dreifachbindung führte zu keiner signifikanten Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Alkyl-substituierte Komplex **80** zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Methoxy-substituierten Arylkomplexe **66** und **78**. Diese drei wurden zur Polymerisation der Enantiomere von Monomer **26** eingesetzt und die chiroptischen Eigenschaften der Polymere untereinander verglichen. Dabei schnitt das durch Komplex **66** initiierte Polymer im Vergleich am besten ab mit einem CD-Wert von $\Delta\epsilon = -20.1 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ was in etwa dem Wert der Polymere YASHIMAS entspricht. Zurückgeführt wurde dies auf den räumlichen Anspruch des Restes. Auf den elektronischen Einfluss wurde hingegen kein Bezug genommen. Neben der Modifikation des Alkins wurde auch die Variation des Halogens und deren Einfluss auf die Polymerisationskinetik hin untersucht. In der Reihe X=Cl (**65**), Br (**84**), I (**85**) stieg die Geschwindigkeit signifikant an. Begründet wurde diese Beobachtung mit der sinkenden Elektronegativität in der Reihe. Von allen drei Komplexen wurden zudem Röntgenstrukturen ermittelt. Dabei zeigte sich, dass sowohl die Pd-C- als auch die Pd-X-Bindungslänge in der beschriebenen Reihenfolge anstieg.

Um unabhängig von der Centrochiralität eines Monomers ein helikal-chirales Polymer zu erhalten, wurden von WU *et al.* verschiedene Routen entwickelt, um zum einen aus achiralen Monomeren ein helikal-chirales Polymer zu synthetisieren, zum anderen Einfluss auf die helikale Überstruktur von Polymeren zu nehmen, die aus chiralen Monomeren gewonnen wurden.^[167-169] Als Initiator wurde der Palladium-Alkin-Komplex **66** eingesetzt. Dabei wurde zunächst der Ansatz verfolgt, durch den Überschuss eines chiralen Reagenz wie L-Lactid L-**86** eine Induktion auf die Polymerisation zu erwirken. Das aus dem achiralen Monomer PIC-AibDec **73** erhaltene Polymer poly-**73**-[**66**] wies einen

COTTON-Effekt mit einem Wert von $\Delta\epsilon_{364}^{25} = 4.7 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf, was auf die helikale Überstruktur zurückzuführen war. Durch Einsatz von D-Lactid **D-86** konnte das enantiomere Polymer erhalten werden. Des Weiteren wurde durch die Kombination aus chiraalem Monomer L-PIC-AlaDec **L-26** und L-Lactid **L-86** statt der *M*-Helix (vergl. Abbildung 2-18) eine *P*-Helix induziert.^[167]

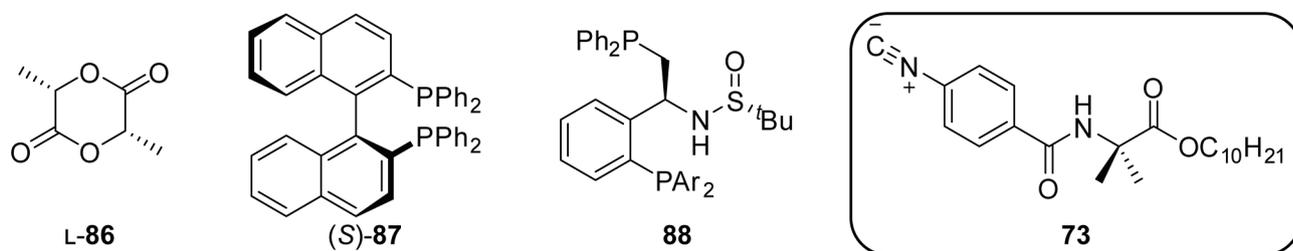


Abbildung 2-20: Mit den chiralen Reagentien **86**, **87** und **88** wird eine chirale Induktion bei der Polymerisation von PIC-AibDec **73** beobachtet.^[167-170]

Mit dem Einsatz der Enantiomeren von BINAP **87** sollte die Substitution der Phosphanliganden am Palladium erwirkt werden, um so einen chiralen Initiator zu erhalten. Es stellte sich heraus, dass ein Überschuss von 12 Äquivalenten bezogen auf den Komplex notwendig war, um die maximale Induktion zu erzielen, sodass ein viermal so großer CD-Wert im Vergleich zu Lactid **86** erzielt wurde. Auffällig war, dass nach der Aufarbeitung des Polymers das aktive Palladiumzentrum abgespalten wurde. Möglicherweise wirkte der Überschuss an Phosphanligand reduktiv auf die Palladium(II)-Spezies. Ein Indiz hierfür liefern Bilder in der SI der Literatur. Während die durch Palladium-Alkin-Komplexe initiierte Polymerlösungen in der Regel orange-rötlich erscheinen, ist dort eine grün-schwarze Lösung zu erkennen.^[168] Es ist daher kritisch zu betrachten, ob das BINAP bei solch einem Überschuss nicht dieselbe Rolle einnimmt wie das Lactid. Dies wird in den Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert.

Zuletzt wurde Wei-Phos^[171] **88** als chiraler Ligand erfolgreich für die Polymerisation eingesetzt. Im Gegensatz zu BINAP war hier nur ein Äquivalent bezogen auf den Komplex notwendig, um eine hohe chirale Induktion zu erreichen. Allerdings wurden analog zu Abbildung 2-18 enantiomere Helices erhalten, die durch fraktionierte Fällung voneinander getrennt werden konnten. Des Weiteren wurde durch ³¹P-NMR-Spektren gezeigt, dass sich dieser Ligand an das aktive Palladiumzentrum anlagert. Die Tatsache, achirale Monomere chiral polymerisieren zu können ist von großem Interesse, nicht nur als Einsatz als Orientierungsmedium. Auch die Organokatalyse profitiert davon, wie jüngst von Wu *et al.* demonstriert werden konnte.^[127]

3 Zielsetzung

In den vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die Polymerisation von Phenylisocyaniden durch Palladium-Alkin-Komplexe im Vergleich zu Nickelsalzen durchaus Vorteile bietet. Nachdem das Potential von Polyphenylisocyaniden im AK REGGELIN sowohl als Alignmentmedium durch WESP^[172] und HOSSAIN^[173], als auch in der Katalyse durch FLECKENSTEIN^[174] und OTTO^[175] schon demonstriert werden konnte, sollte sich diese Arbeit dementsprechend auf die Optimierung der bestehenden Systeme durch den Wechsel des Initiators der Polymerisation, von Nickelchlorid auf Palladium-Alkin-Komplexe fokussieren. Um das Potential der durch YASHIMA und WU gezeigten Methode^[34, 37] weiter zu untersuchen und diese Methode in unserer Arbeitsgruppe zu etablieren, sollte zunächst der Lösungsmiteleinfluss auf die chiroptischen Eigenschaften des aus PIC-L-AlaDec L-26 und Komplex 66 hergestellten Polymers näher betrachtet werden. Weiter sollte durch Variation des Restes am Alkin der sterische bzw. elektronische Einfluss näher untersucht werden, sodass dann mit einem optimierten System durch Monomervariation die Toleranz der Polymerisation auf polare funktionelle Gruppen erprobt werden kann.

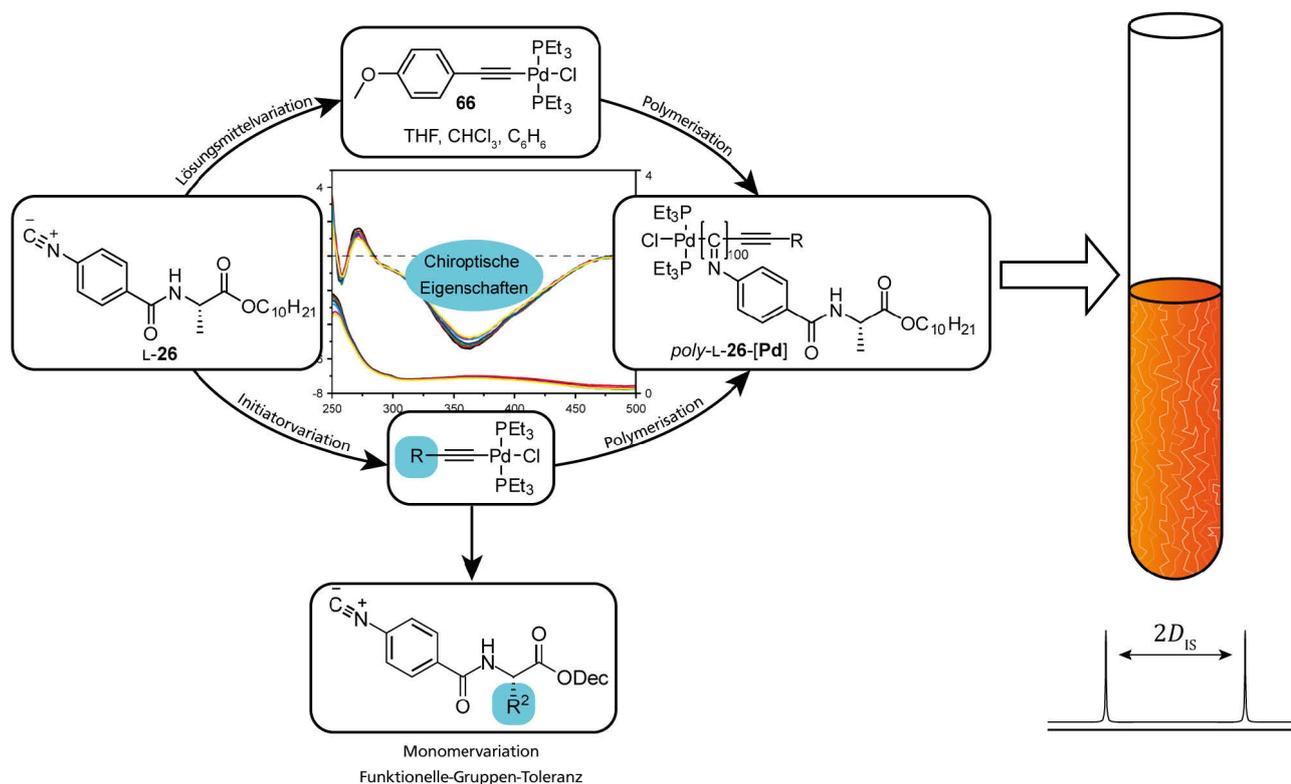


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angestrebten Ziele

Bei erfolgreicher Synthese der Polymere sollten diese als Orientierungsmedien zur Extraktion von RDCs eingesetzt und die spektroskopischen Daten mit denen der durch Nickel polymerisierten Pendants verglichen werden.^[28, 172]

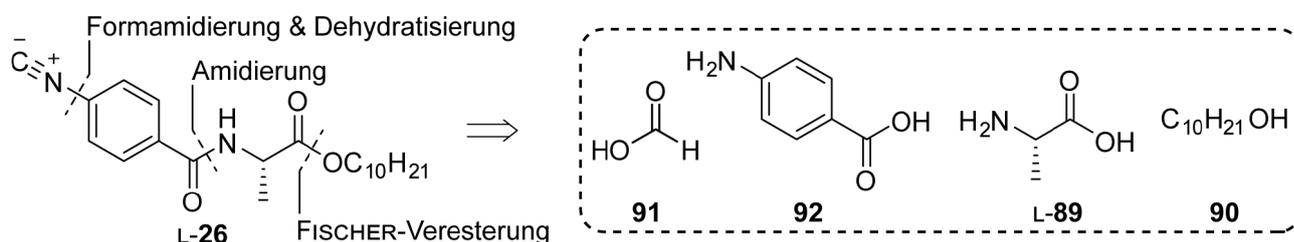
4 Ergebnisse

4.1 Lösungsmiteleinfluss auf die Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26 mit Palladium-Alkin-Komplex 66

Der Lösungsmiteleinfluss auf die chiroptischen Eigenschaften ist vor allem für die durch Nickel polymerisierten PPICs hinreichend beschrieben. Dabei ist ein dramatischer Unterschied je nach Lösungsmittel und Temperatur während der Polymerisation zu beobachten.^[32] Dieser Einfluss wurde jedoch kaum für die Palladium-Alkin-Systeme untersucht. Es wurde sich für diese Untersuchung für ein Modellsystem aus Monomer PIC-L-AlaDec L-26 und Pd-Komplex 66 entschieden, da hier Literaturdaten für einen Vergleich vorlagen.^[34, 147]

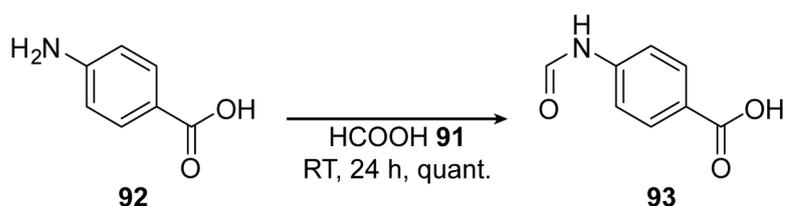
4.1.1 Synthese des Monomers PIC-L-AlaDec L-26

Monomer PIC-L-AlaDec L-26 kann durch retrosynthetische Zerlegung in vier Syntheseäquivalente geteilt werden (Schema 4-1). Die Isocyanid-Gruppe kann durch Formamidierung eines Amins und darauffolgende Dehydratisierung nach UGI erhalten werden. Zur Stabilisierung und chiraler Induktion der Helix wird über eine Amidierung L-Alanin L-89 genutzt. Zur Schützung der Säuregruppe und als Löslichkeitsvermittler wird Decanol 90 eingesetzt.



Schema 4-1: Retrosynthetische Zerlegung von PIC-L-AlaDec L-26.

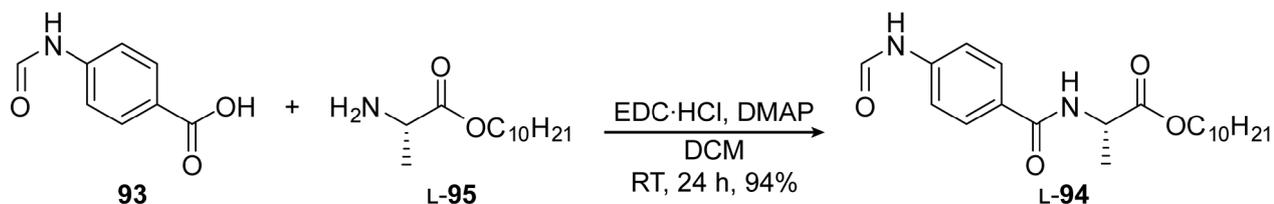
Als Ausgangsverbindung, auch für alle folgenden Monomere, diente Formamidobenzoessäure 93, die in einer Stufe aus Aminobenzoessäure 92 und Ameisensäure 91 in quantitativer Ausbeute synthetisiert wurde (Schema 4-2).



Schema 4-2: Synthese der Formamidobenzoessäure 93.

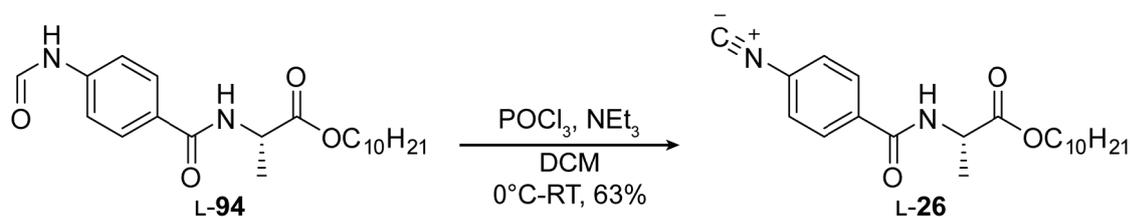
Die Reaktion wurde so angepasst, dass die Zielverbindung nur vom Reaktionsgemisch abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden musste, um sie in hoher Reinheit zu erhalten.

Die verwendeten Aminosäuren wurden bis auf wenige Ausnahmen mittels FISCHER-Veresterung in das Tosylat des Decylesters überführt, wobei diese Verbindungen in der Regel quantitativ anfielen. Deren Synthesen sind hinreichend beschrieben.^[28, 137-138, 176] Für die EDC-vermittelte Amidkupplung wurden Tosylate vor der Synthese durch Extraktion mit wässriger NaHCO₃-Lösung in die freien Amine überführt. Zur Bildung des Formamids **94** wurde der Decylester von L-Alanin L-**95** mit Formamidbenzoesäure **93** gekuppelt. Durch einfache wässrige Aufarbeitung konnte Verbindung L-**94** in sehr guter Ausbeute erhalten werden (Schema 4-3).



Schema 4-3: Amidkupplung der Formamidbenzoesäure **93** mit L-Alanindecylester L-**95** zum Formamid L-**94**.

Für die Dehydratisierung nach Ugi wurde das Reaktionsprotokoll der Literatur angepasst.^[28] Während diese einen sehr hohen Überschuss an Phosphoroxchlorid und Triethylamin verwendet, wurden beide Reagenzien nur in einem leichten Überschuss zugegeben. Zudem wurde der Reaktionsverlauf stetig durch DC beobachtet, da auffiel, dass sich bei längerer Reaktionszeit die Ausbeute signifikant verringerte. Nach längerer Reaktionszeit traten auf der DC neben dem gewünschten Produkt Spots von Verunreinigungen auf. Diese wurden jedoch nicht charakterisiert. Eine mögliche Erklärung könnte die Zersetzung des Isocyanids unter diesen harschen Bedingungen sein. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte das Monomer L-**26** so mit einer Ausbeute von 64% und einer Gesamtausbeute über 3 Stufen von 63% elementaranalysenrein erhalten werden (Schema 4-4).

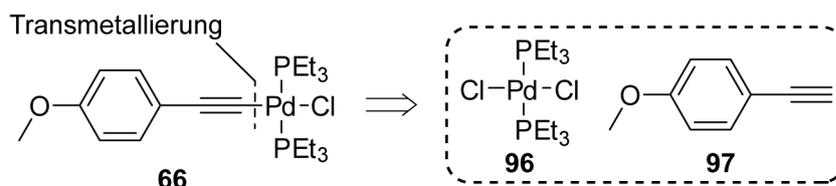


Schema 4-4: Dehydratisierung des Formamids L-**94** zum Monomer PIC-L-AlaDec L-**26**.

Die Synthese von PIC-D-AlaDec D-**26** erfolgte analog dazu, wobei D-Alanindecylester D-**95** bei der Amidkupplung eingesetzt wurde. Hier wurde eine Gesamtausbeute von 79% erreicht.

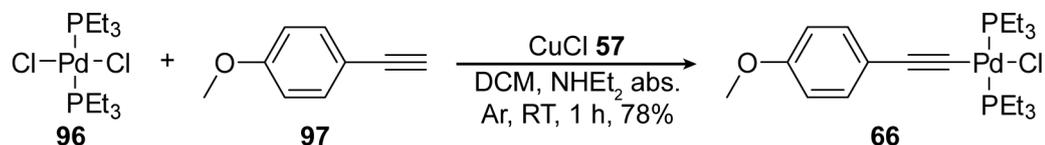
4.1.2 Synthese des Palladium-Anisylalkin-Komplex 66

Palladium-Alkin-Komplexe können einfach über eine Kupfer-katalysierte Transmetallierung erhalten werden.^[37] Komplex **66** kann retrosynthetisch in Bis-(triethylphosphino)palladium-(II)-chlorid **96** und Anisylethin **97** zerlegt werden (Schema 4-5). Beide Verbindungen sind kommerziell erhältlich. Bei ersterer würde eine weitere Zerlegung zum Triethylphosphan führen, was aus synthetischen und toxikologischen Gründe nicht sinnvoll erscheint.



Schema 4-5: Retrosynthetische Zerlegung des Palladium-Alkin-Komplexes **66**.

Der Komplex wurde nach der Literatur synthetisiert, wobei hier keine Angaben zur Aufreinigung gemacht wurden.^[37] Durch weitere Recherche entschied man sich für eine säulenchromatographische Trennung über neutrales AlO_x entschieden.^[157] Nach Umkristallisation konnte der Komplex elementaranalysenrein mit einer Ausbeute von 78% erhalten werden (Schema 4-6).

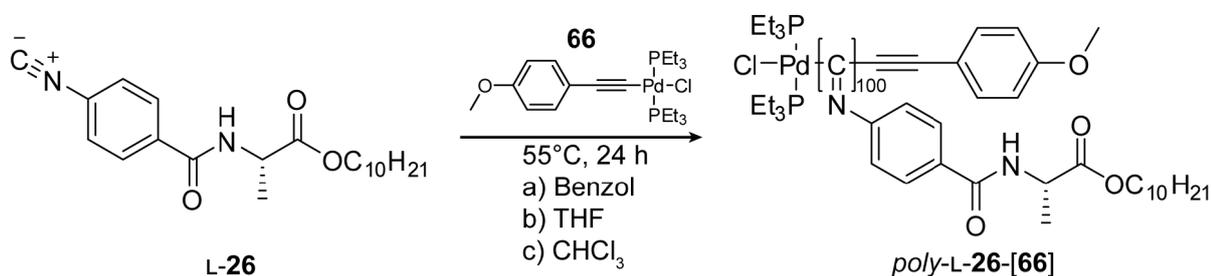


Schema 4-6: Synthese des Palladium-Alkin-Komplex **66**.

4.1.3 Polymerisation und chiroptische Untersuchungen

Die Polymerisation erfolgte nach der Vorschrift von WU *et al.*^[37] Obwohl die Polymerisation an Luftsauerstoff durchführbar wäre, wurden alle Präparationen für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse unter SCHLENK-Bedingung mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Das Monomer wurde im jeweiligen Lösungsmittel vorgelegt ($c=0.2$ M) und die entsprechende Menge einer Stammlösung des Komplexes im gleichen Lösungsmittel ($c=2.0$ mM) zugespritzt. Das Verhältnis von Komplex zu Monomer wurde analog der Literatur auf 1:100 gesetzt. Zum Start der Polymerisation wurde der SCHLENK-kolben in ein auf 55°C temperiertes Ölbad gegeben. Nach 24 h und DC-Kontrolle wurden die Polymere zur Aufreinigung in Methanol gefällt und aus Benzol lyophilisiert, wodurch die Polymere als gelbe, voluminöse Feststoffe erhalten wurden. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 4-1 zusammengetragen.

Tabelle 4-1: Polymerisation von Monomer PIC-L-AlaDec L-26 mit Komplex **66** in Benzol, THF und Chloroform (oben) sowie Ausbeuten, optische Rotation und CD-Werte bei 364 nm von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[**66**] in Abhängigkeit der Lösungsmittel (unten).



Lösungsmittel	Ausbeute	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [deg·cm ² /dmol]	$\Delta\epsilon_{364}^{20}$ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
Benzol	91	-470.5	-17976	-5.45
THF	86	-1051.4	-35789	-10.85
Chloroform	92	-1342.9	-42129	-12.77

Bei den Ausbeuten ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die chiroptischen Eigenschaften jedoch sind dramatisch unterschiedlich. In Abbildung 4-1 (rechts) sind die bei 20°C in Chloroform gemessenen CD-Spektren dargestellt. Der CD-Wert des in Benzol synthetisierten Polymers (grün) ist um den Faktor 2 kleiner als bei THF (rot). Der beste Wert dieser Reihe wurde in Chloroform erreicht (blau) und liegt im selben Bereich wie in der Literatur.^[147] Zudem übersteigt dieser den Wert des durch Nickelchlorid polymerisierten und anschließend *annealten* Polymers.^[28, 32]

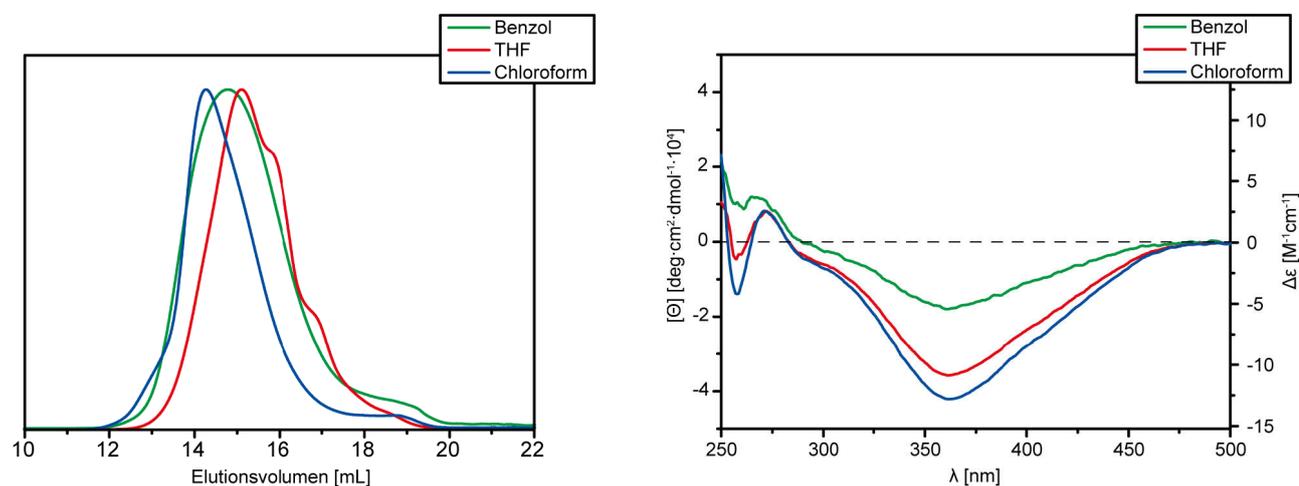


Abbildung 4-1: GPC-Chromatogramme der Polymere (links) sowie die dazugehörigen CD-Spektren bei 20°C (rechts).

Auch in den GPC-Chromatogrammen scheint von den hier getesteten Lösungsmitteln Chloroform das am besten geeignete zu sein, da hier die Molmassenverteilung schmäler ist, als in Benzol oder THF. Es konnte jedoch keine bimodale Verteilung wie in der Literatur beobachtet werden.^[34, 147] Ob dies auf das hier verwendete Säulensystem oder das Polymer zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. Vergleicht man die ermittelten Kettenlängen mit denen aus der Arbeit von WESP bei gleichem

Monomer-Initiator-Verhältnis, wobei in ihrer Arbeit Nickelchlorid als Initiator verwendet wurde, fällt auf, dass die Kettenlängen der Polymere in dieser Arbeit um den Faktor 4 kleiner sind, was in einem späteren Kapitel Einfluss auf die Bildung von flüssigkristallinen Phasen haben wird.^[28, 172]

4.1.4 Thermische Behandlung von PPIC-L-AlaDec *poly-L-26*-[66]

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben kann bei den mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **27** polymerisierten Aminosäure-funktionalisierten PPICs durch thermisches Nachbehandlung eine signifikante Änderung beim COTTON-Effekt beobachtet werden.^[33, 164] Die thermische Stabilität der durch Palladium polymerisierten PPICs wurde allerdings nur für Menthyl-funktionalisierte Polymere untersucht.^[164] Aus diesem Grund wurde PPIC-L-AlaDec *poly-L-26*-[66] nach YASHIMA *et al.*^[32] in Toluol gelöst und auf 100°C temperiert. Über einen Zeitraum von 120 Stunden wurden Proben aus dieser Lösung entnommen und diese jeweils mittels CD-Spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Dabei kann kein Unterschied in den Verläufen festgestellt werden. Dies deutet zum einen auf eine gut ausgebildete helikale Überstruktur hin, zum anderen können die diastereomeren Helices, wie sie in der Literatur^[34-35] beschrieben werden (vergleiche Abbildung 2-18, S. 29), also nicht ineinander überführt werden, da sonst der CD-Wert bis circa $\Delta\epsilon_{364}^{25} = 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ steigen müsste.

Dass der COTTON-Effekt mit $|\Delta\epsilon| \approx 13 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ um den Faktor 1.3 größer als bei *poly-L-26*-[27], was durch Nickel polymerisiert und anschließend 6 Tage in Toluol bei 100°C *annealt* wurde, ist zudem ein weiteres Indiz dafür, dass die Nickel-Polymerisation weniger selektiv gegenüber der Bildung von Helices zu sein scheint.^[32]

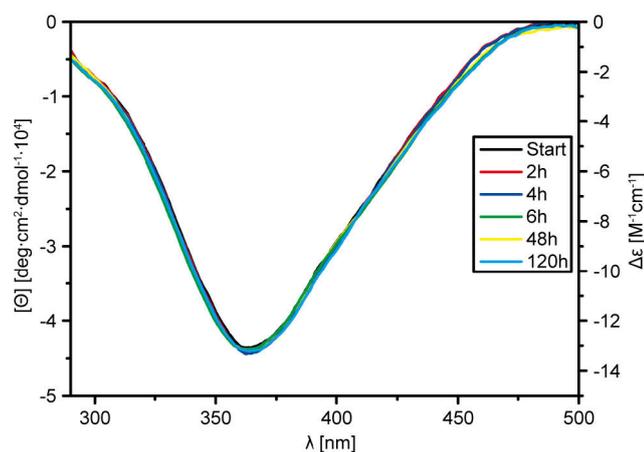


Abbildung 4-2: Zeitabhängige CD-Spektren während des *annealing* von *poly-L-26*-[66] in Toluol bei 100°C.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen könnte darin begründet sein, dass die durch die chiralen Monomere induzierten Energieunterschiede beim *merry-go-round*-Mechanismus nicht ausreichen, damit sich tatsächlich – plakativ beschrieben – das Karussell nur in eine Richtung dreht, bzw. die Insertion in die Nickel-Polymer-Bindung nur von einer Seite stattfindet. Zudem sind die

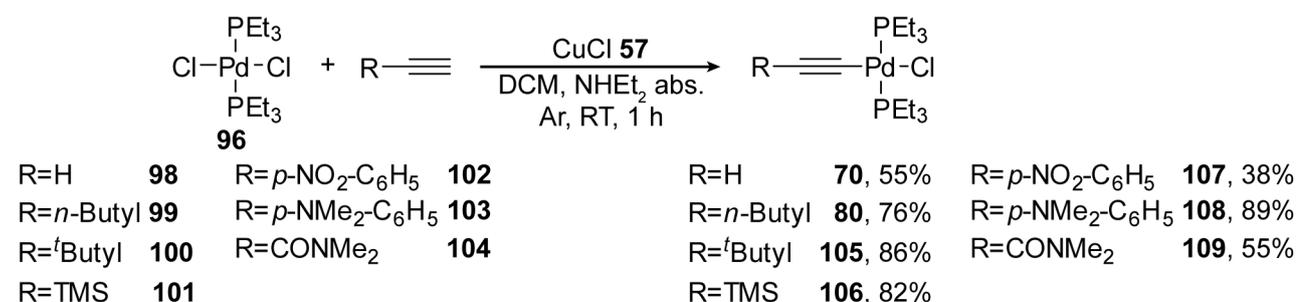
koordinierten Monomere durch die vom Nickel ausgehende schwache Rückbindung frei drehbar.^[145] Beim Palladium-Alkin-Komplex gibt es nur eine freie Koordinationsstelle. Nachdem das Halogen am Komplex durch ein Monomer substituiert und somit ein kationischer Komplex entsteht (vgl. Schema 2-2), inseriert das Monomer erst bei 55°C in die Palladium-Alkin-Bindung und startet somit die Polymerisation. Diese zwei Faktoren sind ein möglicher Grund für die höhere Diastereoselektivität. Nichtsdestotrotz ist das Lösungsmittel auch hier ein Faktor, auf den die Polymerisation empfindlich reagiert. Für das Testsystem jedoch zeigte sich Chloroform als das geeignetste Lösungsmittel, sodass dies für die weiteren Untersuchungen genutzt wurde, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

4.2 Einfluss des Alkin-Rests auf die Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26

Nach der Variation des Lösungsmittels sollte der Einfluss des Alkin-Restes am Palladium auf die chiroptischen Eigenschaften des Polymers untersucht werden. Wu *et. al.* vermuteten hier vor allem einen sterischen Effekt.^[147] Um dies zu be- bzw. widerlegen und andere mögliche Einflüsse zu untersuchen, wurden Palladium-Alkin-Komplexe mit verschiedenen Resten am Alkin synthetisiert und diese anschließend für die Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26 eingesetzt, um die Polymere dann auf ihre chiroptischen Eigenschaften hin zu untersuchen.

4.2.1 Synthese der Palladium-Alkin-Komplexe mit unterschiedlicher Substitution am Alkin

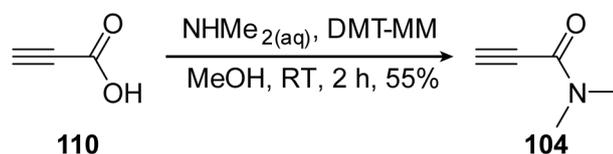
Eine Übersicht der synthetisierten Palladium-Alkin-Komplexe ist in Schema 4-7 dargestellt.



Schema 4-7: Kupferkatalysierte Synthese der Palladium-Alkin-Komplexe mit verschiedenen Resten am Alkin.

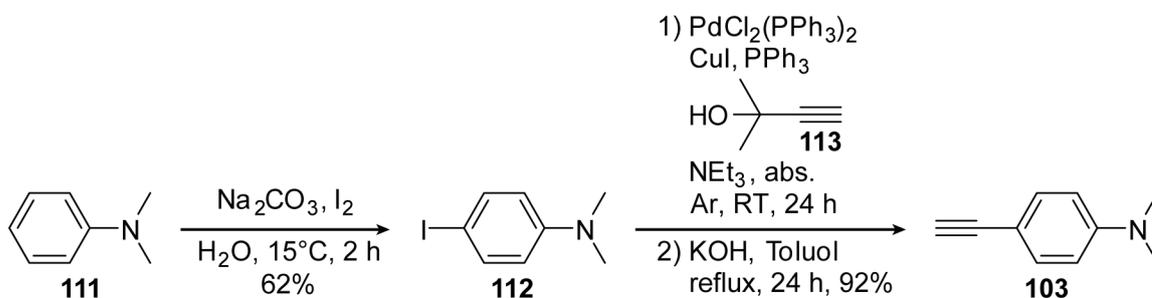
Zur Untersuchung des sterischen Einflusses entschied man sich zunächst für die Alkylalkin-Komplexe **70**, **80**, **105**, **106** und **109**. Der literaturbekannte Komplex **70**^[158] hat als Rest nur ein Proton, sodass die sterische Hinderung minimal sein sollte. Dieser konnte durch Reaktion von Acetylen **98** mit dem Palladiumkomplex **96** in 55%iger Ausbeute elementaranalysenrein erhalten werden. Der Komplex **80** mit *n*-Butyl-Rest wurde gewählt, da dieser in der Literatur PIC-L-AlaDec L-26 mit hoher Diastereoselektivität polymerisierte.^[147] Dieses Verhalten sollte untersucht und reproduziert werden. Trotz einer hohen Reinheit, die mittels NMR bestimmt wurde, konnte der Komplex nicht gemäß der Literatur kristallisiert werden, sodass er nicht wie beschrieben als gelber Feststoff, sondern als gelbe

Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 76% isoliert wurde. Für einen sehr großen sterischen Anspruch wurden die Komplexe mit 'Butyl-Rest **105** sowie TMS-Rest **106** mit Ausbeuten von 86% bzw. 82% synthetisiert. Komplex **106** könnte zukünftig zudem als Vorstufe für **70** dienen, sodass nicht mehr auf Acetylgas zurückgegriffen werden müsste. Dies wurde jedoch nicht weiter untersucht.



Schema 4-8: Synthese von *N,N*-Dimethylpropionamide **104**

Ein weiterer Faktor könnte der elektronische Einfluss des Restes sein. Die Pd-C-Bindung beruht auf der σ -Hinbindung vom Alkin zum Palladium und der π -Rückbindung vom Palladium auf das Alkin, sodass Elektronenschub- bzw. -zug auf die Stärke der Bindung Auswirkungen haben sollten. Für Elektronenzug und Wechselwirkung des π -Systems des Restes mit dem des Acetylgas entschied man sich für *N,N*-Dimethylamid als Rest. Das entsprechende *N,N*-Dimethylpropionamide **104** wurde in einstufiger Synthese aus Propionsäure **110** und Dimethylamin mit einer Ausbeute von 55% gewonnen (Schema 4-8). Die p-Orbitale von aromatischen Resten sind besonders gut in der Lage mit den p-Orbitalen des Acetylgas zu wechselwirken. Neben dem im vorigen Kapitel beschriebenen Komplex **66** wurden deshalb zwei weitere Komplexe synthetisiert mit besonders hohem Elektronenzug bzw. Elektronenschub am Aromaten. Dafür wurde *p*-Nitrophenylacetylen **102** sowie *p,N,N*-Dimethylaminophenylacetylen **103** mit dem Palladiumkomplex **96** zu den entsprechenden Palladium-Alkin-Komplexen mit Ausbeuten von 38% und 89% umgesetzt. Das *p,N,N*-Dimethylaminophenylacetylen **103** musste vorher in zweistufiger Synthese aus *N,N*-Dimethylanilin **111** synthetisiert werden. Dieses wurde zunächst in *para*-Position iodiert zum Zwischenprodukt **112** und dann via SONOGASHIRA-Kupplung das substituierte Acetylen **113** eingeführt, welches basisch entschützt wurde (Schema 4-9).



Schema 4-9: Zweistufige Synthese von *p,N,N*-Dimethylaminophenylacetylen **103**.

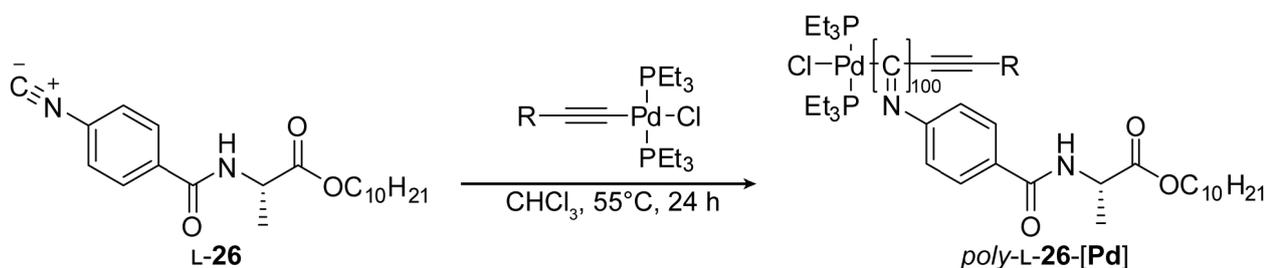
Die Komplexe die in moderaten bis sehr guten Ausbeuten, in jedem Fall aber sehr hohen Reinheiten erhalten wurden, konnten dann zur Polymerisation eingesetzt werden. Im folgenden Kapitel werden

die Ergebnisse der Polymerisationen beschrieben, wobei vor allem Fokus auf die chiroptischen Eigenschaften der Polymere und somit der Diastereoselektivität gelegt wurde.

4.2.2 Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26 mit verschiedenen Palladium-Alkin-Komplexen und Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere

Die synthetisierten Palladium-Alkin-Komplexe wurden anschließend zur Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26 verwendet. Für eine bessere Vergleichbarkeit, auch mit den Daten aus Kapitel 4.1.3, wurde das Initiator-Monomer-Verhältnis konstant bei 1:100 gehalten und alle Polymere einfach in Methanol gefällt, aus Benzol lyophilisiert und dann per GPC, Polarimeter und CD-Spektrometer untersucht. Die Ergebnisse der so erhaltenen Polymere sind in Tabelle 4-2 zusammengetragen.

Tabelle 4-2: Ergebnisse der Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26 mit den in Kapitel 4.2.1 synthetisierten Palladium-Alkin-Komplexen.



Rest R	Komplex	Ausbeute	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [deg·cm ² /dmol]	$\Delta\epsilon_{364}^{20}$ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
H	70	83	-1398.9	-49524	-15.02
<i>n</i> -Butyl	80	91	-1442.9	-47332	-14.35
<i>t</i> -Butyl	105	92	-1271.9	-48161	-14.60
TMS	106	93	-1343.9	-42683	-12.94
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₅	107	92	-1254.9	-41447	-12.57
<i>p</i> -NMe ₂ -C ₆ H ₅	108	94	-1469.4	-46310	-14.04
CONMe ₂	109	90	-1085.9	-41593	-12.61

In Abbildung 4-3 sind die CD-Spektren aller so gewonnenen Polymere bei 20°C in Chloroform dargestellt. Alle Polymere haben einen stark ausgeprägten COTTON-Effekt, was auf eine hohe Helikalität hindeutet. Für die GPCs wird auf den Experimentaltel verwiesen.

Entgegen der Literatur ist Komplex **70** in der Lage Isocyanide zu polymerisieren.^[158] In der Messreihe hat *poly*-L-26-[**70**] den ausgeprägtesten COTTON-Effekt. Laut WU *et al.* sollte *poly*-L-26-[**80**] einen CD-Wert nahe $\Delta\epsilon_{364}^{20} = -20 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreichen.^[147] Dieser Wert konnte jedoch nicht reproduziert werden. Dies könnte mit der Kristallisierbarkeit des Komplexes, wie es in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde, zusammenhängen.

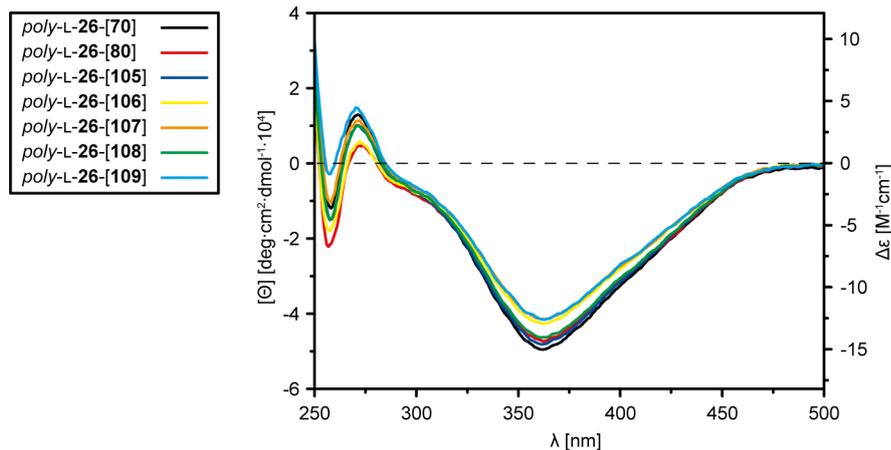


Abbildung 4-3: CD-Spektren der erhaltenen Polymere bei 20°C in Chloroform.

Mit *poly-L-26-[105]* konnte aber gezeigt werden, dass ein sterischer Einfluss auf die Diastereoselektivität nicht vorhanden ist. Der ^tButyl-Rest ist um ein vielfaches größer als ein einfaches Proton oder eine unverzweigte Alkylkette. Trotzdem wurde ein COTTON-Effekt beobachtet, der nahezu dem von *poly-L-26-[70]* und *poly-L-26-[80]* entspricht. Der TMS-Rest sollte sterisch dem ^tButyl-Rest sehr ähnlich sein. Trotzdem ist hier eine Verschlechterung im CD-Spektrum zu beobachten, was einen elektronischen Einfluss vermuten lässt. Dies könnte auf eine Wechselwirkung der freien d-Orbitale des Siliciums mit den p-Orbitalen des Acetyls hinweisen. Ein recht ähnliches Ergebnis lieferte *poly-L-26-[109]*. Die p-Orbitale des elektronenziehenden Amids können hier mit den p-Orbitalen des Acetyls wechselwirken. Dies bekräftigt jene Vermutung. Verdeutlicht wird dies mit *poly-L-26-[107]* und *poly-L-26-[108]*. Das π -System der Aromaten kann besonders gut mit den p-Orbitalen des Acetyls wechselwirken. Während die Nitrogruppe am Aromaten für einen Elektronenzug sorgt und sich die Diastereoselektivität der Polymerisation verschlechtert, übt die *N,N*-Dimethylaminogruppe einen starken Elektronenschub aus, sodass ein CD-Wert ähnlich der alkylierten Pendants erreicht wird. Um diese Hypothese des elektronischen Einflusses zu untermauern, wurden Einkristallstrukturen der Komplexe angefertigt, die im Folgenden näher beschrieben werden.

4.2.3 Interpretation der chiroptischen Daten Anhand von Einkristallstrukturen der Palladium-Alkin-Komplexe

Um die postulierten elektronischen Einflüsse zu untersuchen, wurden Röntgenstrukturen der Komplexe **70**, **107**, **108** und **109** aufgenommen und mit den Daten des Literaturkomplexes **65** ($R=C_6H_5$) verglichen.^[37] Die Pd-C- und Pd-Cl-Abstände dieser Komplexe, die aus den Röntgenstrukturen gewonnen wurden, sind Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3: Bindungslängen der Palladium-Alkin-Komplexe **70**, **107**, **108** und **109**, sowie des Literaturkomplex **65**.

Komplex	Rest R	Pd-C [Å]	Pd-Cl [Å]
70	H	1.943	2.347
107	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₅	1.932	2.340
108	<i>p</i> -NMe ₂ -C ₆ H ₅	1.968	2.345
109	CONMe ₂	1.946	2.337
65	C ₆ H ₅	1.947 ^[37]	2.351 ^[37]

Während der Pd-Cl-Abstand relativ konstant bleibt, ist bei den Aryl-substituierten Palladium-Alkin-Komplexen beim Pd-C-Abstand ein Trend zu erkennen (Abbildung 4-4).

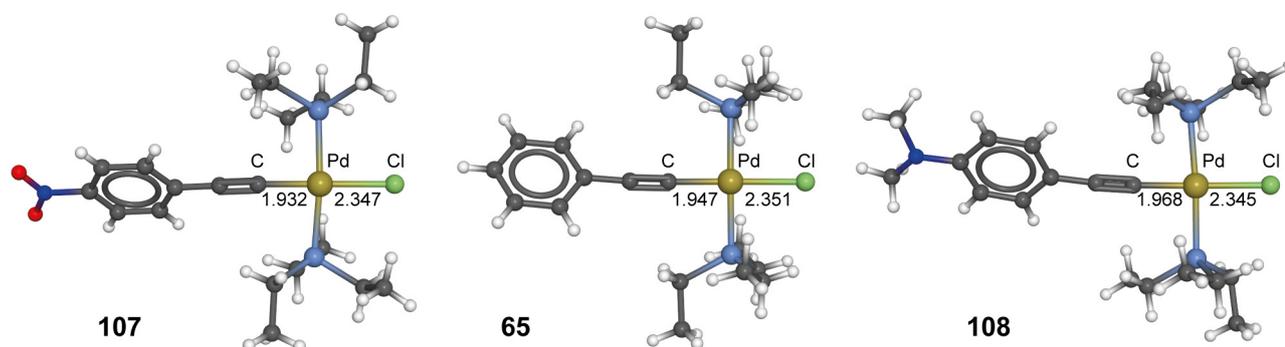


Abbildung 4-4: Einkristallstrukturen der Aryl-substituierten Palladium-Alkin-Komplexe **107**, **65**^[37] und **108**.

Bei Elektronenzug durch die Nitrogruppe im Komplex **107** verkürzt sich die Pd-C-Bindung, bei starkem Elektronenschub durch die Dimethylaminogruppe bei Komplex **108** verlängert sie sich bezogen auf den unsubstituierten Aromaten bei Komplex **65**. Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die MO-Theorie. Das π -System des Aromaten wechselwirkt mit dem des Alkins. Bei Elektronenzug wird das π -LUMO des Alkins energetisch herabgesetzt (Abbildung 4-5, links). Es erfolgt so eine bessere Überlappung mit den d-Orbitalen des Palladiums, wodurch die π -Rückbindung stärker wird, was folglich zu einer kürzeren stabileren Bindung führt. Der umgekehrte Fall gilt bei Elektronenschub. Durch die schlechtere Orbitalüberlappung ist die π -Rückbindung geschwächt und somit die Pd-C-Bindung länger, wodurch der Bindungsbruch leichter und eine Insertion des Isocyanids in die Pd-C-

Bindung schneller wird. Da das Isocyanidmonomer bei der Koordination an das Pd-Zentrum auch mit den Orbitalen wechselwirkt, muss dessen Einfluss auch betrachtet werden.

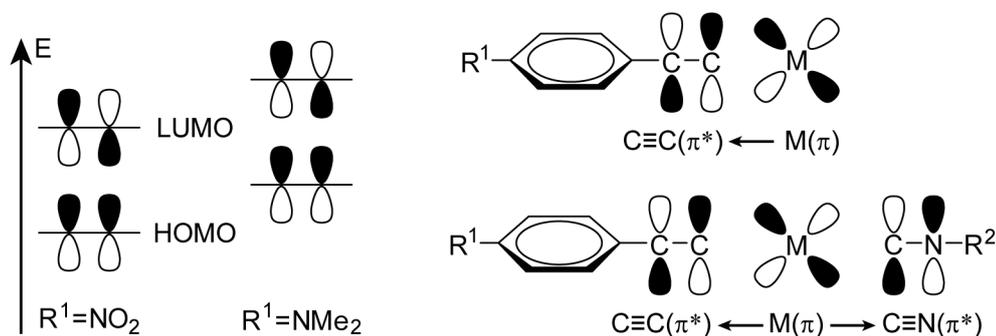


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung der relativen Lagen der LUMOs bei elektronenziehendem Rest R^1 bzw. elektronenschiebendem Rest R^1 am Aromaten (links). Ungestörte π -Rückbindung vom Metall auf das Acetylen (rechts oben) sowie der gestörte Fall durch das transständig koordinierte Isocyanid (rechts unten).

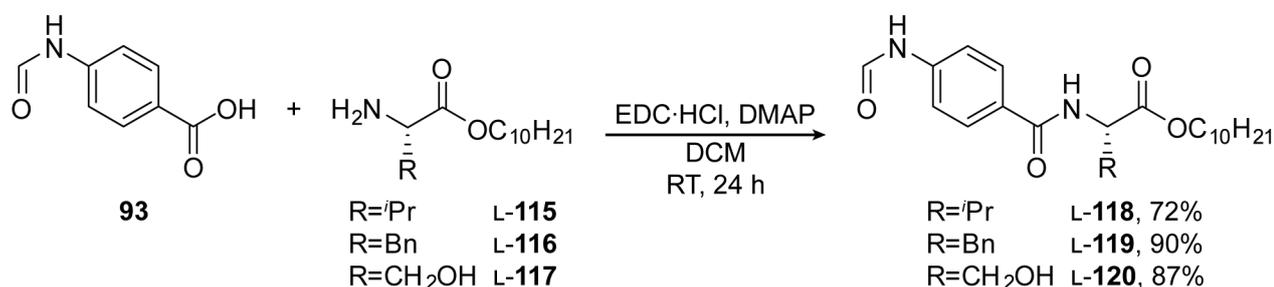
Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben verdrängt zunächst das Monomer das Halogen und bildet einen kationischen Komplex. Das Isocyanid ist in der spektrochemischen Reihe zwischen CO (schwächerer σ -Donor, stärkerer π -Akzeptor) und CN^- (stärkerer σ -Donor, schwächerer π -Akzeptor) einzuordnen. Das Acetylid ist isoelektronisch zu CN^- . Durch den *Trans*-Effekt wird also nach Koordination des Isocyanids die Pd-Alkin-Bindung zusätzlich geschwächt. Unter der Annahme, dass die Polymerisation durch Palladium-Alkin-Komplexe das kinetische Produkt bevorzugt, wird dieses durch eine schnellere Reaktion, die durch die leichte Insertion in die Pd-Alkin-Bindung resultiert, hauptsächlich gebildet, woraus sich eine höhere Diastereoselektivität ergibt.^[177] Diese Beobachtungen verdeutlichen, dass der sterische Anspruch des Restes am Alkin kaum einen Einfluss auf die Polymerisation hat, sondern der elektronische Effekt ausschlaggebend ist. Mit dieser Theorie können die Werte aus Tabelle 4-2 erklärt werden. Der *t*-Butylrest ist zwar sterisch anspruchsvoll, hat jedoch keinen Einfluss auf das π -System des Alkins, sodass der CD-Wert ähnlich hoch ist, wie bei Komplex **108**. Mit diesen Erkenntnissen könnte in zukünftigen Arbeiten ein Komplex mit minimaler σ - und π -Wechselwirkung synthetisiert werden.

4.3 Untersuchung des Verhaltens der Polymerisation durch Palladium-Alkin-Komplexe in Abhängigkeit der Aminosäurefunktionalität

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Komplex zur Polymerisation beobachtet, weniger das Monomer. In der Literatur sind schon eine Vielzahl an PIC-Monomeren mit Nickelchlorid polymerisiert und als Alignmentmedium eingesetzt worden.^[28, 172] Aus diesem Grund werden im Folgenden weitere Aminosäure-basierte Monomere untersucht. Neben den Alanin-, Valin- und Phenylalaninderivaten wurde, inspiriert von den Arbeiten von NOLL, das funktionalisierte Serinderivat L-114 (Schema 4-13) synthetisiert, polymerisiert und als LLC-Phasenbildner

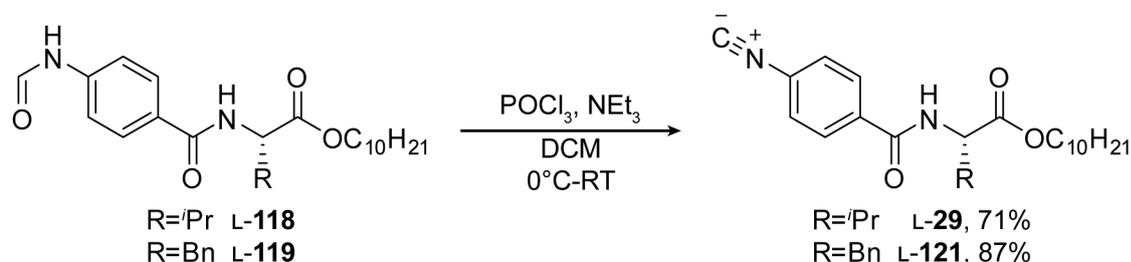
untersucht.^[172] Diese Monomere sollten in dieser Arbeit zunächst synthetisiert, mit dem Palladium-Alkin-Komplex **105** polymerisiert und die chiroptischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere untersucht werden. Zudem wurden Derivate mit polaren Aminosäuren hergestellt, um die Toleranz der Polymerisation auf funktionelle Gruppen zu untersuchen.

Analog zur Synthese des Alaninderivats **L-26** wurden zur Synthese der Formamide der Valin-, Phenylalanin- und Serinderivate zunächst die entsprechenden Aminosäuredecylester mit Formamidobenzoesäure **93** mittels EDC·HCl gekuppelt, wobei Ausbeuten von 72% bis 90% erreicht wurden (Schema 4-10).



Schema 4-10: Synthese der Valin-, Phenylalanin- und Serin-basierten Formamide mittels EDC·HCl vermittelter Amidkupplung.

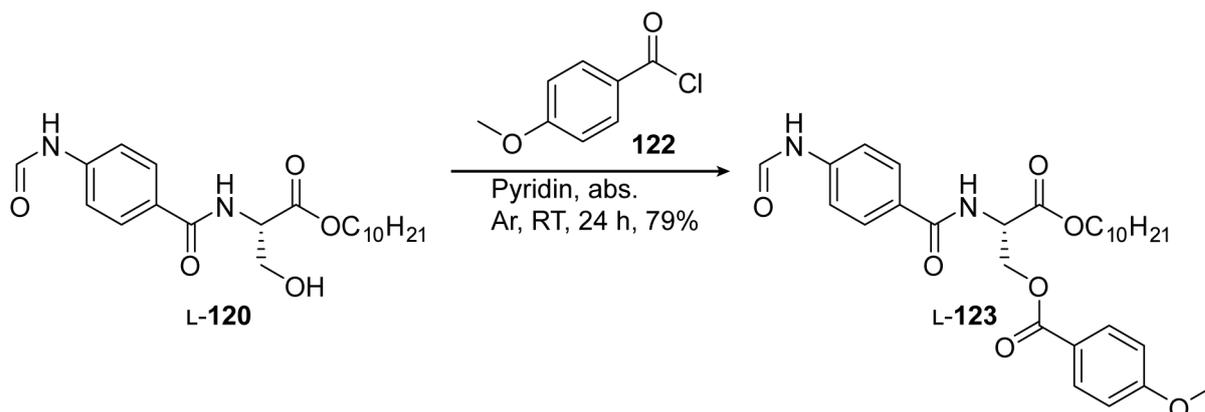
Die beiden unpolaren Valin- und Phenylalaninderivate wurden dann mit Phosphoroxychlorid zu den PIC-Monomeren PIC-L-ValDec **L-29** und PIC-L-PheDec **L-121** umgesetzt (Schema 4-11).



Schema 4-11: Synthese der PIC-Monomere PIC-L-ValDec **L-29** und PIC-L-PheDec **L-121**.

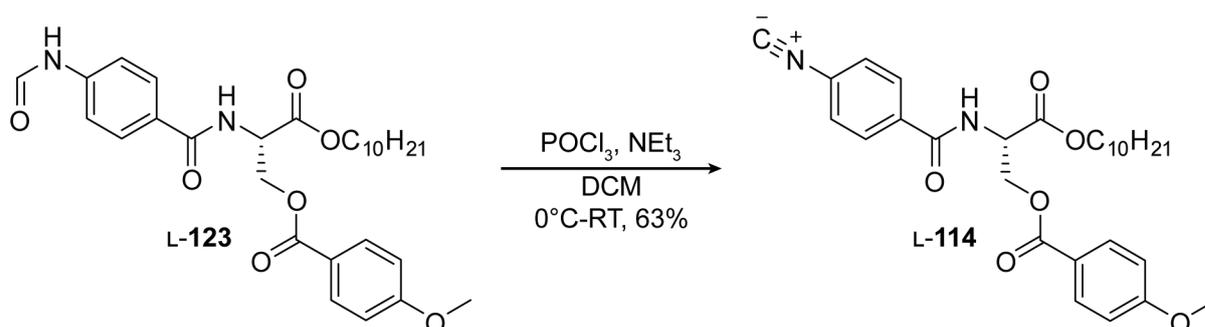
Für Monomer PIC-L-ValDec **L-29** wurde so eine moderate Gesamtausbeute von 51% erreicht. Für PIC-L-PheDec **L-121** lag diese bei 78%.

Zur Synthese des PIC-L-MetSerphenol **L-114** wurde zunächst durch die EINHORN-Variante der SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion die OH-Gruppe des Serinrestes in **L-120** mit dem Säurechlorid der Anissäure **122** verestert (Schema 4-12).^[172]



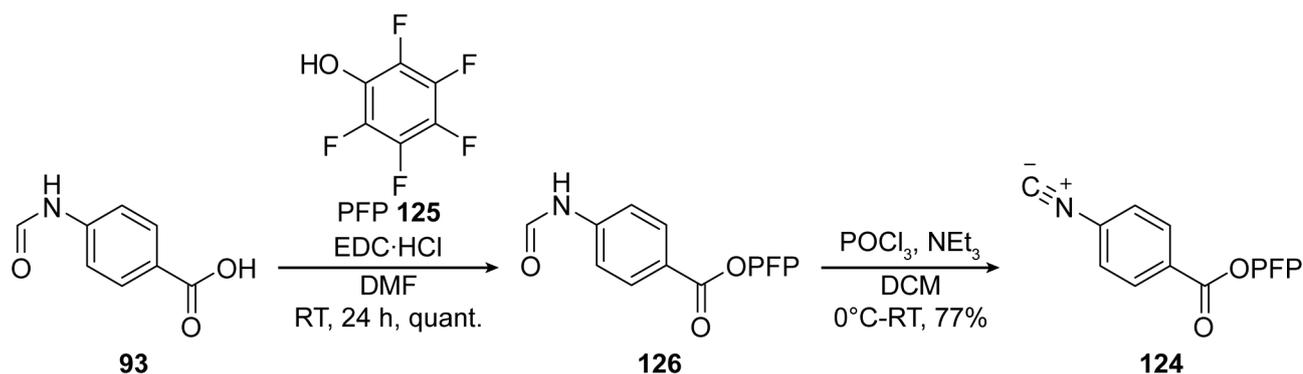
Schema 4-12: Veresterung der Serinderivats L-120 mit 4-Methoxybenzoesäurechlorid **122** durch die EINHORN-Variante der SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das funktionalisierte Formamid L-123 mit einer Ausbeute von 79% erhalten. Dieses wurde dann nach bekannter Synthese dehydratisiert und Monomer L-114 mit einer Gesamtausbeute von 43% erhalten (Schema 4-13).^[172]



Schema 4-13: Dehydratisierung des Formamids L-123 zum Monomer PIC-L-MetSerphenol L-114.

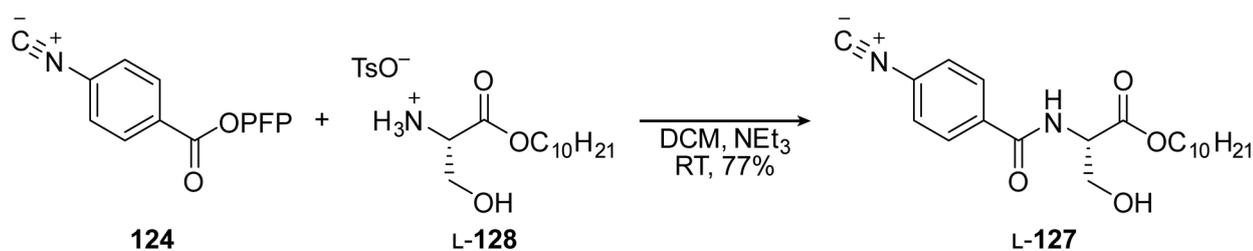
Die Dehydratisierung mit Phosphorylchlorid toleriert weder Amine noch Alkohole, weshalb für die Tryptophan-, Tyrosin- und Serinderivate eine andere Syntheseroute gewählt werden musste. Eine einfache Methode stellt dabei der Weg über einen Aktivester dar, der die Isocyanidfunktion bereits trägt. Aktivester sind so stabil, dass man sie isolieren kann, aber so labil, dass sie in Lösung mit Nucleophilen unter Abspaltung des Alkohols und sehr milden Reaktionsbedingungen reagieren, sodass sowohl empfindliche Ester als auch Amide synthetisierbar sind. Man entschied sich für den literaturbekannten Pentafluorphenylaktivester (PIC-PFP) **124**, da er einfach zugänglich ist und das bei der Amidierung wieder abgespaltene Pentafluorphenol (PFP) **125** einfach durch wässrige Aufarbeitung abzutrennen ist (Schema 4-14).^[178]



Schema 4-14: Zweistufige Synthese des Aktivesters PIC-PFP **124** ausgehend von Formamidbenzoesäure **93** und PFP **125**.

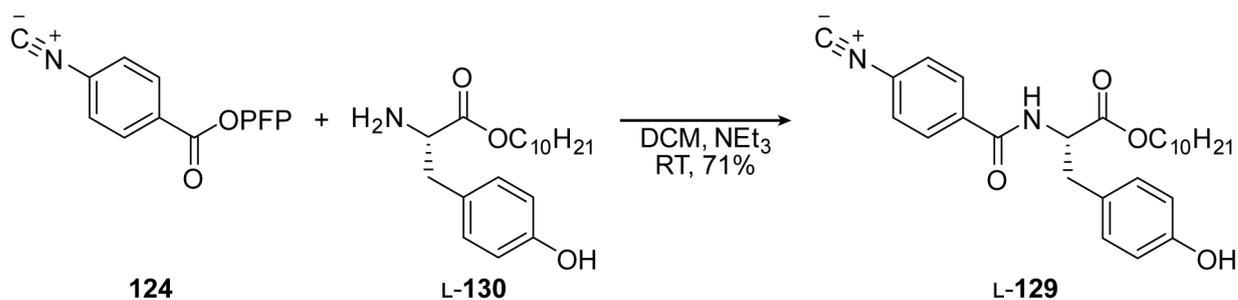
Bei der EDC-vermittelten Veresterung von Formamidbenzoesäure **93** und PFP **125** wurde Verbindung **126** nach beendeter Reaktion durch einfaches Fällen der Reaktionslösung in Wasser in quantitativer Ausbeute erhalten. Diese wurde dann zum aktivierten Isocyanid **124** durch Dehydratisierung mit Phosphorylchlorid umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde so über zwei Stufen eine Gesamtausbeute von 76% erzielt.

Zur Synthese des L-Serin-Monomers L-**127** (Schema 4-15) wurde der PFP-Aktivester **124** dann mit dem Tosylat des L-Serindecylesters L-**128** umgesetzt. Für die Reaktion wird Triethylamin üblicherweise in katalytischer Menge zugesetzt.^[178] Zum Freisetzen des Amins wurde dieses jedoch in leichtem Überschuss zugegeben. Das Produkt PIC-L-SerDec L-**127** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 77% erhalten.



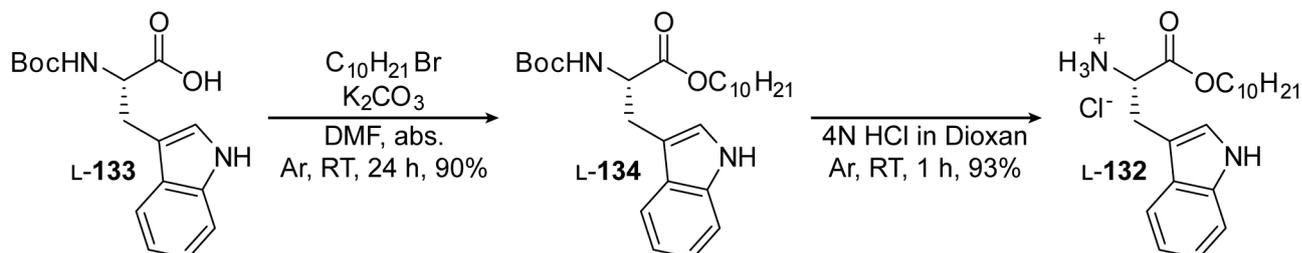
Schema 4-15: Reaktion von PIC-PFP **124** mit L-Serindecylester-Tosylat L-**128** zum Monomer PIC-L-SerDec L-**127**.

Für die Synthese des Tyrosinderivats PIC-L-TyrDec L-**129** wurde Triethylamin katalytisch zugegeben, da der Decylester des Tyrosins **130** als freies Amin vorlag. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das Monomer PIC-L-TyrDec L-**129** mit einer Ausbeute von 71% isoliert (Schema 4-16).



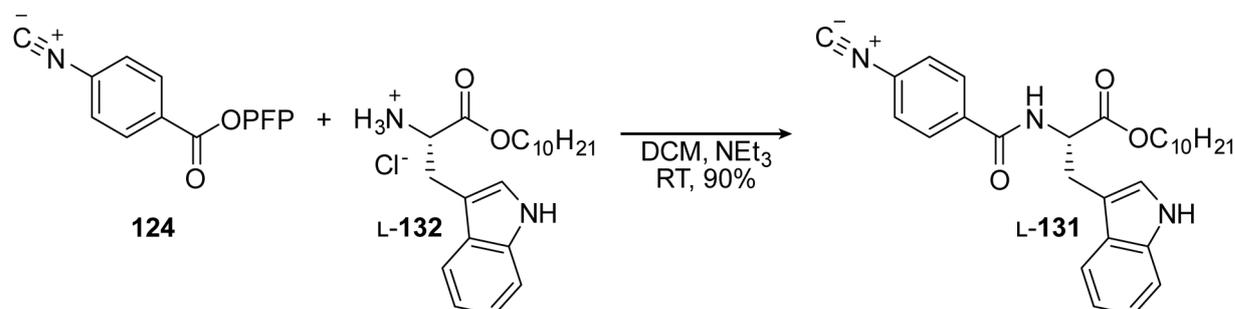
Schema 4-16: Reaktion von PIC-PFP **124** mit L-Tyrosinylester **L-130** zum Monomer PIC-L-TyrDec **L-129**.

Zur Synthese des L-Tryptophanmonomers PIC-L-TrpDec **L-131** (Schema 4-18) musste zunächst der L-Tryptophandecylester **L-132** synthetisiert werden. Da die FISCHER-Veresterung nicht erfolgreich war, entschied man sich für eine zweistufige Synthese. Als Ausgangsverbindung diente hierfür *N*-Boc-L-Tryptophan **L-133**, das unter basischen Bedingungen mit *n*-Bromdecan in einer nucleophilen Substitution mit einer Ausbeute von 90% zum *N*-Boc-L-Tryptophandecylester **L-134** umgesetzt wurde. Durch Rühren des erhaltenen Feststoffs in 4N HCl in Dioxan wurde die Boc-Schutzgruppe entfernt und der gewünschte Decylester als Hydrochlorid mit einer Gesamtausbeute von 84% erhalten (Schema 4-17).^[179]



Schema 4-17: Zweistufige Synthese des L-Tryptophandecylester-Hydrochlorids **L-132** ausgehend von *N*-Boc-L-Tryptophan **L-133**. Der *N*-Boc-L-Tryptophandecylester **L-134** wird sauer entschützt um die Zielverbindung **L-132** zu erhalten.

Analog zu den Serin- und Tyrosinmonomeren wurde das Hydrochlorid des L-Tryptophandecylester **L-132** mit PIC-PFP **124** zum fertigen Monomer **131** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde eine Ausbeute mit 90% erreicht.



Schema 4-18: Reaktion von PIC-PFP **124** mit L-Tryptophandecylester-Hydrochlorid **L-132** zum Monomer PIC-L-TrpDec **L-131**.

Die Monomere wurden daraufhin wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben mit dem Palladium-Alkin-Komplex **105** in Chloroform polymerisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-4 dargestellt.

Tabelle 4-4: Ergebnisse der Polymerisation von PIC-L-ValDec L-**29**, PIC-L-PheDec L-**121**, PIC-L-SerDec L-**127**, PIC-L-TyrDec L-**129**, PIC-L-TrpDec L-**131** und PIC-L-MetSerphenolDec L-**114** mit dem Palladium-Alkin-Komplex **105**.

Aminosäure	#	Ausbeute	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [deg·cm ² /dmol]	$\Delta\epsilon_{364}^{20}$ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
Val	L- 29	90	-1495.4	-49028	-14.87
Phe	L- 121	83	-282.0	-13672	-4.87
Ser	L- 127	80	-827.5	-30298	-9.19
Tyr	L- 129	52	-731.5	-27433	-8.32
Trp	L- 131	82	308.9	19039	5.77
MetSerphenol	L- 114	87	-1254.9	-27967	-8.48

Die Polymerisationslösungen wurden allesamt in Methanol gefällt, was sich jedoch vor allem bei TyrDec *poly*-L-**129**-[**105**] als ungeeignet herausstellte, da das Polymer darin teilweise löslich war. Auch bei den anderen polaren Polymeren war der Überstand nach dem Fällen leicht trüb. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde jedoch das Lösungsmittel nicht gewechselt. In Abbildung 4-6 sind die CD-Spektren bei 20°C in Chloroform dargestellt.

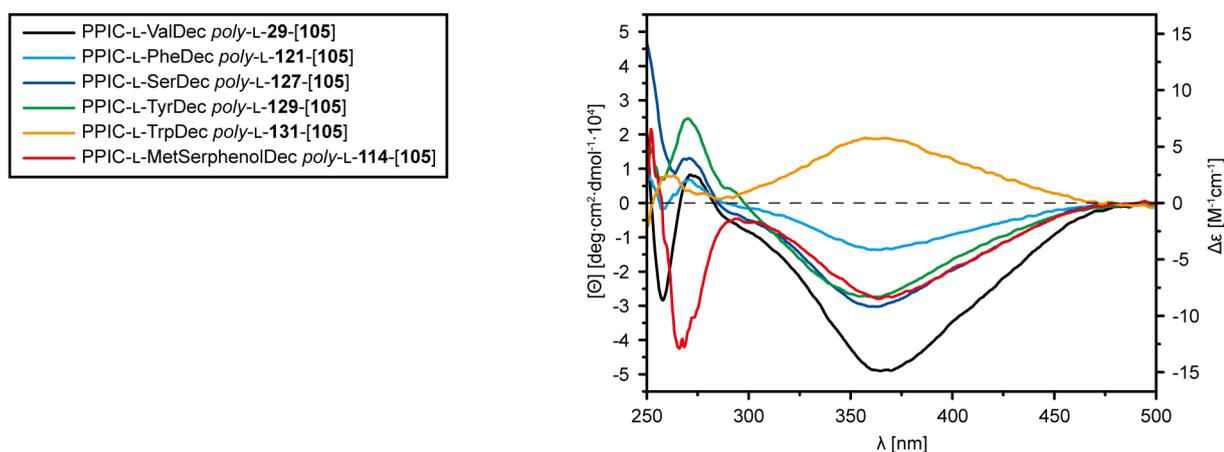


Abbildung 4-6: CD-Spektren von PPIC-L-ValDec *poly*-L-**29**-[**105**], PPIC-L-PheDec *poly*-L-**121**-[**105**], PPIC-L-SerDec *poly*-L-**127**-[**105**], PPIC-L-TyrDec *poly*-L-**129**-[**105**], PPIC-L-TrpDec *poly*-L-**131**-[**105**] und PPIC-L-MetSerphenolDec *poly*-L-**114**-[**105**] gemessen bei 20°C in Chloroform.

Alle Polymere außer PPIC-L-ValDec *poly-L-29-[105]* weisen einen schwächeren COTTON-Effekt als *poly-L-26-[105]* auf. Interessanterweise ist der COTTON-Effekt beim Valinderivat nicht nur ausgeprägter als in der Arbeit von WESP, sondern weist auch ein entgegengesetztes Vorzeichen auf.^[28, 172] Es ist also möglich durch Polymerisation mit Palladium-Alkin-Komplexen die entgegengesetzten, kinetisch bevorzugten Helices zu erhalten, was einen interessanten neuen Befund darstellt. PPIC-L-PheDec *poly-L-121-[105]* zeigt das schwächste CD. Sowohl WESP^[172] als auch YASHIMA *et al.*^[32] beobachteten bei dem mit Nickelchlorid polymerisierten Pendant einen positiven COTTON-Effekt mit einem CD-Wert von $\Delta\epsilon_{364}^{20} = 8.94 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Auch hier wurde durch Polymerisation mit Palladium-Alkin-Komplexen die Gangrichtung der Helix invertiert.

Der Wechsel des Vorzeichens des COTTON-Effekts der Polymere mit Isopropyl- bzw. Phenylrest im Vergleich zum Alanin-basierten Polymer wurde in der Literatur auf den sterischen Anspruch des zurückgeführt. Vergleicht man das Spektrum von PPIC-L-TyrDec *poly-L-129-[105]* mit dem von PPIC-L-PheDec *poly-L-121-[105]* fällt auf, dass der Betrag des CD-Werts doppelt so groß ist. Wäre der reine sterische Einfluss für die Gangrichtung verantwortlich, hätten die CD-Spektren beider Polymere einen ähnlichen Verlauf. Es ist also davon auszugehen, dass vor allem die Polarität des Monomers einen signifikanten Einfluss hat. Denn die CD-Spektren von PPIC-L-SerDec *poly-L-127-[105]* und PPIC-L-MetSerphenolDec *poly-L-114-[105]* weisen recht ähnliche Verläufe wie *poly-L-129-[105]* auf. Bei PPIC-L-TrpDec *poly-L-131-[105]* ist ein positiver COTTON-Effekt zu beobachten, was auf den polaren Indolring zurückzuführen sein könnte.

Diese Spekulationen könnten durch Variation des Lösungsmittels während der Polymerisation widerlegt oder bekräftigt werden, da in Kapitel 4.1 bereits die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Polymerisation beschrieben wurde. Für eine Anwendung als Orientierungsmedium sind außer dem Valin-Derivat die hier gezeigten Polymere jedoch vermutlich unbrauchbar, da die CD-Spektren ein Indiz darauf geben, dass keine einheitliche helikale Überstruktur vorliegt. Diese wurden deshalb nicht auf ihre flüssigkristallinen Eigenschaften hin untersucht. Dennoch wäre eine weitere Untersuchung besonders wegen der polaren Seitenketten erstrebenswert, um weitere Indizien für die Wechselwirkungen zwischen Orientierungsmedium und Analyten zu erhalten.

4.4 Synthese von Copolymeren

Eine besondere Eigenschaft der durch Palladium-Alkin-Komplexe polymerisierten Polyisocyanide ist nicht nur deren lebende Eigenschaften in der Polymerisationslösung, welches auch bei der Polymerisation mit Nickelsalzen der Fall ist, sondern auch die Möglichkeit nach Isolierung und Charakterisierung des Polymers dieses wieder lösen zu können und die Polymerisation durch Zugabe weiteren Monomers und Erwärmen auf 55°C fortzuführen.^[34-36, 180] Wie in Kapitel 2.4.2 gezeigt konnte YASHIMA *et al.* diastereomere Helices durch fraktioniertes Fällern voneinander trennen, um dann die diastereomerenreinen Blöcke als Makroinitiator zur Polymerisation von sowohl achiralen Monomeren als auch zum Monomer des ersten Blockes enantiomeren Monomeren bei gleichbleibender Gängigkeit der Helix zu nutzen. Zunächst wird jedoch auf die *one-pot*-Synthese der Copolymere eingegangen.

4.4.1 *one-pot*-Synthese von Copolymeren

WESP konnte in ihrer Arbeit durch CD-Spektren zeigen, dass sowohl durch Nickelchlorid polymerisierte statistische Copolymere als auch Blockcopolymere, die in gleichen Teilen aus PIC-L-AlaDec L-26 (Polymer mit negativem COTTON-Effekt) und PIC-L-ValDec L-29 (Polymer mit positivem COTTON-Effekt), keinen COTTON-Effekt aufwiesen. Während sich im statistischen Fall die Monomere gegenseitig zu stören schienen, eine helikale Überstruktur aufzubauen, konnte im Blockcopolymer durch AFM-Aufnahmen gezeigt werden, dass zwischen zwei Polymerblöcken ein Umkehrpunkt der Helix vorliegt.^[172] Zur Untersuchung dieses Verhaltens bei PPICs, die durch Palladium-Alkin-Komplexe polymerisiert wurden, wurden in dieser Arbeit sowohl statistische als auch Block-Copolymere aus PIC-L-AlaDec L-26 und PIC-L-ValDec L-29 mit Komplex 105 synthetisiert und auf ihre chiroptischen Eigenschaften hin untersucht. Es wurde jeweils ein Verhältnis von Initiator zu Monomer 1 zu Monomer 2 von 1:50:50 gewählt. Die Ergebnisse der Polymerisationen von PPIC-L-AlaDec-*b*-L-ValDec *poly*-L-26-*b*-L-29-[105] und PPIC-L-AlaDec-*stat*-L-ValDec *poly*-L-26-*stat*-L-29-[105] sind in Tabelle 4-5 dargestellt.

Tabelle 4-5: Ausbeuten, optische Rotation und Minima der CD-Spektren von PPIC-L-AlaDec-*b*-L-ValDec *poly*-L-26-*b*-L-29-[105] und PPIC-L-AlaDec-*stat*-L-ValDec *poly*-L-26-*stat*-L-29-[105].

Polymer	Ausbeute	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [deg·cm ² /dmol]	$\Delta\epsilon_{364}^{20}$ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
<i>poly</i> -L-26- <i>b</i> -L-29-[105]	94	-1589.9	-52361	-15.88
<i>poly</i> -L-26- <i>stat</i> -L-29-[105]	92	-1482.9	-50137	-15.20

Anhand der CD- und Drehwerte ist zu erkennen, dass die Polymere eine stark ausgeprägte Helix besitzen. Ein Umkehrpunkt hätte auch verwundert, da in Kapitel gezeigt wurde, dass *poly*-L-26-[105] und *poly*-L-29-[105] das gleiche Vorzeichen im CD-Spektrum aufweisen.

4.4.2 Synthese von Block-Copolymeren durch Makroinitiatoren

Um Polyphenylisocyanide diastereomerenrein zu erhalten, wurden nach der Polymerisation von YASHIMA *et. al.* und WU *et. al.* die erhaltenen Polymere in Aceton fraktioniert gefällt, wobei die Trennung aufgrund verschieden langer Ketten erfolgte.^[34, 147] Um dieses Verhalten zu untersuchen wurde in dieser Arbeit wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben das gleiche Polymer wie in der Literatur^[147] PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[66]* synthetisiert und nach deren Protokoll versucht durch fraktioniertes Fällen in Aceton aufzureinigen. Dies konnte jedoch nicht reproduziert werden. Stattdessen wurde bei der Präparation von flüssigkristallinen Phasen im NMR-Röhrchen erkannt, dass *poly-L-26-[105]* ein zweiphasiges System ausbildete. WESP konnte in ihrer Arbeit bei *poly-L-26-[57]* bei einer Konzentration von 11% (w/w) auch ein zweiphasiges Verhalten in CDCl₃ beobachten. Im ²H-Image-Experiment konnte die obere Phase als anisotrop, die untere als isotrop identifiziert werden.^[27, 172] Es wurde deshalb eine flüssigkristalline Phase von *poly-L-26-[105]* mit einer Konzentration von 10% (w/w) in CHCl₃ in einem Reagenzglas angesetzt. Zwischen zwei Polfiltern konnte die gleiche Phasenseparation beobachtet werden, sodass in der oberen Phase das Licht gebrochen und diese Phase sichtbar wurde, während die untere isotrope Phase dunkel erschien. Durch wissenschaftliche Neugier getrieben und diese Separation zu verstehen, wurde die obere anisotrope Phase daraufhin mittels Pipette abgetrennt, in Aceton gefällt und aus Benzol lyophilisiert. Ebenso wurde mit der unteren isotropen Phase verfahren. Beide getrennten Polymere wurden dann mittels GPC und CD-Spektroskopie untersucht. Die CD-Spektren und GPC-Chromatogramme sind in Abbildung 4-7 dargestellt, die Werte sind in Tabelle 4-6 zusammengetragen.

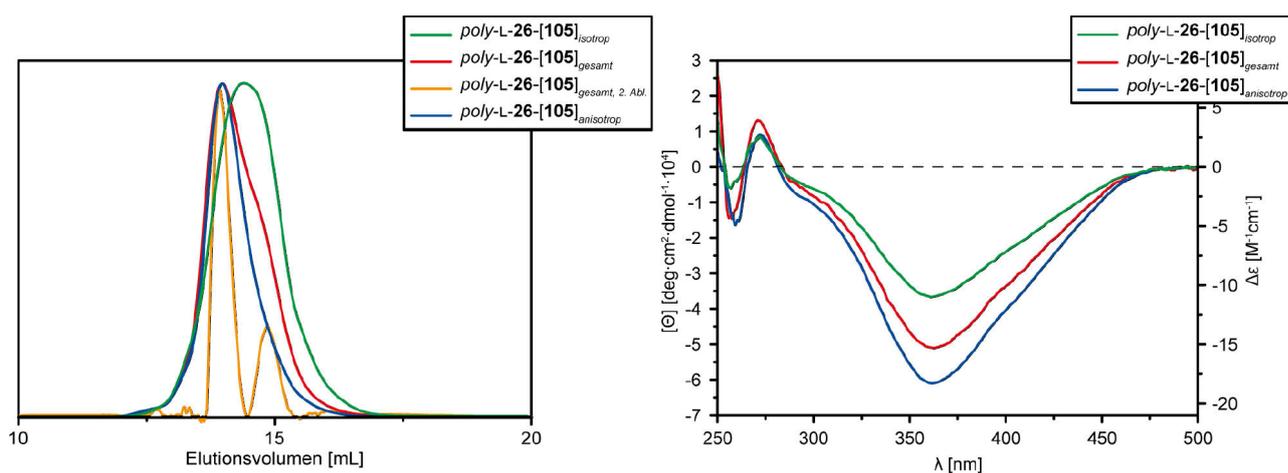


Abbildung 4-7: GPC-Chromatogramme der Polymere (links) sowie die dazugehörigen CD-Spektren bei 20°C (rechts).

Im GPC-Chromatogramm von *poly-L-26-[105]*_{gesamt} (rot) ist eine leichte Schulter zu erkennen. Durch Bilden der zweiten Ableitung (orange), welche basislinienkorrigiert dargestellt ist, ist gut zu erkennen, dass dies durch zwei Polymere unterschiedlicher Kettenlänge erzeugt wird. Das erste

Maximum stimmt gut mit dem GPC-Chromatogramm des anisotropen Teils (*poly-L-26-[105]*_{anisotrop}, blau) überein, das sehr breite GPC-Chromatogramm (*poly-L-26-[105]*_{isotrop}, grün) des isotrope Teils ist dem zweiten kleineren Maximum zuzuordnen. Neben den Kettenlängen unterscheiden sich beide Polymere jedoch auch in ihren chiroptischen Eigenschaften. Der COTTON-Effekt des anisotropen Teils ist signifikant ausgeprägter als der des Gesamtpolymers, wohingegen der des isotropen Teils geringer ausfällt. Auf diese Weise konnte ein CD-Wert von $\Delta\varepsilon = -18.5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreicht werden, was nahe dem in der Literatur beschriebenen Optimum liegt.^[147] Es ist also möglich die Polymere durch ihr flüssigkristallines Verhalten voneinander zu trennen und so Polymere mit schmalere PDI sowie besseren chiroptischen Eigenschaften zu erhalten.

Tabelle 4-6: Ergebnisse der Trennung von *poly-L-26-[105]*_{gesamt} in den isotropen und anisotropen Anteil.

Polymer	PDI	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [deg·cm ² /dmol]	$\Delta\varepsilon_{364}^{20}$ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
<i>poly-L-26-[105]</i> _{gesamt}	1.5	-1543.4	-51111	-15.50
<i>poly-L-26-[105]</i> _{isotrop}	1.3	-1107.9	-36663	-11.12
<i>poly-L-26-[105]</i> _{anisotrop}	1.2	-1927.4	-61025	-18.50

Diese Beobachtung wurde sich auch für das enantiomere Polymer *poly-D-26-[105]* zu Nutze gemacht, das analog zu *poly-L-26-[105]* synthetisiert wurde, sodass nach Abtrennen der anisotropen Phase ein Wert von $\Delta\varepsilon = 16.4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ erzielt wurde. Dieser Wert weicht etwas mehr vom Optimalwert der Literatur ab, sodass angenommen werden muss, dass durch diese Methode eine vollständige Diastereomerentrennung noch nicht möglich ist.

Mit PPIC-L-ValDec *poly-L-29-[105]* wurde das gleiche Verfahren angewandt. Jedoch bildete sich hier nur eine sehr kleine anisotrope Phase. Das gesamte Polymer wurde deshalb gelöst und ein weiterer Block PIC-L-ValDec L-29 mit weiteren 100 Monomereinheiten an diesen polymerisiert, woraus PPIC-L-ValDec *poly-(L-29)_{100-b}-(L-29)₁₀₀-[105]* resultierte. Da es sich dabei jedoch um denselben zweiten Polymerblock handelt, wird im Folgenden weiter von *poly-L-29-[105]* gesprochen.

4.4.2.1 Einsatz von *poly-L-26-[105]*_{anisotrop} als Makroinitiator für D-26

Zur Untersuchung der Beobachtung von YASHIMA *et al.*^[34], dass durch Einsatz eines diastereomerenreinen Polymers mit M-Helix und L-Aminosäure in der Seitenkette (vergleiche Abbildung 2-18, S. 29) als Makroinitiator zur Polymerisation eines Monomers mit D-Aminosäure in der Seitenkette die Gangrichtung der Helix nahezu konstant bleibt, wurde Polymer *poly-L-26-[105]*_{anisotrop} als Makroinitiator eingesetzt um das Block-Copolymer PPIC-L-AlaDec-*b*-D-AlaDec *poly-L-26-b-D-26-[105]* zu synthetisieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

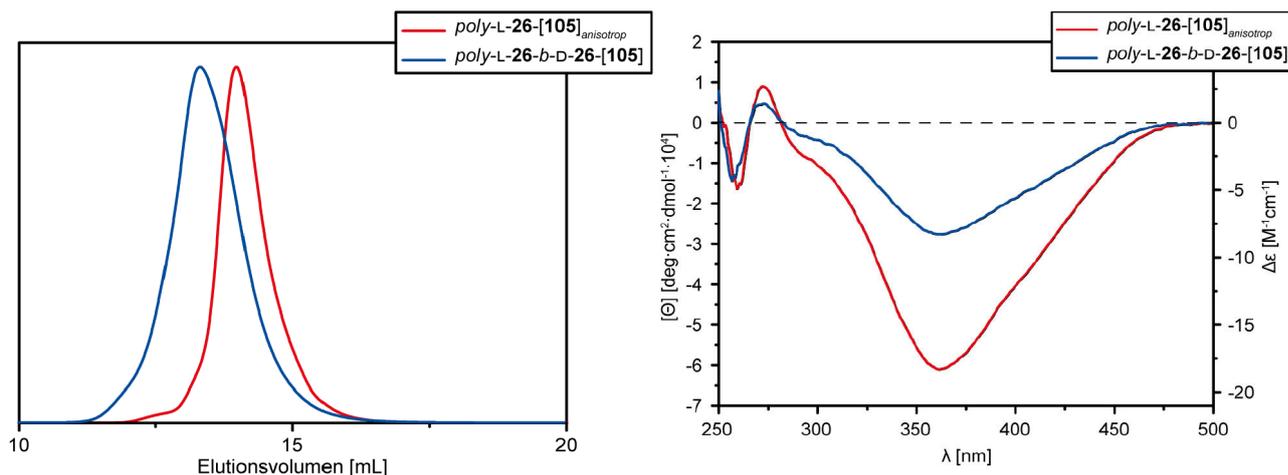


Abbildung 4-8: GPC-Chromatogramme der Polymere $poly\text{-L-26-[105]}_{anisotrop}$ und $poly\text{-L-26-b-D-26-[105]}$ (links) sowie die dazugehörigen CD-Spektren bei 20°C (rechts).

Im CD-Spektrum fällt auf, dass das Copolymer einen schwächeren COTTON-Effekt aufweist als der Makroinitiator. Eine mögliche Begründung könnte darin liegen, dass $poly\text{-L-26-[105]}_{anisotrop}$ nicht komplett diastereomerenrein vorliegt, sodass das Kettenwachstum der P-Helix durch D-26 bevorzugt wird. Dies könnte auch der Grund der etwas breiteren Molmassenverteilung in der GPC sein. Die Beobachtung von YASHIMA *et al.*^[34] konnte also nicht bestätigt werden. Dafür wären weitere Untersuchungen nötig, um beispielsweise die Aufreinigung der Polymere zu verbessern. Nichts desto trotz liegt als Hauptanteil eine M-Helix vor, sodass dieses in Kapitel 4.5 zur RDC-Analyse eingesetzt werden kann, um Indizien zur Wechselwirkung zwischen Polymer und Analyt zu gewinnen.

4.5 Verwendung der Polymere als Alignmentmedium und Vergleich mit der Literatur

Die chiroptischen Daten aus den vorangegangenen Kapiteln zeigen, dass die Helikalität der in dieser Arbeit synthetisierten Polymere teils deutlich ausgeprägter ist als bei den von WESP synthetisierten Polymeren.^[28, 172] Außerdem hat im Fall von *poly-L-29-[105]* die Helix des Polymers eine entgegengesetzte Drehrichtung als bei dem von WESP synthetisierten Valin-Polymer, worauf ein entgegengesetztes Vorzeichen des COTTON-Effekts hindeutet.^[28, 172] Es liegt deshalb nahe die Polymere *poly-L-26-[105]_{anisotrop}*, *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* und *poly-L-29-[105]* mit den Literaturpolymeren auf ihre Orientierungsfähigkeit zu vergleichen. Da hierfür eine große Anzahl an Daten für verschiedene Analyten vorliegt, werden diese auch in dieser Arbeit vermessen (Abbildung 4-9).^[28, 172] Des Weiteren wird das Polymer *poly-L-26-b-D-26-[105]* aus dem vorhergegangenen Kapitel auf dessen Orientierungseigenschaften untersucht.

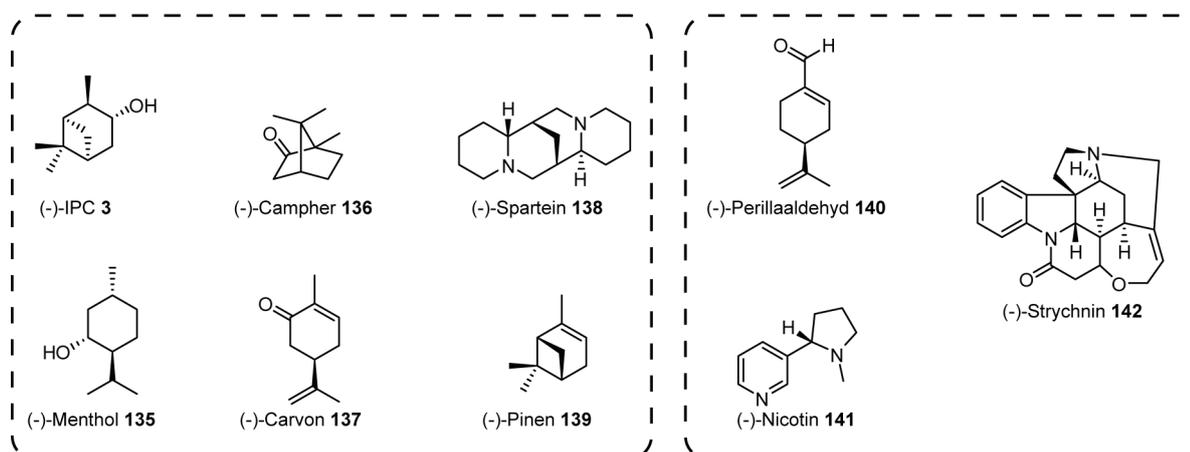


Abbildung 4-9: In dieser Arbeit verwendete Analyten zur Extraktion von RDCs. Diese wurden von WESP untersucht, sodass ein Vergleich der Daten möglich ist.^[28, 172] Alle hier gezeigten Analyten wurden in *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* und *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* gemessen, wegen der Verfügbarkeit beider Enantiomere wurde nur die linken sechs Analyten in *poly-L-29-[105]* vermessen.

Für die Messungen wurden flüssigkristalline Phasen der oben beschriebenen Polymere mit einer Konzentration des Polymers von um 12% (w/w) in CDCl₃ hergestellt, da in Kapitel 4.4.2 bereits die kritische Konzentration von um 10% (w/w) gefunden wurde. Die Polymerlösungen waren wenig viskos, sodass eine schnelle Probenpräparation ohne Zentrifugation möglich war. Um die Homogenität der Lösung zu untersuchen wurde von jeder Probe zunächst ein ²H-Image aufgenommen. Zur Extraktion der RDCs wurde danach ein CLIP-HSQC gemessen. Für eine bessere Übersicht werden die Messungen in den Phasen der Alanin- und Valin-Analoga sowie des Block-Copolymers im Folgenden getrennt betrachtet und jeweils mit der Literatur verglichen. Für eine genaue Probenzusammensetzung sei auf Kapitel 6.6.2, für die extrahierten RDCs auf Kapitel 6.6.3 im Experimentalteil verwiesen.

4.5.1 RDC-Breitbandstudie in LLC-Phasen von PPIC-L/D-AlaDec *poly-L/D-26-[105]_{anisotrop}*

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Breitbandstudie von PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* und PPIC-D-AlaDec *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* mit den zuvor beschriebenen Analyten dargestellt. Dabei wird zunächst beispielhaft der Analyt IPC 3 im Detail besprochen.

In den HSQC-CLIP-Spektren der Enantiomere von IPC 3 in LLC-Phasen von PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* ist eine deutliche Signalverbreiterung im Vergleich zum isotropen Spektrum zu erkennen (Abbildung 4-10). Es konnten trotzdem alle Kerne zugeordnet werden und nahezu alle RDCs extrahiert werden. Für die Kernpaare C1/H1 und C2/H2 war dies jedoch aufgrund von Signalüberlagerung nicht möglich.

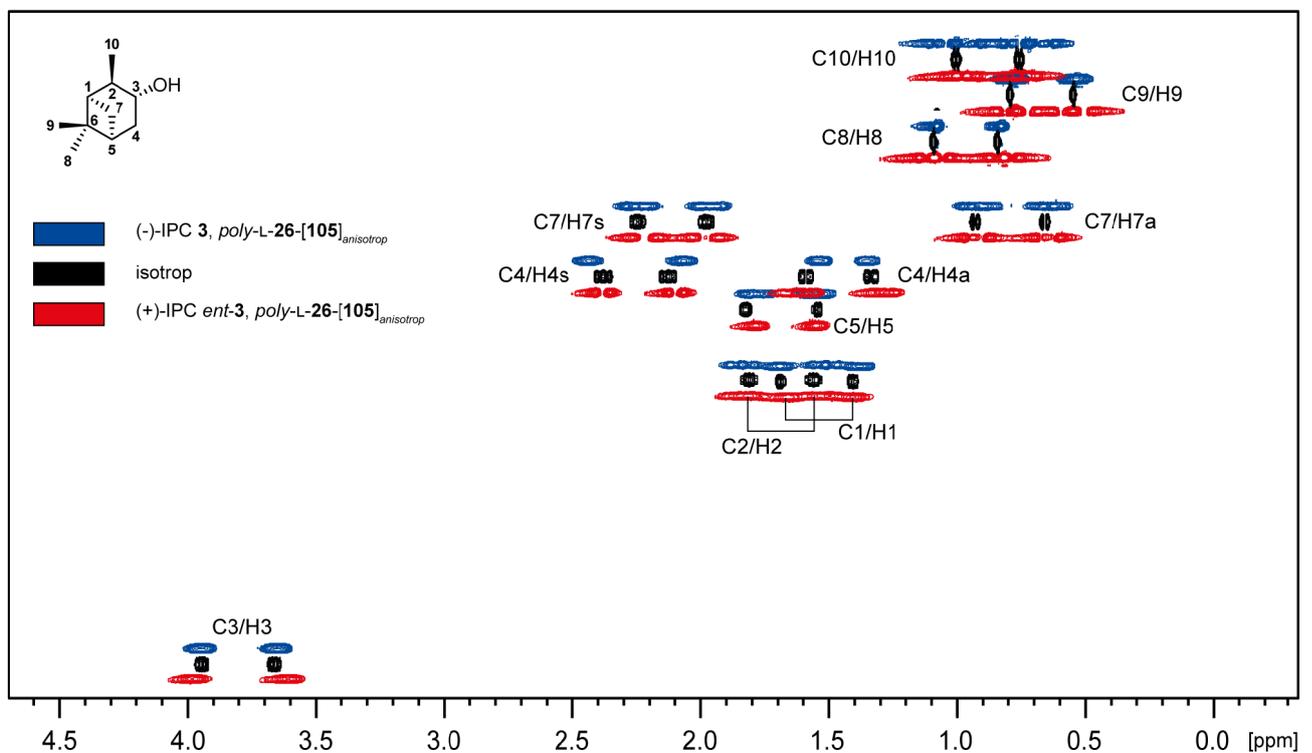


Abbildung 4-10: HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von (-)-IPC 3 (blau) und (+)-IPC *ent*-3 (rot) in LLC-Phasen von PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* sowie (-)-IPC 3 in isotroper Umgebung (schwarz).

Für IPC 3 in LLC-Phasen von PPIC-D-AlaDec *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* wurden die selben Beobachtungen gemacht, weshalb die Spektren nicht näher diskutiert werden.

In Abbildung 4-11 sind die extrahierten RDCs aus den HSQC-CLIP-Experimenten beider Enantiomere von IPC in den Enantiomeren Polymeren PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* und PPIC-D-AlaDec *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* dargestellt. Es konnten aus jeder Phase mindestens 9 Kopplungen gewonnen werden.

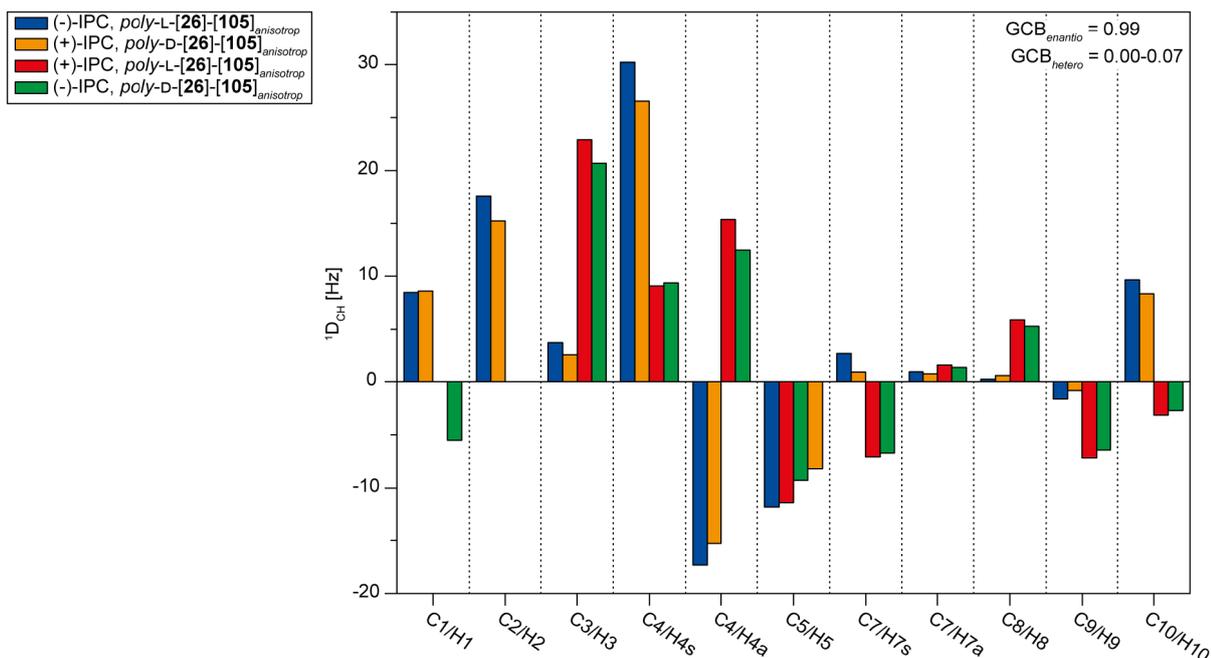


Abbildung 4-11: Extrahierte RDCs von IPC 3 aus LLC-Phasen. (-)-IPC 3 in PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[105]*_{anisotrop} 12.5% (w/w) in CDCl₃ (blau), (+)-IPC *ent-3* in PPIC-D-AlaDec *poly-D-26-[105]*_{anisotrop} 12.5% (w/w) in CDCl₃ (orange), (+)-IPC *ent-3* in PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[105]*_{anisotrop} 13.8% (w/w) in CDCl₃ (rot), (-)-IPC 3 in PPIC-D-AlaDec *poly-D-26-[105]*_{anisotrop} 12.5% (w/w) in CDCl₃ (grün).

Für eine bessere Übersicht sind die enantiomorphen (blau/orange, rot/grün) Kombinationen nebeneinander dargestellt. Dabei fällt auf, dass Erwartungsgemäß die Werte für die RDCs dieser Paare nahezu identisch sind. Im Gegensatz dazu findet man für die diastereomorphen Paare (blau/rot, blau/grün, orange/rot, orange/grün) hingegen zum Teil RDCs, die sich sowohl in der Größe als auch im Vorzeichen stark voneinander unterscheiden.

Mit dem Programm *ConArch*⁺ wird, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, durch Singulärwertzerlegung und einem Strukturvorschlag zunächst ein Alignmentstensor errechnet und durch diesen dann theoretische RDCs ermittelt. Anhand der linearen Korrelationen zwischen experimentellen und berechneten Daten und einem Q-Faktor von unter 0.1 kann den Werten eine hohe Güte zugesprochen werden (Abbildung 4-12).

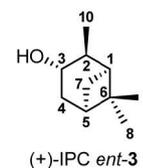
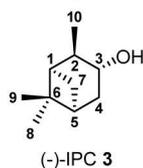
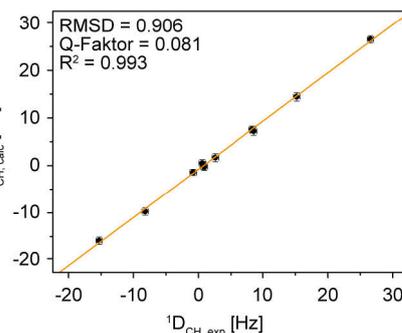
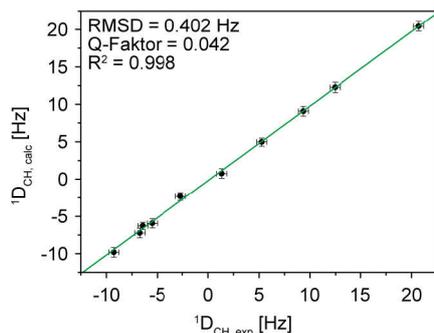
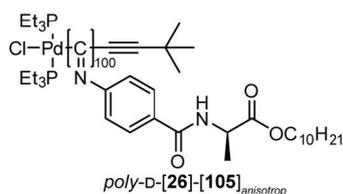
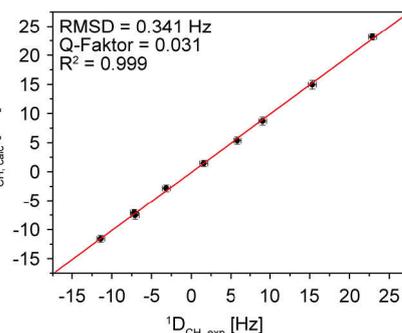
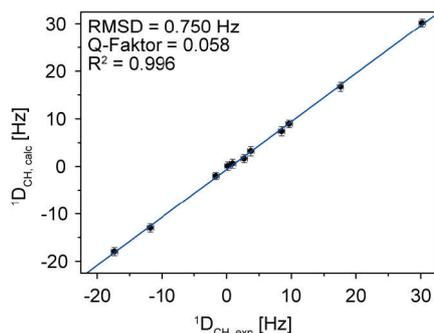
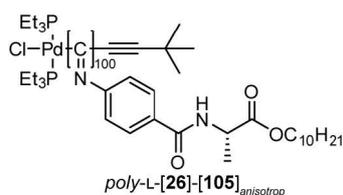
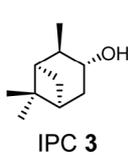


Abbildung 4-12: Korrelationen aus experimentellen und mittels *ConArch*[†] berechneten RDCs aus Phasen von (-)-IPC 3 in PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* 12.5% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), (+)-IPC *ent*-3 in PPIC-D-AlaDec *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* 12.5% (*w/w*) in CDCl₃ (orange), (+)-IPC *ent*-3 in PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* 13.8% (*w/w*) in CDCl₃ (rot), (-)-IPC 3 in PPIC-D-AlaDec *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* 12.5% (*w/w*) in CDCl₃ (grün).

Durch Tensorvergleiche (Abbildung 4-13) der ermittelten Daten werden die qualitativen Beobachtungen aus Abbildung 4-11 insofern bestätigt, dass die enantiomorphen Tensoren parallel zueinander liegen woraus ein GCB nahe 1 resultiert. Für die diastereomorphen Tensoren hingegen finde man einen großen Intertensorwinkel, wodurch ein GCB nahe 0 resultiert.

Tabelle 4-7: Vergleich der chiroptischen Eigenschaften von *poly-L-26-[105]_{anisotrop}*, *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* und *poly-L-26-[27]* sowie der NMR-Daten von (-)-IPC 3 und (+)-IPC *ent*-3 aus LLC-Phasen dieser Polymere. a) Der CD-Wert wurde aus Graphen aus der Literatur^[172] abgelesen und ist deshalb nicht genau.

Analyt	<i>poly</i> -	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [deg·cm ² /dmol]	(-)/(+)	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	GDO·10 ⁻⁴	GCB
 IPC 3	L-26-[105] _{anisotrop}	-1927.4	-61025	(-)	434	15.1	0.05
				(+)	473	11.7	
	D-26-[105] _{anisotrop}	1531.9	54073	(-)	373	10.3	0.01
				(+)	365	13.1	
L-26-[27]		-686,9 ^[172]	~-25000 ^{a[172]}	(-)	555 ^[28]	12.6 ^[28]	0.46 ^[28]
				(+)	572 ^[28]	18.6 ^[28]	

Dies ist ein erstaunlicher Befund, da der GCB-Wert aus den ermittelten RDCs von (-)-IPC 3 und (+)-IPC *ent*-3 in PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[27] lediglich einen Wert von 0.45 aufweist (Tabelle 4-7).^[28] Betrachtet man zudem den GDO, so fällt auf, dass (-)-IPC 3 in *poly*-L-26-[105]_{anisotrop} etwas stärker orientiert wird als (+)-IPC *ent*-3, in *poly*-D-26-[105]_{anisotrop} hingegen wird (+)-IPC *ent*-3 etwas stärker orientiert. Es kann also davon ausgegangen werden, dass (-)-IPC 3 durch Polymer mit einer M-Helix stärker orientiert wird, (+)-IPC *ent*-3 dementsprechend durch Polymere mit P-Helix. Im Polymer von WESP hingegen wird (-)-IPC 3 in *poly*-L-26-[27] schwächer orientiert wird als (+)-IPC *ent*-3.^[28] Diese Beobachtung kann auf das schlechtere Diastereomerenverhältnis des helikal chiralen Polymers zurückgeführt werden, sodass (+)-IPC *ent*-3 vom nicht unerheblichen Anteil an P-Helix in in *poly*-L-26-[27] orientiert wird. Eine Verdeutlichung dieses Befundes wird in Kapitel 4.5.3 näher diskutiert.

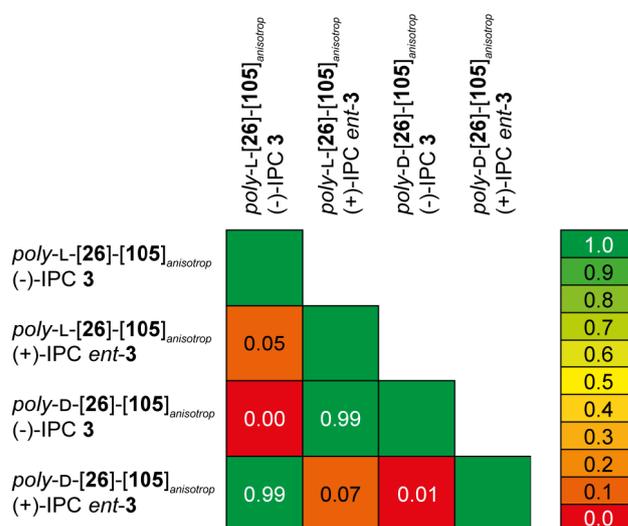
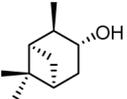
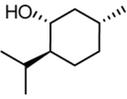
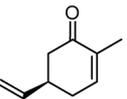
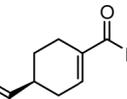
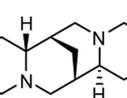
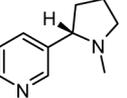
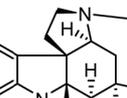
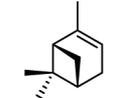


Abbildung 4-13: GCB-Matrix der Tensorvergleiche von (-)-IPC 3 und (+)-IPC *ent*-3 in PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105]_{anisotrop} und PPIC-D-AlaDec *poly*-D-26-[105]_{anisotrop}. Die enantiomorphen Tensoren aufsteigender Vergleiche befinden sich auf der Diagonalen.

Neben IPC 3 wurden weitere 8 Analyten betrachtet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4-8 dargestellt. Bei Menthol 135 fällt die Enantiodifferenzierung im Vergleich zu IPC deutlich geringer aus. Menthol besitzt genau wie IPC eine Alkohlgruppe, unterscheidet sich jedoch in der Form. Der verbrückte Cyclohexylring beim IPC führt zu einer leicht kugelförmigen Struktur, wohingegen Menthol recht flach ist. Betrachtet man den GDO, so fällt auf, dass es eine Art *matched/mismatched*-Fall gibt. Bei der Kombination (+)-Menthol/M-Helix bzw. (-)-Menthol/P-Helix beträgt der GDO $7.0 \cdot 10^{-4}$, bei (+)-Menthol/P-Helix bzw. (-)-Menthol/M-Helix beträgt er $1.15 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 4-8: Ergebnisse der Breitbandstudie mit den zuvor beschriebenen Analyten in PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105]_{anisotrop} und PPIC-D-AlaDec *poly*-D-26-[105]_{anisotrop} in CDCl₃.

Analyt	<i>poly</i> -	(-)/(+)	c _{poly} [wt-%]	Δν _Q [Hz]	extrahierte RDCs	RDC-Bereich [Hz]	GDO·10 ⁻⁴	GCB
 IPC 3	L-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.5	434	11/11	-17.6 – 30.2	15.1	0.05
		(+)	13.8	473	9/11	-11.4 – 22.9	11.7	
	D-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.5	373	10/11	-9.3 – 20.7	10.3	0.01
		(+)	12.5	365	11/11	-15.3 – 26.6	13.1	
 Menthol 135	L-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.6	432	7/13	-9.8 – 2.5	12.9	0.67
		(+)	12.3	325	8/13	-11.7 – 11.5	7.5	
	D-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.5	375	8/13	-10.5 – 9.9	6.8	0.74
		(+)	12.7	386	7/13	-10.1 – 2.9	10.2	
 Campher 136	L-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.6	440	8/10	-3.7 – 3.0	2.6	0.08
		(+)	12.5	440	8/10	-2.2 – 2.9	2.4	
	D-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.6	387	8/10	-1.3 – 3.1	2.6	0.09
		(+)	12.0	370	8/10	-3.5 – 2.7	2.4	
 Carvon 137	L-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.6	446	7/10	-4.2 – 3.0	7.6	0.42
		(+)	12.4	437	7/10	-1.2 – 2.9	3.4	
	D-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.9	403	7/10	-1.2 – 3.3	3.6	0.52
		(+)	12.5	392	7/10	-3.3 – 2.5	7.0	
 (-)-Perillaaldehyd 140	L-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.9	460	9/12	-7.2 – 12.0	7.5	0.77
		(-)	12.6	395	10/12	-8.5 – 15.1	7.3	
 Sparteine 138	L-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.7	452	18/26	-3.9 – 11.5	6.2	0.73
		(+)	12.8	458	18/26	-4.8 – 5.0	3.7	
	D-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.7	400	18/26	-4.4 – 5.5	3.7	0.77
		(+)	12.5	392	18/26	-4.7 – 11.1	5.6	
 (-)-Nicotin 141	L-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.5	435	8/12	-13.8 – 12.9	9.6	0.99
		(-)	12.7	390	8/12	-14.6 – 12.2	10.5	
 (-)-Strychnin 142	L-26-[105] _{anisotrop}	(-)	13.1	497	17/22	-15.5 – 36.0	14.8	0.94
		(-)	12.5	456	14/22	-19.1 – 32.1	15.5	
 Pinen 139	L-26-[105] _{anisotrop}	(-)	12.7	455	10/10	-3.8 – 2.6	2.6	0.77
		(+)	12.6	452	10/10	-3.9 – 2.9	2.4	
	D-26-[105] _{anisotrop}	(-)	13.1	409	10/10	-4.2 – 3.0	2.4	0.78
		(+)	12.7	389	10/10	-2.9 – 2.5	2.3	

Die unterschiedlich starke Orientierung kann in diesem Fall auch als Maß der Enantiodifferenzierung betrachtet werden, wobei ein GDO-Unterschied nicht notwendigerweise mit einem solchen im GCB-Wert korreliert. Ein ähnliches Verhalten lässt sich für Carvon **137** und Spartein **138** beobachten.

Die RDCs von Campher **136** fallen im Vergleich zu IPC **3** etwas kleiner aus, sind aber noch groß genug, um eine quantitative Aussage treffen zu können. Betrachtet man die funktionelle Gruppe beim Campher fällt auf, dass ein Protonenakzeptor statt, wie bei IPC **3** und Menthol **135**, ein Protonendonator vorhanden ist. Die Molekülform des Analyten ist jedoch vergleichbar mit IPC **3**. So ist der Cyclus beim Campher **136** genau wie bei jenem verbrückt, wodurch eine kugelförmige Struktur resultiert. Zwar ist der GDO mit Werten zwischen $2.4 \cdot 10^{-4}$ und $2.6 \cdot 10^{-4}$ um den Faktor 6 geringer als bei IPC **3**, die Enantiodifferenzierung mit einem GCB von 0.07 bis 0.12 im heterochiralen Vergleich jedoch wieder erstaunlich gut. In wie weiter die funktionelle Gruppe eine Rolle spielt, kann nicht hinreichend geklärt werden. Dennoch sind auch die hier gezeigten Ergebnisse mehr als zufriedenstellend.

Als weiterer Protonenakzeptor wurde Carvon **137** vermessen, dessen Cyclus wie beim Menthol **135** nicht verbrückt ist. Durch die Drehbarkeit des Isopropylenrests liegen hier allerdings zwei Konformere vor, die aus DFT-Rechnungen hervorgehen (Abbildung 4-14).



Abbildung 4-14: Mittels DFT berechnete Konformere von Carvon **137**, die für die MCST-Methode verwendet wurden.

Es wurde die MCST-Methode angewandt, wobei durch für verschiedene Konformerengemische jeweils eine SVD durchgeführt wurde und diejenige Zusammensetzung gewählt, bei der der Q-Faktor minimal wird. Die quantitative Enantiodifferenzierung beim heterochiralen Tensorvergleich in Form des GCB liegt zwischen 0.37 und 0.57, wobei diese Schwankung auf die MCST mit nur 7 RDCs zurückgeführt werden kann. Betrachtet man den GDO, wie analog zu Menthol **135**, scheinen die Enantiomere des Analyten unterschiedlich mit den beiden enantiomeren Polymeren *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* und *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* zu wechselwirken, was auch hier wieder als enantiodifferenzierende Eigenschaft interpretiert werden kann.

Ähnlich wie bei Carvon **137** liegen bei Perillaaldehyd **140** aufgrund der Flexibilität des Moleküls vier Konformere vor. Diese sind in Abbildung 4-15 dargestellt, wobei Konformer 1A und 2A recht instabil sind und deshalb in der MCST-Methode vernachlässigt werden können.^[181]

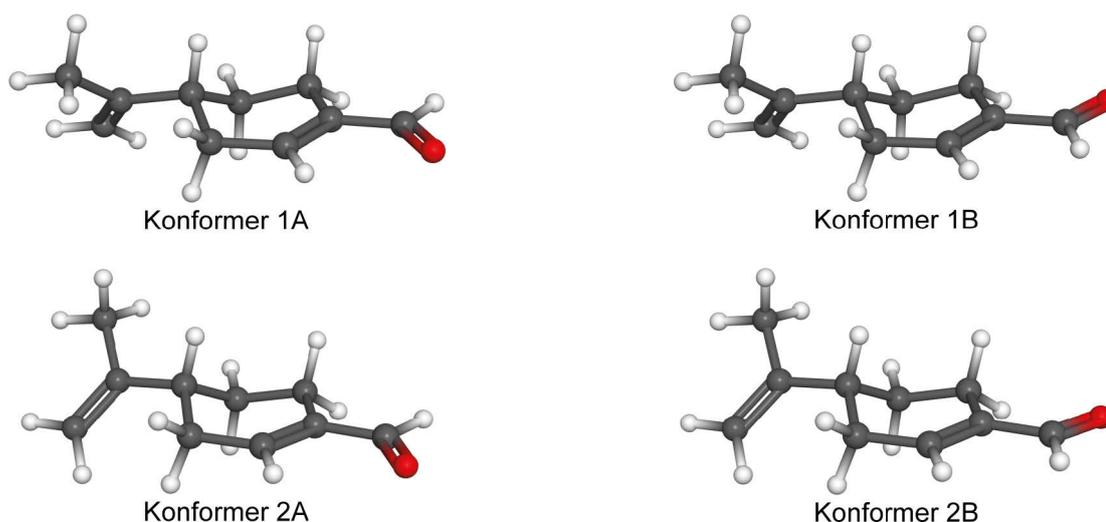


Abbildung 4-15: Mittels DFT berechnete Konformere von (-)-Perillaaldehyd **140**. Für die MCST-Methode wurden aufgrund der Vorarbeit von KRUPP nur Konformere 1B und 2B verwendet.^[181]

Hier wurde ein GCB von 0.77 ermittelt, was einer signifikant schlechteren Enantiendifferenzierung als bei Campher **136** und Carvon **137** entspricht. Im Vergleich zum Carvon **137**, bei dem die Enantiomere unterschiedlich stark orientiert werden, ist hier bei der Orientierungsstärke mit den beiden enantiomeren Polymeren *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* und *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* kein Unterschied erkennen. Mit einem GDO von $7.4 \cdot 10^{-4}$ wird Perillaaldehyd **140** aber ungefähr gleich stark orientiert wie die zuvor beschriebenen Ketone.

Neben den drei Carbonylverbindungen wurden drei Amine untersucht. Spartein **138** ist ein Alkaloid mit zwei tertiären Aminen und somit auch ein Protonenakzeptor. Für die SVD wurde aufgrund zweier aus DFT-Strukturberechnungen ermittelter Konformere wieder die MCST-Methode angewandt (Abbildung 4-16). Bei Konformer 1 liegen die Cyclen in der Sesselkonformation vor, wodurch die Stickstoffatome *cis* zueinander stehen. Diese Konformation nimmt Spartein **138** vor allem als Chelatligand ein. Bei Konformer 2 stehen die Stickstoffatome *trans* zueinander. In dieser Konformation liegt Spartein **138** in freie Form vor.^[182] Auch in den vermessenen Probe wurde diese zu 100% vorgefunden.

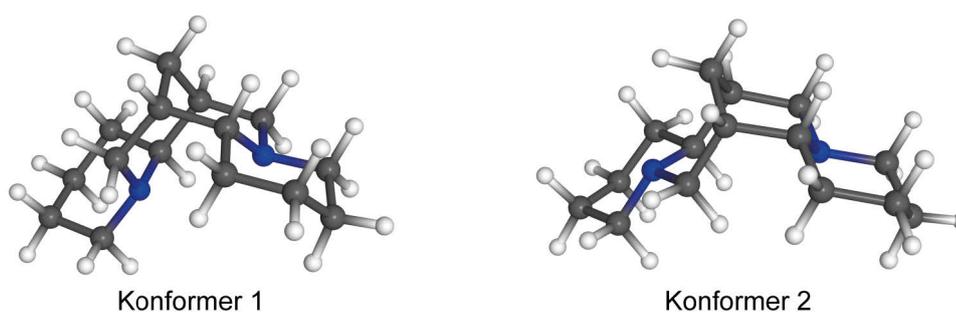


Abbildung 4-16: Mittels DFT berechnete Konformere von Spartein **138**, die für die MCST-Methode verwendet wurden.

Neben einer moderaten Enantiodifferenzierung mit einem GCB zwischen 0.7 und 0.8 kann auch hier analog zu Menthol **135** und Carvon **137** ein Unterschied im Orientierungsverhalten beider Enantiomere beobachtet werden.

Als weiterer Analyt mit Aminofunktionalität wurde Nicotin **141** untersucht. Neben dem tertiären Amin im Pyrrolidinring ist noch ein Pyridylring vorhanden. Durch die freie Drehbarkeit um die Bindung zwischen den beiden Ringen liegen zwei energetisch ähnliche Strukturen vor, die mittels DFT-Rechnungen bestimmt wurden (Abbildung 4-17).

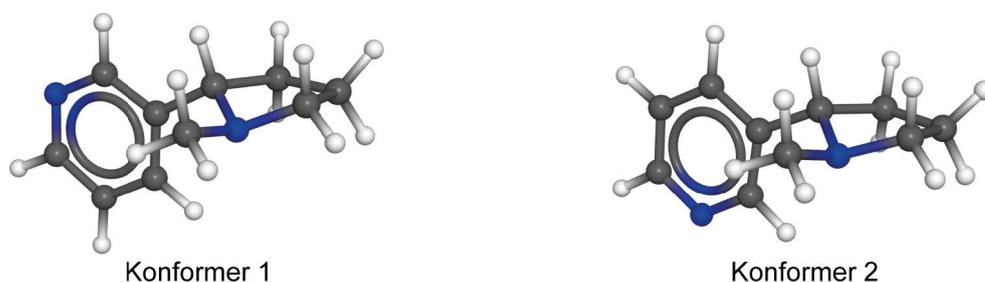


Abbildung 4-17: Mittels DFT berechnete Konformere von Nicotin **141**, die für die MCST-Methode verwendet wurden.

Auch hier wurde für die SVD wieder die MCST-Methode angewandt. Die Orientierung des Analyten ist in beiden Phasen nahezu identisch, was zu einem GCB nahe 1 führt.

Neben den kleineren Analyten wurde auch (-)-Strychnin **142** als etwas komplexeres und größeres Molekül mit Aminogruppe untersucht. Die verbrückten Ringe sorgen für ein starres Molekülgerüst, das neben dem Amin auch eine Ethergruppe, sowie ein Lactam beinhaltet, was das Molekül eher polar macht. Von den möglichen 22 RDCs konnten aufgrund von überlagernden Signalen nicht alle extrahiert werden, sodass in der Probe mit *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* 14 RDCs extrahiert, in der Probe mit *poly-D-26-[105]_{anisotrop}* insgesamt 17 RDCs erhalten wurden. Die Größe der RDCs und der GDO liegen im Bereich von IPC **3**, jedoch wird für (-)-Strychnin **142** ein GCB nahe 1 erhalten.

Zuletzt wurde mit Pinen **139** ein Analyt untersucht, der keinerlei polare funktionelle Gruppen aufweist, sodass die Wechselwirkungen mit dem Orientierungsmedium ausschließlich unpolarer oder sterischer Natur sein müssten. Es konnten alle 10 möglichen RDCs bestimmt werden, wobei diese in einem Bereich von -4 bis 3 Hz eher klein ausfallen. Dies dürfte auf die geringe Orientierungsstärke zurückzuführen sein, die durch einen kleinen GDO beschrieben wird. Beim heterochiralen Tensorvergleich konnte diese mit einem GCB von 0.75 bis 0.80 quantifiziert werden, was durchaus als positiv bewertet werden kann. Da Pinen **139** als Eliminierungsprodukt von IPC **3** angesehen werden kann, ist es durchaus möglich, dass die Differenzierung hier auf die Form des Analyten zurückzuführen ist.

Insgesamt wurden von allen gezeigten Analyten gut auswertbare Spektren erhalten und die im Anhang gezeigten Korrelationen zeigen, dass den ermittelten RDCs eine hohe Güte zugesprochen werden kann. Um die Ergebnisse zu verdeutlichen sind in Abbildung 4-18 die aus den heterochiralen Tensorvergleichen errechneten GCB-Werte von PPIC-L-AlaDec $poly\text{-L-}26\text{-}[105]_{anisotrop}$ denen von $poly\text{-L-}26\text{-}[27]$ nach WESP gegenübergestellt.^[28]

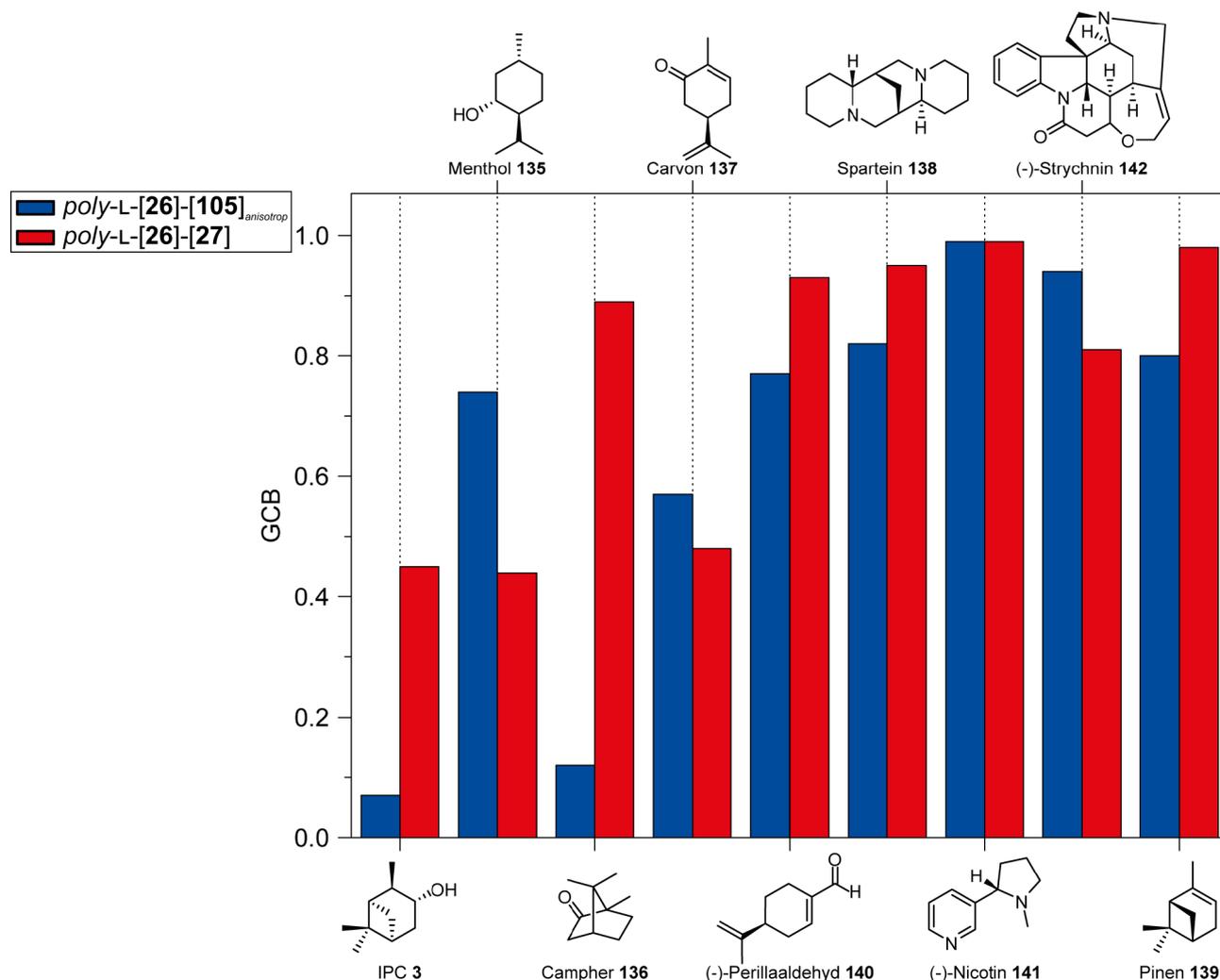


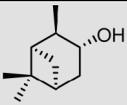
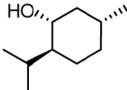
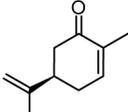
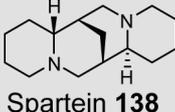
Abbildung 4-18: Übersicht der GCB-Werte aus der Breitbandstudie mit PPIC-L-AlaDec $poly\text{-L-}26\text{-}[105]_{anisotrop}$ (blau) und Gegenüberstellung mit den von WESP erhaltenen Werte mit PPIC-L-AlaDec $poly\text{-L-}26\text{-}[27]$ (rot).^[28]

Bei IPC 3, Campher 136, Perillaaldehyd, Spartein 138 und Pinen 139 ist eine signifikante Verbesserung der Enantiodifferenzierung zu beobachten, wohingegen diese bei Menthol 135 und Strychnin 142 abnimmt. Es ist daher schwierig eine Aussage anhand der hier gewonnen Daten über einen Trend, vor allem bezogen auf funktionelle Gruppen der Analyten, zu machen, insgesamt kann jedoch die Aussage getroffen werden, dass mit der höheren Helikalität bzw. dem besseren Diastereomerenverhältnis eine bessere Enantiodifferenzierung einhergeht.

4.5.2 RDC-Breitbandstudie in LLC-Phasen von PPIC-L-ValDec *poly*-L-29-[105]

Im Folgenden werden die Ergebnisse (Tabelle 4-9) der Breitbandstudie von PPIC-L-ValDec *poly*-L-29-[105] mit den zuvor beschriebenen Analyten dargestellt, wobei nur diejenigen vermessen wurden, bei denen beide Enantiomere vorlagen. Die Balkendiagramme und Korrelationen befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

Tabelle 4-9: Ergebnisse der Breitbandstudie mit den zuvor beschriebenen Analyten in PPIC-L-ValDec *poly*-L-29-[105] in CDCl₃.

Analyt	(-)/(+)	c _{poly} [wt-%]	Δν _Q [Hz]	extrahierte RDCs	RDC-Bereich [Hz]	GDO·10 ⁻⁴	GCB
 IPC 3	(-)	12.2	100	10/11	-7.1 – 9.6	5.4	0.48
	(+)	12.4	100	10/11	-6.2 – 9.6	4.5	
 Menthol 135	(-)	12.7	100	8/13	-5.9 – 2.0	8.1	0.47
	(+)	12.7	98	8/13	-8.0 – 2.3	4.8	
 Campher 136	(-)	13.3	103	8/10	-3.4 – 9.5	4.5	0.99
	(+)	12.4	103	8/10	-3.4 – 9.0	4.3	
 Carvon 137	(-)	12.3	98	7/10	-8.7 – 3.0	9.0	0.98
	(+)	12.4	100	7/10	-8.5 – 4.8	8.7	
 Spartein 138	(-)	12.3	105	18/26	-7.4 – 12.7	6.2	0.98
	(+)	12.5	108	18/26	-7.2 – 13.1	6.0	
 Pinen 139	(-)	12.3	101	10/10	-5.2 – 3.8	2.5	0.89
	(+)	12.4	103	10/10	-4.9 – 3.3	2.5	

Der größte Unterschied fällt bei der Quadrupolaufspaltung auf. Diese ist um den Faktor 4 niedriger als bei den Alanin-basierten Polymeren. Die Analyten scheinen jedoch nur teilweise schwächer orientiert zu werden als in Phasen mit *poly*-L/D-26-[105]_{anisotrop} (Kapitel 4.5.1). Obwohl *poly*-L/D-26-[105]_{anisotrop} und *poly*-L-29-[105] strukturell sehr ähnlich sind und sich lediglich durch zwei Methylgruppen in der Seitenkette unterscheiden, sowie die CD-Spektren kaum Unterschiede aufweisen, ist die Enantiodifferenzierung deutlich geringer. Es lässt sich jedoch nicht beurteilen, aus welchem Grund die Ergebnisse so unterschiedlich ausfallen. Bei IPC 3 und Campher 136 ist der

Unterschied dramatisch. Während bei IPC der GCB um die Hälfte verringert ist, ist für Campher keine Enantiodifferenzierung mehr zu beobachten. Auch bei Carvon **137** und Spartein **138** ist eine signifikante Verschlechterung in der Enantiodifferenzierung zu erkennen. Bei Menthol **135** ist wieder die unterschiedlich starke Orientierung der Enantiomere zu beobachten. Hier ist der GDO um den Faktor 2 unterschiedlich. Diese Beobachtung ist analog zu *poly-L/D-26-[105]_{anisotrop}*. Auch der GCB ist hier nahezu identisch zu den Phasen mit *poly-L/D-26-[105]_{anisotrop}*. Bei Pinen **139** wird noch eine schwach Differenzierung beobachtet.

Betrachtet man die Gegenüberstellungen der GCB-Werte aus den heterochiralen Tensorvergleichen von PPIC-L-ValDec *poly-L-29-[105]* und denen von WESP^[28] erhaltenen Werten aus LLC-Phasen von *poly-L-29-[27]*, kann bestätigt werden, dass die Helikalität einen deutlichen Einfluss auf die enantiodifferenzierenden Eigenschaften haben kann, allerdings keine Aussage über einen Trend anhand polarer Wechselwirkungen zwischen Analyt und Polymer gemacht werden kann. Zudem ist der Unterschied weniger drastisch als bei Vergleich der Alanin-basierten Polymere.

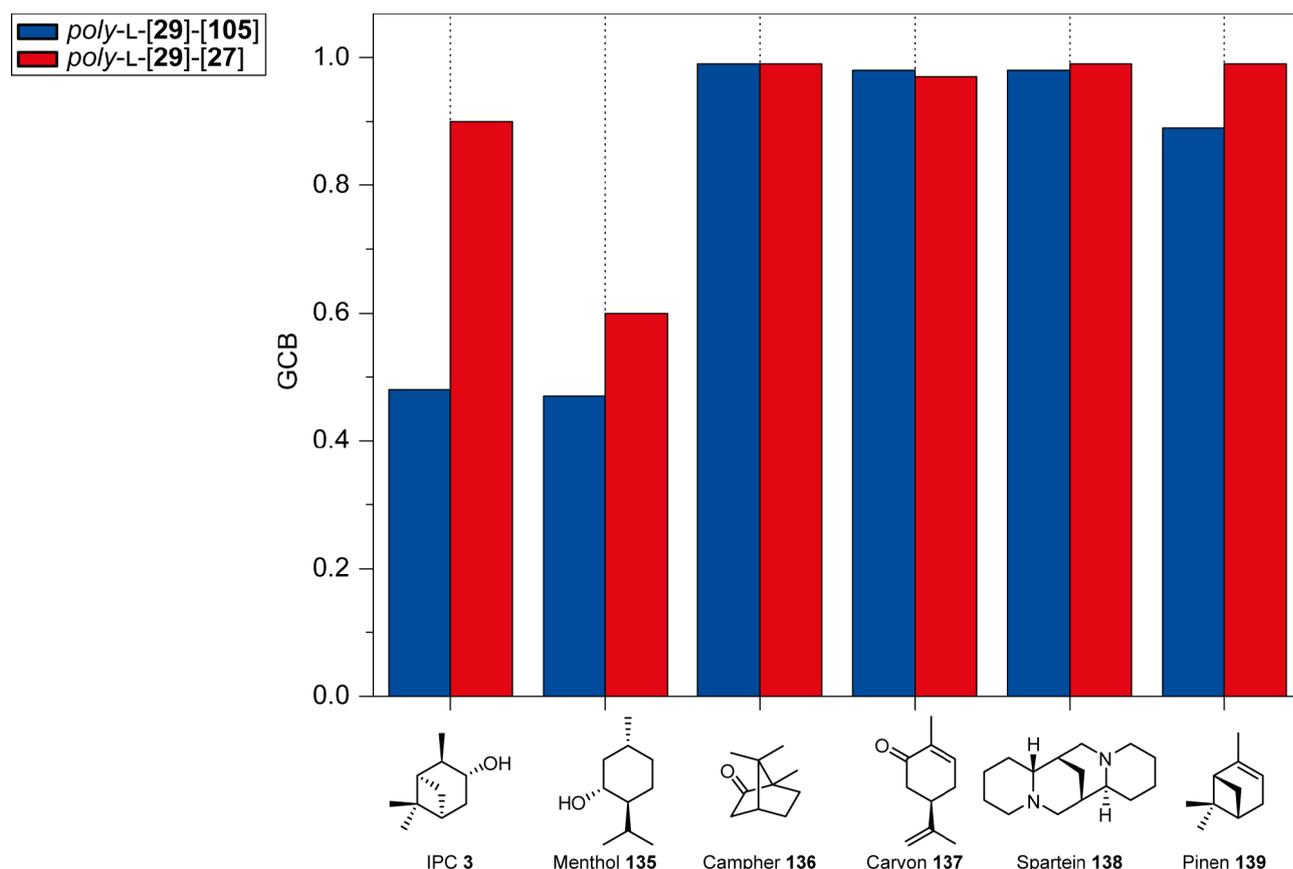


Abbildung 4-19: Übersicht der GCB-Werte aus der Breitbandstudie mit PPIC-L-ValDec *poly-L-29-[105]* (blau) und Gegenüberstellung mit den von WESP erhaltenen Werte mit PPIC-L-ValDec *poly-L-29-[27]* (rot).^[28]

Dies verdeutlicht, dass eine Systematik entwickelt werden muss, um nicht nur die Anzahl an Orientierungsmedien zu erhöhen, sondern auch die Wechselwirkungen zu verstehen.

4.5.3 RDC-Analyse von IPC mit *poly-L-26-b-D-26-[105]*

Zuletzt wurde IPC **3** in LLC-Phasen aus PPIC-L-AlaDec-*b-d*-AlaDec *poly-L-26-b-D-26-[105]* in CDCl₃ untersucht. Obwohl, wie in Kapitel 4.4.2 beschrieben, der COTTON-Effekt entgegen den Beobachtungen der Literatur^[34] durch den zweiten Monomerblock abgeschwächt wurde, können die Ergebnisse Rückschlüsse auf den Einfluss der helikalen Überstruktur auf der einen und der Centrochiralität des Monomers auf der anderen Seite geben.

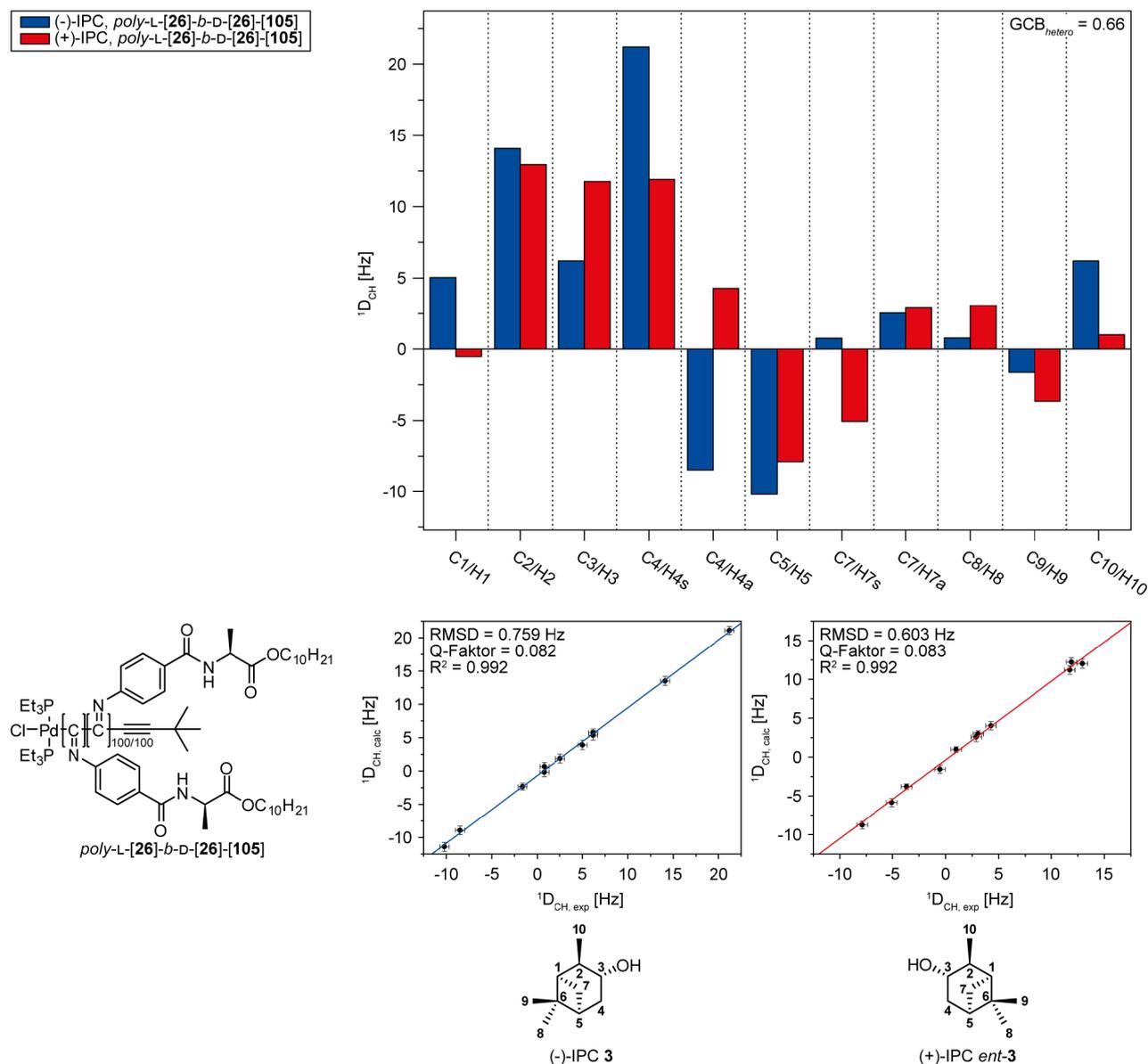


Abbildung 4-20: Extrahierte RDCs von IPC aus LLC-Phasen. (-)-IPC **3** in PPIC-L-AlaDec-*b-d*-AlaDec *poly-L-26-b-D-26-[105]* 13.0% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), sowie (+)-IPC *ent-3* in PPIC-L-AlaDec-*b-d*-AlaDec *poly-L-26-b-D-26-[105]* 12.0% (*w/w*) in CDCl₃ (rot).

Es konnten alle 11 möglichen RDCs extrahiert werden mit einer guten Korrelation zwischen experimentellen und errechneten Daten. Da bereits gezeigt wurde, dass beide Enantiomere von IPC **3** durch die reinen Polymere *poly-L-26-[105]* und *poly-D-26-[105]* ähnlich stark orientiert werden

(vergleiche Kapitel 4.5.1, Tabelle 4-8), wurde davon ausgegangen, dass der Analyt sich nicht bevorzugt an einen der Polymerblöcke anlagert. Die chiroptischen Eigenschaften von *poly-L-26-[27]*^[28, 172] sind denen von *poly-L-26-b-D-26-[105]* sehr ähnlich. Es ist deshalb sinnvoll, beide Polymere miteinander zu vergleichen und die Orientierung von IPC 3 durch beide Polymere näher zu betrachten (Tabelle 4-10).

Tabelle 4-10: Vergleich der chiroptischen Eigenschaften und Orientierungseigenschaften von *poly-L-26-b-D-26-[105]* und *poly-L-26-[27]*. a) Der CD-Wert wurde aus Graphen aus der Literatur^[172] abgelesen und ist deshalb nicht genau.

	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\Theta]_{364}^{20}$ [deg·cm ² /dmol]	GDO (-)-IPC 3	GDO (+)-IPC <i>ent-3</i>	GCB
<i>poly-L-26-b-D-26-[105]</i>	-824.9	-27608	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$	0.66
<i>poly-L-26-[27]</i>	-686,9 ^[172]	~ -25000 ^a	$1.3 \cdot 10^{-3}$ ^[28]	$1.8 \cdot 10^{-3}$ ^[28]	0.45 ^[28]

In beiden Polymeren wird IPC 3 ähnlich stark orientiert und ein GCB im selben Bereich erhalten. Auch WESP beobachtete einen leichten Unterschied in der Orientierungsstärke beider Enantiomere. Für einen besseren Vergleich wurde ein Tensorvergleich der Proben von IPC 3 in *poly-L-26-b-D-26-[105]* sowie *poly-L-26-[27]* von WESP gemacht (Abbildung 4-21).^[28]

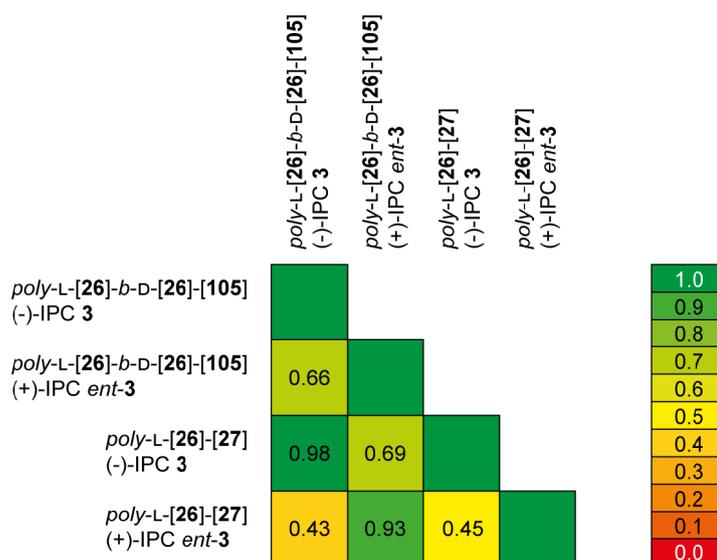


Abbildung 4-21: GCB-Matrix der homo- und heterochiralen Tensorvergleiche von (-)-IPC 3 und (+)-IPC *ent-3* in PPIC-L-AlaDec-*b-D*-AlaDec *poly-L-26-b-D-26-[105]* und PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[27]*.

Dabei fällt auf, dass beim homochiralen Vergleich der GCB nahe 1 liegt, IPC 3 also nahezu gleich orientiert wird. Der GCB beim heterochiralen Vergleich liegt im Durchschnitt bei 0.55. Da die Polymere strukturell nahezu identisch sind, könnte dies daraufhin deuten, dass die Centrochiralität weniger zur Enantiodifferenzierung beiträgt als die Helikalität des Polymers, was einen interessanten Befund darstellt. Dies gilt es jedoch in zukünftigen Experimenten weiter zu untersuchen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung und Adaption der aus der Literatur bekannten Polymerisationsmethode von Phenylisocyaniden durch Palladium-Alkin-Komplexe, welche bisher nur von der Gruppe um YASHIMA und WU untersucht wurde^[34, 36-37, 127, 146-147, 167-169, 178, 180, 183-185]. Des Weiteren sollten die aus chiralen Monomeren erhaltenen helikal-chiralen Polymere auf ihre chiroptischen Eigenschaften untersucht werden. Da die Polyphenylisocyanide (PPIC) durch WESP bereits als Orientierungsmedien in der anisotropen NMR-Spektroskopie erfolgreich eingesetzt wurden, sollten auch die hier synthetisierten Polymere auf ihr Orientierungsverhalten untersucht und die extrahierten RDC-Daten mit denen aus dem Arbeitskreis bzw. der Literatur verglichen werden.^[28, 172]

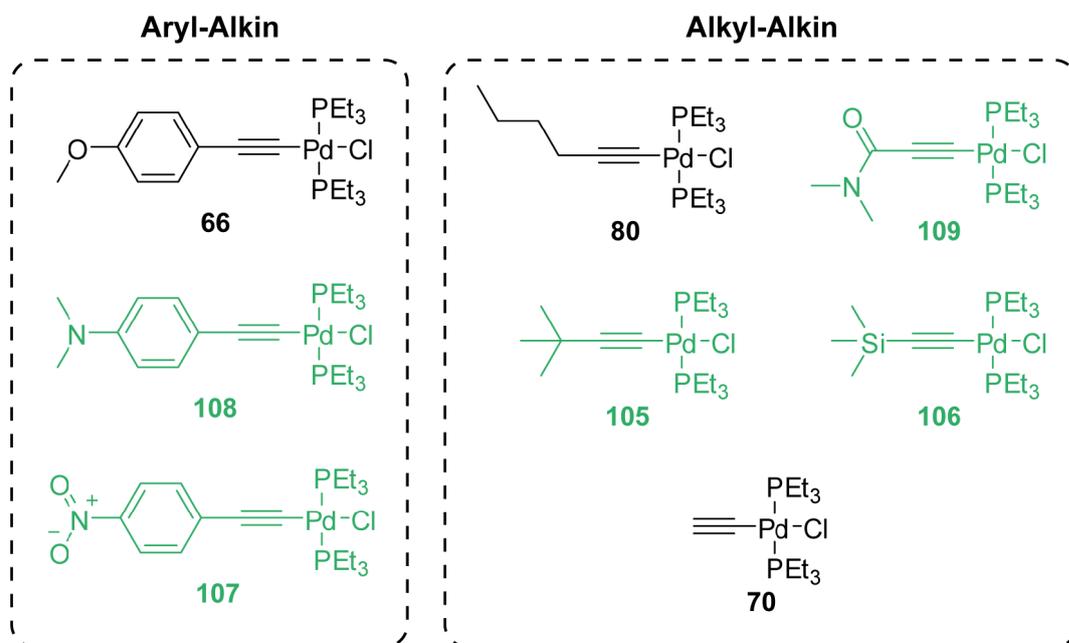


Abbildung 5-1: In dieser Arbeit synthetisierte Palladium-Alkin-Komplexe zur Polymerisation von Phenylisocyaniden. Die grün dargestellten Strukturen sind im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierte Komplexe.

Neben den drei literaturbekannten Komplexen **66**^[37], **80**^[147] und **70**^[158] (Abbildung 5-1, schwarz) konnten fünf neue Palladium-Alkin-Komplexe (Abbildung 5-1, grün) synthetisiert werden. Die Komplexe **70**, **107**, **108** und **109** konnten zudem mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden, wodurch wichtige Erkenntnisse zum Einfluss der Palladium-Alkin-Bindung auf die Polymerisation von PICs gewonnen wurden. Zudem konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die chiroptischen Eigenschaften der PPICs, die durch diese Komplexe polymerisiert wurden, genau wie bei denen durch Nickelchlorid polymerisierten Polymeren, stark vom Lösungsmittel abhängen, in welchem sie polymerisiert wurden (Kapitel 4.1).^[32] Dies wurde anhand des Testsystems aus Komplex

66 und PIC-L-AlaDec L-26 untersucht, da hierfür Referenzen aus der Literatur vorlagen.^[34, 147] Nachdem Chloroform als das geeignetste Lösungsmittel für die Polymerisation bezogen auf die chiroptischen Eigenschaften ermittelt wurde, wurde der Fokus auf die Alkin-Reste im Palladium-Alkin-Komplex und deren Einfluss gelegt. Dabei konnte festgestellt werden, dass nicht, wie von der Literatur vermutet, sterische, sondern vielmehr elektronische Einflüsse Auswirkungen auf die Helikalität des Polymers haben.^[147] Vor allem Komplex 105 mit einem strukturell sehr anspruchsvollen Rest lieferte entgegen der Erwartungen sehr gute Ergebnisse bezogen auf die chiroptischen Eigenschaften von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105]. Es wurden so CD-Werte erreicht, die sehr nahe dem maximal erreichten Wert aus der Literatur lagen.^[34] Aus diesem Grund wurde dieser Komplex zu Polymerisation der in Abbildung 5-2 gezeigten weiteren Monomere genutzt wurde.

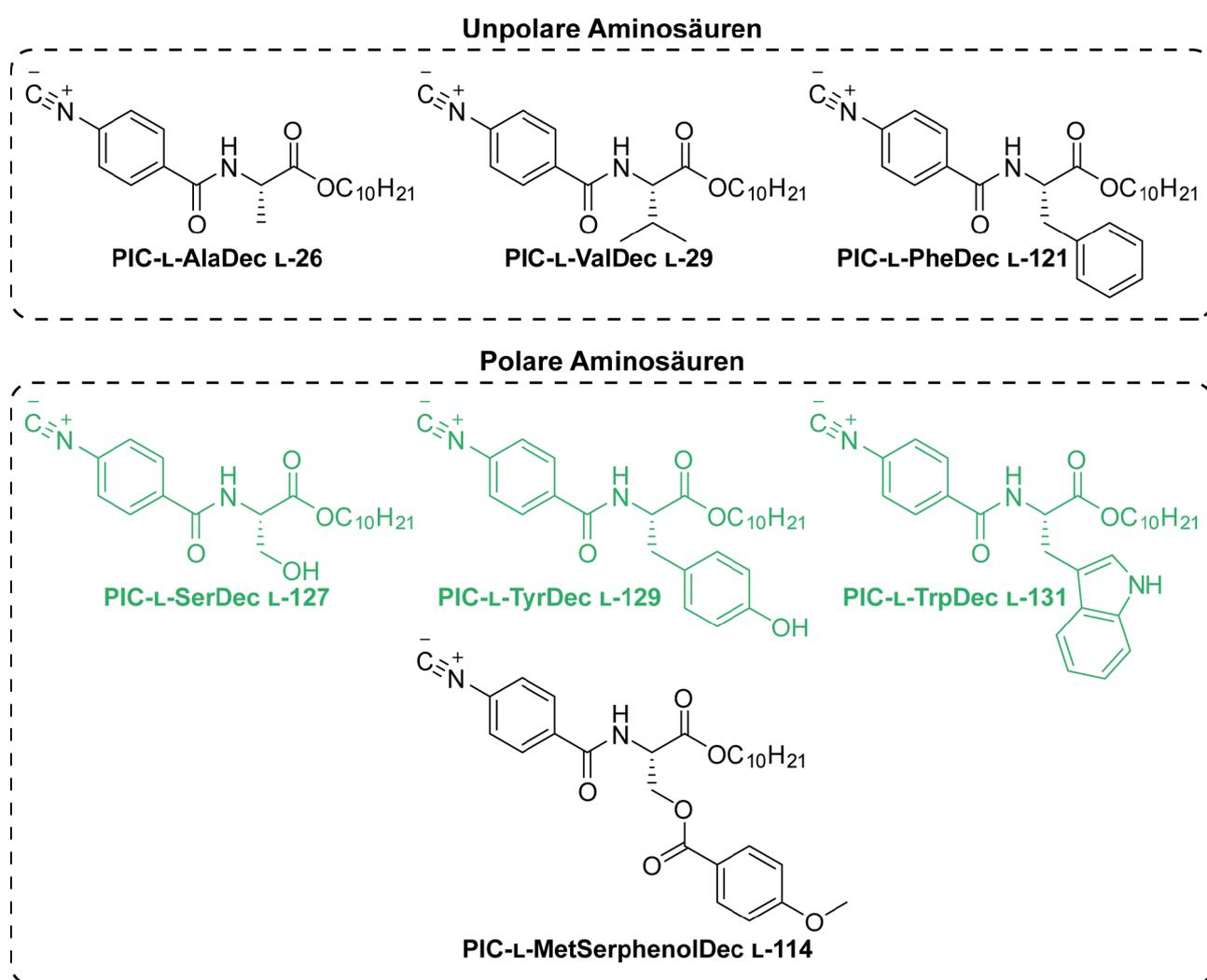


Abbildung 5-2: In dieser Arbeit synthetisierte chirale Phenylisocyanidmonomere. Die grün dargestellten Strukturen sind im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierte Monomere.

Insgesamt wurden sieben Monomere synthetisiert, von denen die in Abbildung 5-2 grün dargestellten Monomere im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt wurden. Außer Monomer PIC-L-AlaDec L-26,

welches bereits in der Literatur mit Palladium-Alkin-Komplexen polymerisiert wurde, wurden die restlichen sechs Monomere in dieser Arbeit das erste Mal erfolgreich mit Palladium-Alkin-Komplexen polymerisiert. Es konnten so wichtige Erkenntnisse in Bezug auf den Einfluss des Aminosäurerestes gewonnen werden, sodass weniger der sterische Anspruch desselben, sondern vielmehr die Polarität ausschlaggebend für die chiroptischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere verantwortlich zu sein scheint. Bei Polymer PPIC-L-AlaDec *poly-L-26-[105]* wurde zudem die Beobachtung gemacht, dass sich nahe der kritischen Konzentration verschiedene Kettenlängen mit unterschiedlich ausgeprägtem COTTON-Effekt in untere isotrope und obere anisotrope Phasen separierten, sodass diese getrennt und unabhängig voneinander untersucht werden konnten. Die oberen anisotropen Phasen *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* wurden als Orientierungsmedien eingesetzt. Auch und *poly-L-29-[105]* wurde erfolgreich als Orientierungsmedium eingesetzt. Dabei zeichneten diese beiden Polymere sich vor allem dadurch aus, eine einfache und schnelle Probenpräparation zu ermöglichen.

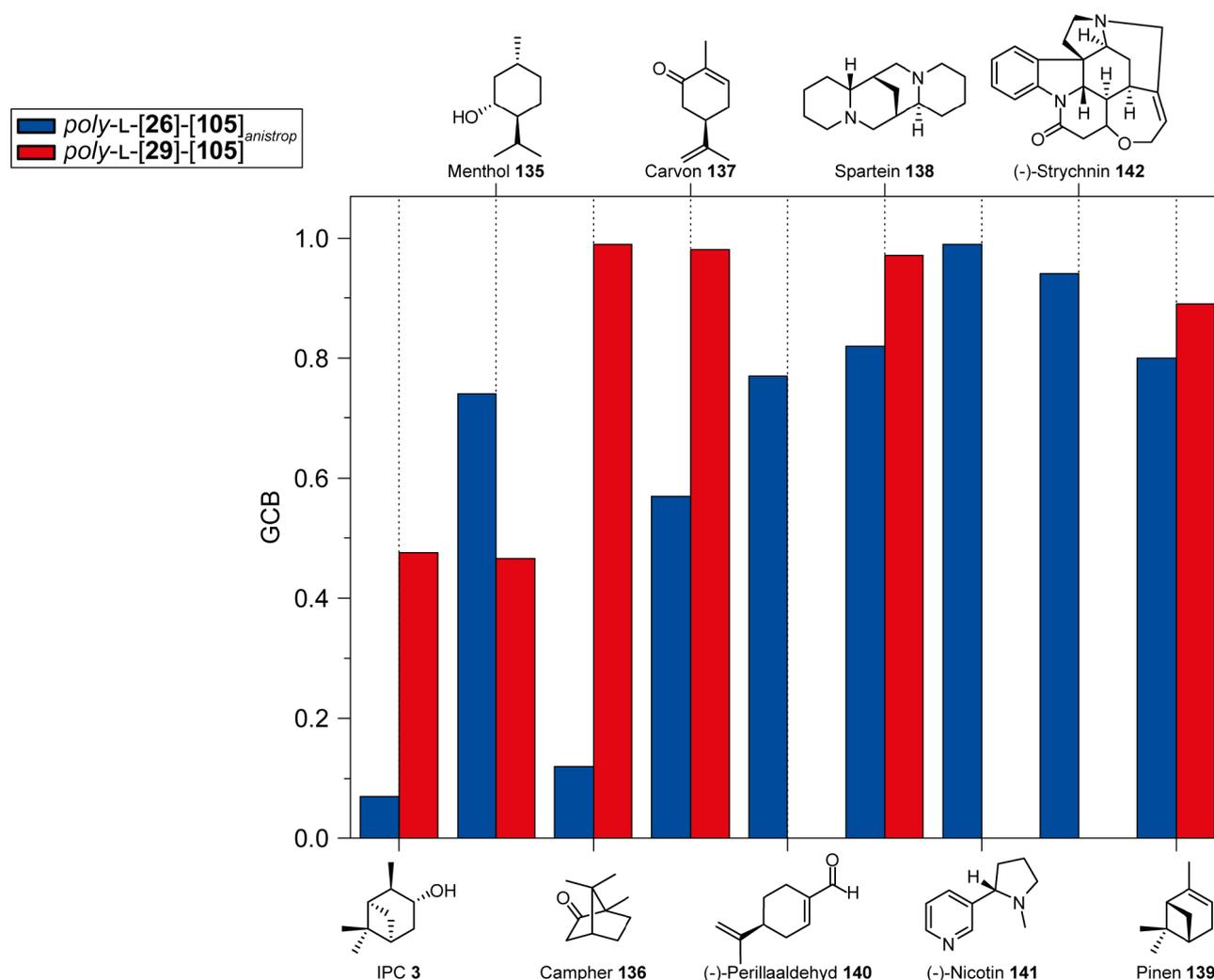


Abbildung 5-3: Gegenüberstellung von insgesamt 9 Analyten, die in LLC-Phasen von *poly-L-26-[105]_{anisotrop}* und *poly-L-29-[105]* untersucht wurden.

In LLC-Phasen von *poly*-L/D-**26**-[**105**]_{aniso} wurden insgesamt 9 verschiedene Analyten untersucht (Abbildung 5-3), in LLC-Phasen von *poly*-L-**29**-[**105**]_{aniso} die 6 Analyten, bei denen beide Enantiomere verfügbar waren. Dabei wurden signifikante Verbesserungen bei der Enantiodifferenzierung chiraler Analyten im Vergleich zur Arbeit von WESP beobachtet (vgl. Abbildung 4-18), sodass für IPC **3** und Campher **136** ein GCB nahe 0 erreicht wurde. Dies stellt für PPICs die bisher besten Ergebnisse dar und verdeutlicht das Potential dieser Polymere für zukünftige Untersuchungen.^[28, 172]

5.2 Ausblick

Außer den Alanin- und Valin-basierten Polymeren wurden die anderen fünf Polymere nicht auf ihre flüssigkristallinen Eigenschaften untersucht und somit auch nicht als Alignmentmedium eingesetzt. Vor allem die polaren Serin-, Tyrosin- und Tryptophan-basierten Polymere haben ein hohes Potential, da durch die polaren Gruppen weitere Wechselwirkung zwischen Polymer und Analyt untersucht werden können. Dafür müssten zunächst die Polymerisationsbedingungen etwas angepasst werden, beispielsweise durch ein Lösungsmittelscreening, um geeignete Polymere zu erhalten, deren CD-Werte stark ausgeprägt sind.

Der elektronische Einfluss des Alkinrestes im Palladium-Komplex auf die Diastereoselektivität der Polymerisation von PIC-L-AlaDec **L-26** konnte für die Aryl-Alkin-Komplexe durch Kristalldaten untermauert (Kapitel 4.2), jedoch noch nicht hinreichend belegt werden. Dafür könnte der Rest weiter variiert werden, sodass die Palladium-Alkin-Bindung gerade so stabil ist, dass der Komplex lagerfähig bleibt, aber so labil, dass eine schnelle Insertion des PIC-Monomers in die Palladium-Alkin-Bindung erfolgt. Dafür könnten mehr elektronenschiebende Substituenten an den Aromaten angebracht werden, wie beispielsweise drei Methoxygruppen wie bei Komplex **143** (Abbildung 5-4). Alternativ könnte bei einem Alkyl-Alkin-Komplex ein Trifluormethylrest als stark elektronenziehende Gruppe fungieren, die ausschließlich über den induktiven Effekt mit dem Alkin wechselwirkt (Abbildung 5-4).

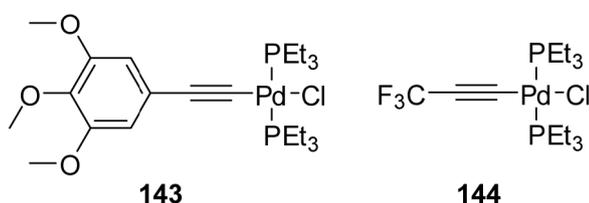


Abbildung 5-4: Mögliche Palladium-Alkin-Komplexe, die zu erhöhter Diastereoselektivität in der Polymerisation von PPIC-L-AlaDec **26** führen.

Das Alkin für Komplex **143** wäre durch eine einfache SONOGASHIRA-Kupplung zugänglich. Die Synthese von **144** dürfte sich allerdings als schwierig erweisen, da die Edukte für Trifluoracetylen

kaum mehr kommerziell erhältlich sind, das Acetylen selber gasförmig vorliegt und als FCKW-Stoff in Deutschland schwer erhältlich ist.

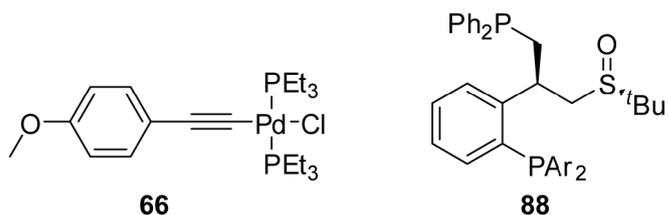


Abbildung 5-5: Initiatorsystem aus Palladium-Alkin-Komplex **66** und chiralem bidentatem Phosphanligand **88**.^[127, 169]

Um achirale PIC chiral zu polymerisieren, stellten WU *et al.* das Initiatorsystem aus Palladium-Alkin-Komplex **66** und chiralem bidentatem Phosphanligand **88** vor (Abbildung 5-5).^[127, 169] Dieses System könnte aus zwei Gründen untersucht werden: Zum einen, um achirale Monomere chiral zu polymerisieren und diese Polymere auf ihre Eigenschaften als Alignmentmedium hin zu untersuchen, zum anderen, um die in dieser Arbeit synthetisierten chiralen Monomere mit einem hohen Diastereomerenüberschuss zu erhalten.

Um das Potential der Polymerisation von PICs durch Palladium-Alkin-Komplexe voll auszuschöpfen, könnten zudem bestehende Monomere aus Arbeiten im Arbeitskreis REGGELIN mit diesem System neu polymerisiert werden, sodass deren Eigenschaften, auch in Bezug auf deren Einsatz in der Polymerkatalyse, weiter untersucht werden können.^[173-175]

6 Experimententeil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Edukte und Reagenzien

Die verwendeten Edukte und Reagenzien wurden von verschiedenen Herstellern (*Merck, Sigma Aldrich, Acros Organics, ABCR, Carbolution, Grüssing, BLD Pharm, Fluka*) bezogen und, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Wasserfreie und entgaste Lösungsmittel

DCM, Chloroform, Diethylamin und Triethylamin wurden über CaH_2 und frisch abdestilliert. DMF, Toluol und Pyridin wurden in Septenflaschen (*AcroSeal™*) unter Schutzgas und über Molsieb lagernd von *Acros Organic*, Benzol in einer Septenflasche unter Schutzgas von *Sigmar Aldrich* erworben. Zum Entgasen wurde die *freeze-pump-thaw*-Technik verwendet oder für 15 min mittels Kanüle Argon durch die Lösung geleitet.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die qualitative Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelplatte des Typs POLYGRAM® SilG/UV₂₅₄ bzw. POLYGRAM® ALOX N/UV₂₅₄ mit einer Schichtdicke von 0.20 mm der Firma *Macherey-Nagel GmbH und Co.* aus Düren verwendet. Nachdem der Analyt in einer DC-Kammer durch ein entsprechendes Laufmittel aufgetrennt wurde, wurde das Chromatogramm zunächst unter einer UV-Lampe ($\lambda=254$ nm) untersucht und dann mit einer Kaliumpermanganatlösung sowie anschließendem Erhitzen mit einem Heißluftföhn entwickelt. Überschüssige Kaliumpermanganatlösung wurde im Wasserbad entfernt.

Flash-Säulenchromatographie

Zur Aufreinigung mittels Flash-Säulenchromatographie wurden Glasapparaturen der Firma *Glasgerätebau Ochs GmbH* verwendet. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60 (15-40 μm) der Firma *Merck KGaA*. Der Arbeitsdruck zur Substanztrennung lag bei 2.0 bar. Vor jeder Chromatographie wurde das Säulenmaterial zunächst mit Methanol, Essigester und Pentan konditioniert.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Messungen der NMR-Spektren erfolgten an Geräten der Firma *Bruker*. Routinespektren wurden bei 500 MHz (Ascend Magnet und Avance Neo Konsole, SampleXpress, BBFO iProbe) beziehungsweise 300 MHz (Ascend Magnet und Avance-III Konsole, SampleCase, BBO Probenkopf), flüssigkristalline Phasen bei 500 MHz (Oxford Magnet, DRX-Konsole, BBFO Probenkopf) aufgenommen. Zur Auswertung wurde sowohl die Software *MestReNova 14.2.1* der Firma *MestReLab Research S.L.* als auch *TopSpin 4.0.6* der Firma *Bruker* verwendet. Das verwendete Lösungsmittel, sowie Messtemperatur und Frequenz sind den spektroskopischen Daten jeweils vorangestellt. Zum Referenzieren der ^1H - und ^{13}C -Spektren wurde jeweils das Restsignal des eingesetzten Lösungsmittels verwendet:^[186]

Lösungsmittel	^1H -NMR	^{13}C -NMR
DMSO- d_6	2.50	39.52
CDCl_3	7.26	77.16

Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Die Abkürzungen der Multiplizitäten sind folgender Tabelle zu entnehmen:

Abkürzung	Bedeutung
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multipllett

Breite Signale werden mit br gekennzeichnet. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale aus breitbandenkoppelten Spektren erfolgte mithilfe von DEPT- sowie 2D-Spektren (HSQC, HMBC). Bei nicht eindeutig zuordenbaren Signalen wurde nur in arylisch und alkylich unterteilt.

Massenspektrometrie (MS)

EI-MS wurden mit einem doppelt fokussierendem Massenspektrometer *MAT 95* der Firma *Finnigan* aufgenommen, ESI- und APCI-MS mit einem *Impact II* der Firma *Bruker*.

Schutzgas

Für Arbeiten unter Schutzgas wurde Argon der Qualität 4.8 verwendet.

CD- und UV/Vis-Spektroskopie

CD- und UV/Vis-Spektren wurden am Spektropolarimeter *J-810* der Firma *Jasco* in Quarzglasküvetten mit einem Durchmesser von 1.0 cm bzw. 0.5 cm gemessen. Das verwendete Lösungsmittel Chloroform wurde frisch von CaH₂ destilliert, Toluol aus einer Septenflasche entnommen. Zur Probenpräparation wurden 3-5 mg Polymer im entsprechenden Lösungsmittel in einem 50 mL Maßkolben gelöst und circa 3 mL dieser Lösung in die Küvette überführt. Die Spektren wurden in einem Temperaturbereich von -10°C bis 50°C mit einem Intervall von 10°C aufgenommen, wobei 5 min bis zur Temperaturkonstanz gewartet wurde. Von den Messdaten wurde der Hintergrund des Lösungsmittels subtrahiert. Zur Auswertung wurde die Software *Spectra Manager* (Version 1.54.03, Windows 95/NT) der Firma *JASCO* verwendet. Die Berechnung der molaren Elliptizität erfolgte nach Gleichung 21:

$$[\theta] = \frac{\theta M}{10dc} = \frac{\theta MV}{10dm} \quad (21)$$

$[\theta]$	Molare Elliptizität $\left[\frac{\text{deg}\cdot\text{cm}^2}{\text{dmol}}\right]$	θ	Elliptizität [mdeg]
M	Molare Masse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	d	Küvetten Dicke [cm]
c	Konzentration $\left[\frac{\text{g}}{\text{L}}\right]$	V	Volumen [mL]
m	Masse [mg]		

Nach Gleichung 22 wurde die molare Elliptizität in die molare Extinktion umgerechnet:

$$\Delta\varepsilon = \frac{[\theta]}{3298} \quad (22)$$

$[\theta]$	Molare Elliptizität $\left[\frac{\text{deg}\cdot\text{cm}^2}{\text{dmol}}\right]$	ε	Molare Extinkti
------------	---	---------------	-----------------

Die gemessene UV-Absorption A wurde mittels Gleichung 23 in die molare Absorption $[\varepsilon]$ umgerechnet:

$$[\varepsilon] = \frac{AMV}{md} \quad (23)$$

$[\varepsilon]$	Molare Absorption $\left[\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{cm}}\right]$	A	Absorption
M	Molare Masse $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	V	Volumen [mL]
m	Masse [g]	d	Küvetten Dicke [cm]

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

FT-IR-Spektren wurden mit dem Gerät *Spectrum Two* der Firma *Perkin Elmer* mit einer ATR-Einheit aufgenommen.

Drehwert (ORD)

Drehwerte wurden bei 20°C am Polarimeter *MCP 300* der Firma *Anton-Paar* bei 589 nm, 579 nm, 546 nm, 436 nm, 405 nm und 365 nm in einer Küvette mit der Länge von 1 dm gemessen. Die Konzentration und das Lösungsmittel sind in Klammern angegeben. Die Umrechnung der gemessenen Werte in die spezifische optische Drehung $[\alpha]_{\lambda}^T$ erfolgte nach Gleichung 24:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\text{gemessen}} 100}{dc} \quad (24)$$

$[\alpha]$ Spezifischer Drehwert [deg]
 c Konzentration $\left[\frac{\text{g}}{100\text{mL}}\right]$ d Küvettendicke [cm]

Elementaranalyse(EA)

Elementaranalysen wurden am *VarioEL III CHN* der Firma *Elementar* durchgeführt.

Schmelzpunkt (Smp.)

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Schmelzpunktbestimmungsgeräts *SG2000* der Firma *HWS-Laboratoriumstechnik Mainz* gemessen und nicht korrigiert.

Zentrifugation

Polymersuspensionen wurden mit 3000 rpm, flüssigkristalline Phasen mit 1500 rpm mit Hilfe der Tischzentrifuge *Rotina 46* der Firma *Hettich* zentrifugiert.

Gefriertrocknung

Zur Gefriertrocknung wurden die Proben in Benzol gelöst, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und an der Gefriertrocknungsanlage *2-4 LD plus* der Firma *Christ* getrocknet.

Berechnung der Alignment-Tensoren

Zur Berechnung der Alignment-Tensoren wird das Programm *ConArch*^[71] verwendet. Dabei wird für die aus den HSQC-CLIP-Spektren ermittelten RDCs ein Ablesefehler von 0.5 Hz angenommen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC-Messungen wurden mit einer HPLC-Pumpe der Firma *Jasco* mit einem Fluss von 1.0 mL/min bei einem Druck von 35 bis 38 bar und konstanter Temperatur von 30 °C durchgeführt. Es wurden zwei Säulen MZ-Gel SDplus Linear 5 μ m mit MZ-Gel SDplus Linear 5 μ m Vorsäule der Firma *MZ-Analysetechnik* mit einem Molekulargewichtsbereich von 1000 bis 1000000 und einer Ausschlussgrenzen von >2000000 verwendet. Es wurden jeweils 3 mg Polymer in THF gelöst und mit einem Tropfen Toluol pro 10 mL Lösungsmittel als internen Standard versetzt. 100 μ L dieser Lösung wurden injiziert und mit einer 0.1%(w/w) TBAB-Lösung in THF als Laufmittel vermessen. Zur Detektion diente ein UV975-Detektor der Firma *Jasco* bei Wellenlänge von 254 nm. Die Kalibrierung erfolgte gegen Polystyrolstandards der Firma *Macherey-Nagel GmbH & Co. KG*. Die Chromatogramme wurden mit der Software WinGPC der Firma *Polymer Standard Service GmbH* ausgewertet.

Laborjournalnummern

Die Laborjournalnummern (PS-###) sind den jeweiligen Versuchsbeschreibungen zugeordnet.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Dehydratisierung von Formamiden nach Ugi (AAV1)

In Anlehnung an die Literatur^[187] wird das Formamid in DCM gelöst, mit Triethylamin versetzt und auf 0°C gekühlt. Danach wird Phosphoroxychlorid zugegeben, das Eisbad entfernt und bis zum vollständigen Umsatz bei RT gerührt.

Die Lösung wird in das gleiche Volumen NaHCO₃-Lösung getropft und gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Danach werden die Phasen im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit Brine gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

6.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Amidkupplung nach STEGLICH (AAV2)

In Anlehnung an die Literatur^[33] werden Formamidbenzoesäure und der vorher freigesetzte Aminosäureester in DCM vorgelegt. Zu dieser Suspension wird EDC-HCl gegeben und über Nacht auf RT erwärmt.

Die organische Phase wird mit 1M HCl, ges. NaHCO₃, Wasser und Brine gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

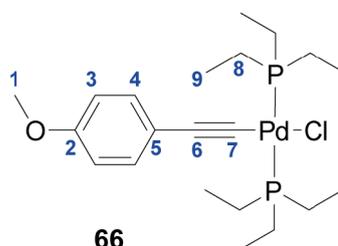
6.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Phenylisocyaniden (AAV3)

In Anlehnung an die Literatur^[37] wird das Monomer in einem dreifach ausgeheizten SCHLENK-Kolben in trockenem CHCl₃ ($c = 0.2M$) gelöst. Zu dieser Lösung wird der Palladium-Alkin-Komplex in trockenem CHCl₃ ($c = 0.01M$) mittels Spritze zugegeben. Der Kolben wird dann in ein auf 55°C temperiertes Ölbad gegeben und die Polymerisation für 24 h gerührt.

Danach wird die Polymerlösung in 200 mL MeOH oder Aceton getropft, um das Polymer zu fällen. Das Polymer wird zentrifugiert (3000 rpm), in einer geringen Menge Benzol gelöst und gefriergetrocknet.

6.3 Synthese der Palladium-Alkin-Komplexe

6.3.1 Synthese von *trans*-Chloro(4-methoxyphenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 66



In Anlehnung an die Literatur^[37] werden 510.00 mg (1.23 mmol, 1.00 Äq.) Bis(triethylphosphino)-palladium(II)-chlorid **96** und 7.32 mg (0.07 mmol, 0.06 Äq.) Kupfer(I)-chlorid in 30 mL eines 1:1-Gemisches aus DCM und NH₄Et₂ gelöst. Es wird für 15 min Argon durch die Lösung geleitet. Danach werden 154.79 mg (1.17 mmol, 0.95 Äq.) 4-Ethynylanisol **97** zur Lösung gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über AlOx 90 Neutral Brockmann I chromatographisch aufgereinigt (Pentan/EE, 10:1). Das Produkt wird aus Hexan kristallisiert und als farblose Kristalle erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[37] (PS-439)

Ausbeute: 491.00 mg (0.93 mmol, 78%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.19 (d, 2H, H-4), 6.77 (d, 2H, H-3), 3.78 (s, 3H, H-1), 2.04-1.92 (m, 12H, H-8), 1.27-1.13 (m, 18H, H-9).

³J_{3,4} = 8.8 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 157.8 (C-2), 131.9 (C-4), 120.5 (C-5), 113.8 (C-3), 105.9 (C-6), 92.2 (C-7), 55.4 (C-1), 15.3 (C-8), 8.4 (C-9).

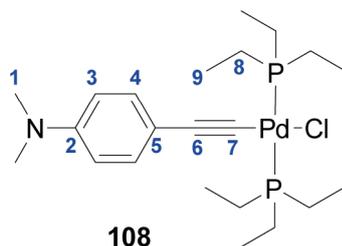
¹J_{P,C-8} = 14.0 Hz; ²J_{P,C-7} = 16.0 Hz; ³J_{P,C-6} = 5.8 Hz.

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 17.8.

T_m = 79.5°C.

EA	berechnet	C: 49.52	H: 7.32	N: 0.00
	gefunden	C: 49.23	H: 7.04	N: 0.00

6.3.2 Synthese von *trans*-Chloro(4-*N,N*-Dimethylaminophenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) **108**



In Anlehnung an die Literatur^[37] werden 300.00 mg (0.73 mmol, 1.00 Äq.) Bis(triethylphosphino)-palladium(II)-chlorid **96** und 4.31 mg (0.04 mmol, 0.06 Äq.) Kupfer(I)-chlorid in 30 mL eines 1:1-Gemisches aus DCM und NHEt₂ gelöst. Es wird für 15 min Argon durch die Lösung geleitet. Danach werden 100.04 mg (0.69 mmol, 0.95 Äq.) 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylanilin **103** zur Lösung gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über AlOx 90 Neutral Brockmann I chromatographisch aufgereinigt (Pentan/EE, 10:1). Das Produkt wird aus Hexan kristallisiert und als gelbe Kristalle erhalten. (PS-427)

Ausbeute: 340.00 mg (0.65 mmol, 89%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.16 (d, 2H, H-4), 6.61 (d, 2H, H-3), 2.92 (s, 6H, H-1), 2.01-1.94 (m, 12H, H-8), 1.27-1.15 (m, 18H, H-9).

³J_{3,4} = 8.8 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 148.8 (C-2), 131.7 (C-4), 116.1 (C-5), 112.4 (C-3), 106.6 (t, C-6), 90.2 (t, C-7), 40.7 (C-1), 15.5 (t, C-8), 8.5 (C-9).

¹J_{P,C-8} = 14.0 Hz; ²J_{P,C-7} = 16.1 Hz; ³J_{P,C-6} = 5.7 Hz.

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 17.6.

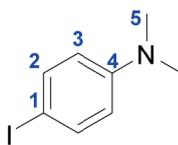
T_m = 86.3°C.

FT-IR: [cm⁻¹] = 2964, 2116, 1608, 1511, 1444, 1350, 1232, 1023, 945, 1038, 1020, 1029, 1023, 805, 766, 732, 699, 520.

ESI-HRMS	(C ₂₂ H ₄₀ NP ₂ Pd)	berechnet:	486.16759 [M+H] ⁺
		gefunden:	486.16742 [M+H] ⁺

EA	berechnet	C: 50.58	H: 7.72	N: 2.68
	gefunden	C: 50.66	H: 7.71	N: 2.66

6.3.2.1 Synthese von 4-Iod-*N,N*-Dimethylanilin **112**



112

In Anlehnung an die Literatur^[188] werden 22.66 g (187.00 mmol, 1.00 Äq.) *N,N*-Dimethylanilin **111** und 29.68 g (280 mmol, 1.50 Äq.) Natriumcarbonat in 160 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird auch 12-15°C gekühlt. Innerhalb von 45 min werden 48.22 g (190 mmol, 1.02 Äq.) Iod portionsweise zugegeben und weiter 45 min gerührt. Es wird mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (PE/EE, 5:3) aufgereinigt und als weißer Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[188-189] (PS-417)

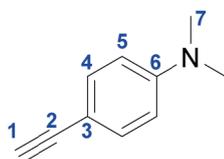
Ausbeute: 28.65 g (115.94 mmol, 62%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.48 (d, 2H, H-2), 6.50 (d, 2H, H-3), 2.93 (s, 6H, H-5).

³J_{2,3} = 9.0 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 150.1 (C-4), 137.7 (C-2), 129.2 (C-1), 114.8 (C-3), 40.5 (C-5).

6.3.2.2 Synthese von 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylanilin **103**



103

In Anlehnung an die Literatur^[188, 190] werden unter Schutzgas 2.47 g (10.00 mmol, 1.00 Äq.) 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin **112**, 1.17 mL (12.00 mmol, 1.20 Äq.) 2-Methylbut-1-in-2-ol **113**, 38.09 mg (0.20 mmol, 0.02 Äq.) Kupfer(I)-iodid und 0.14 g (0.20 mmol, 0.02 Äq.) Bis(triphenylphosphino)-palladium(II)-chlorid in 50 mL absolutiertem und entgasten NEt₃ für 24h bei RT gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und säulenchromatographisch (PE/EE, 6:1, R_f=0.24) aufgereinigt. Das Zwischenprodukt wird in 30 mL

Toluol gelöst, mit 1.99 g (35.42 mmol, 4.00 Äq.) KOH versetzt und 2h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt um das Produkt als weißen Feststoff zu erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[190] (PS-407, PS-424)

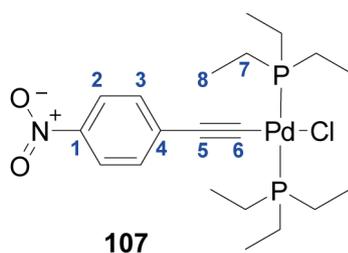
Ausbeute: 1.18 g (8.13 mmol, 92%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.38 (d, 1H, H-4), 6.63 (d, 1H, H-5), 2.99 (s, 1H, H-1), 2.98 (s, 6H, H-7).

³J_{3,4} = 8.9 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 150.5 (C-6), 133.3 (C-4), 111.8 (C-5), 108.8 (C-3), 84.9 (C-2), 74.9 (C-1), 40.3 (C-7).

6.3.3 Synthese von *trans*-Chloro(4-Nitrophenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 107



In Anlehnung an die Literatur^[37] werden 294.30 mg (0.71 mmol, 1.00 Äq.) Bis(triethylphosphino)-palladium(II)-chlorid **96** und 4.22 mg (0.04 mmol, 0.06 Äq.) Kupfer(I)-chlorid in 30 mL eines 1:1-Gemisches aus DCM und NHEt₂ gelöst. Es wird für 15 min Argon durch die Lösung geleitet. Danach werden 99.44 mg (0.68 mmol, 0.95 Äq.) 4-Ethynyl-nitrobenzol **102** zur Lösung gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über AlOx 90 Neutral Brockmann I chromatographisch aufgereinigt (Pentan/EE, 10:1). Das Produkt wird aus Hexan kristallisiert und als gelbe Kristalle erhalten. (PS-393)

Ausbeute: 140.00 mg (0.27 mmol, 38%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.09 (d, 2H, H-2), 7.32 (d, 2H, H-3), 2.00-1.93 (m, H-7), 1.25-1.61 (m, 18H).

³J_{3,4} = 8.8 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 145.1 (C-1), 134.9 (C-4), 131.1 (C-3), 123.8 (C-2), 107.5 (t, C-6), 106.6 (t, C-5), 15.5 (t, C-7), 8.5 (C-8).

$^1J_{\text{P,C-7}} = 14.0$ Hz; $^2J_{\text{P,C-6}} = 15.6$ Hz; $^3J_{\text{P,C-6}} = 5.5$ Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 18.65.

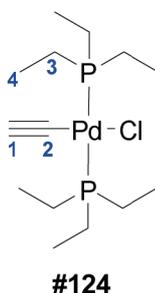
$T_m = 86.8^\circ\text{C}$.

FT-IR: [cm^{-1}] = 2970, 2114, 1582, 1512, 1337, 1110, 1029, 856, 754, 726, 693, 621.

ESI-HRMS	(C ₂₀ H ₃₄ NO ₂ P ₂ Pd)	berechnet:	488.11068 [M+H] ⁺
		gefunden:	488.11023 [M+H] ⁺

EA	berechnet	C: 45.82	H: 6.54	N: 2.67
	gefunden	C: 45.73	H: 6.48	N: 2.63

6.3.4 Synthese von *trans*-Chloro-ethynyl-bis(triethylphosphino)-palladium(II) **70**



In Anlehnung an die Literatur^[191-192] werden 250.00 mg (0.60 mmol, 1.00 Äq.) Bis(triethylphosphino)-palladium(II)-chlorid **96** und 3.59 mg (0.04 mmol, 0.06 Äq.) Kupfer(I)-chlorid in 30 mL NH_4Et_2 gelöst. Es wird für 15 min Argon durch die Lösung geleitet. Danach wird für 30 min Acetylen **98** durch die Lösung geleitet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird über AlOx 90 Neutral Brockmann I chromatographisch aufgereinigt (Benzol). Das Produkt wird aus Hexan kristallisiert und als weiße Kristalle erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[155] (PS-383)

Ausbeute: 130.00 mg (0.33 mmol, 55%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 2.13 (s, 1H, H-1), 1.98-1.91 (m, 12H, H-3), 1.21-1.13 (m, 18H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 92.9 (t, C-1), 89.3 (t, C-2), 15.3 (t, C-3), 8.4 (C-4).

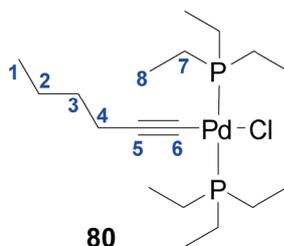
$^1J_{\text{P,C-3}} = 14.0$ Hz; $^2J_{\text{P,C-2}} = 15.5$ Hz; $^3J_{\text{P,C-1}} = 5.7$ Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 17.49.

$T_m = 90.8^\circ\text{C}$.

EA	berechnet	C: 41.70	H: 7.75	N: 0.00
	gefunden	C: 41.56	H: 7.57	N: 0.00

6.3.5 Synthese von *trans*-Chloro-hexinyl-bis(triethylphosphino)-palladium(II) **80**



In Anlehnung an die Literatur^[147] werden 384.00 mg (0.93 mmol, 1.00 Äq.) Bis(triethylphosphino)-palladium(II)-chlorid **96** und 4.59 mg (0.05 mmol, 0.06 Äq.) Kupfer(I)-chlorid in 30 mL NH_2Et gelöst. Es wird für 15 min Argon durch die Lösung geleitet. Danach werden 72.44 mg (0.88 mmol, 0.95 Äq.) 1-Hexin **99** zur Lösung gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über AlOx 90 Neutral Brockmann I chromatographisch aufgereinigt (Pentan/EE, 30:1). Das Produkt wird als gelbe Flüssigkeit erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[147] (PS-492)

Ausbeute: 326.00 mg (0.71 mmol, 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 2.25-2.19 (m, 2H, H-4), 1.96-1.87 (m, 12H, H-7), 1.46-1.34 (m, 4H, H-2-3), 1.21-1.11 (m, 18H, H-8), 0.88 (t, 3H, H-1).

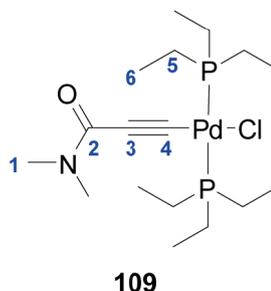
$^3J_{1,2} = 7.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 105.7 (t, C-5), 77.9 (t, C-6), 32.5 (C-3), 22.2 (C-2), 21.2 (C-4), 15.5 (t, C-7), 13.8 (-1), 8.4 (C-8).

$^1J_{\text{P,C-7}} = 13.8$ Hz; $^2J_{\text{P,C-6}} = 15.9$ Hz; $^3J_{\text{P,C-5}} = 5.5$ Hz.

^{31}P -NMR (121 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 17.13.

6.3.6 Synthese von *trans*-Chloro-(*N,N*-dimethyl-2-propinamid)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 109



In Anlehnung an die Literatur^[37] werden 400.00 mg (0.97 mmol, 1.00 Äq.) Bis(triethylphosphino)-palladium(II)-chlorid **96** und 5.74 mg (0.06 mmol, 0.06 Äq.) Kupfer(I)-chlorid in 30 mL NHET_2 gelöst. Es wird für 15 min Argon durch die Lösung geleitet. Danach werden 89.22 mg (0.92 mmol, 0.95 Äq.) *N,N*-Dimethylpropionsäureamid **104** zur Lösung gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über AlOx 90 Neutral Brockmann I chromatographisch aufgereinigt (Pentan/EE, 1:1). Das Produkt wird aus Hexan kristallisiert und als farblose Nadeln erhalten. (PS-381)

Ausbeute: 250.00 mg (0.53 mmol, 55%).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3.20 (s, 3H, H-1a), 2.93 (s, 3H, H-1b), 1.98-1.91 (m, 12H, H-5), 1.21-1.13 (m, 18H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 155.9 (C-2), 105.9 (t, C-4), 101.3 (t, C-3), 38.4 (C-1a), 33.9 (C-1b), 15.4 (t, C-5), 8.4 (C-6).

$^1J_{\text{P,C-5}} = 14.1$ Hz; $^2J_{\text{P,C-4}} = 15.3$ Hz; $^3J_{\text{P,C-3}} = 5.0$ Hz.

^{31}P -NMR (121 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 18.80.

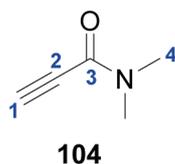
$T_m = 87.3^\circ\text{C}$.

FT-IR: [cm^{-1}] = 2969, 2101, 1606, 1379, 1161, 1028, 765, 729, 421.

ESI-HRMS	$(\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{NO}_2\text{P}_2\text{Pd})$	berechnet:	488.11068 $[\text{M}+\text{H}]^+$
		gefunden:	486.11023 $[\text{M}+\text{H}]^+$

EA	berechnet	C: 43.05	H: 7.65	N: 2.95
	gefunden	C: 42.95	H: 7.32	N: 2.82

6.3.6.1 Synthese von *N,N*-Dimethylpropionsäureamid **104**

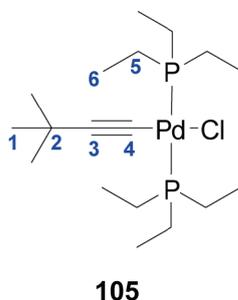


In Anlehnung an die Literatur^[193] werden 2.37 mL (38.20 mmol, 1.00 Äq.) Propionsäure **110** und 4.84 mL (38.20 mmol, 1.00 Äq.) 40% HNEt_{2(aq)} in 30 mL MeOH gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 11.63 (42.02 mmol, 1.10 Äq.) DMT-MM gegeben, 20 min bei 0°C und weitere 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen, die organische Phase mit Wasser und Brine ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt im Vakuum bei 90°C sublimiert. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[193]

Ausbeute: 2.03 mg (20.90 mmol, 55%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3.21 (s, 3H, H-4a), 3.10 (s, 1H, H-1), 2.96 (s, 3H, H-4b).

6.3.7 Synthese von *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) **105**



In Anlehnung an die Literatur^[37] werden 500.00 mg (1.21 mmol, 1.00 Äq.) Bis(triethylphosphino)-palladium(II)-chlorid **96** und 7.18 mg (0.07 mmol, 0.06 Äq.) Kupfer(I)-chlorid in 30 mL NHEt₂ gelöst. Es wird für 15 min Argon durch die Lösung geleitet. Danach werden 94.33 mg (1.15 mmol, 0.95 Äq.)

Butylacetylen **100** zur Lösung gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in 20 mL DCM aufgenommen, die organische Phase zweimal mit 15 mL Wasser und einmal mit 15 mL Brine gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird über AlOx 90 Neutral Brockmann I chromatographisch aufgereinigt (Pentan/EE, 20:1). Das Produkt wird aus Hexan kristallisiert und als farblose Nadeln erhalten. (PS-483)

Ausbeute: 479.00 mg (1.04 mmol, 86%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.92 (m, 12H, H-5), 1.16 (m, 27H, H-1+6).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 114.4 (t, C-3), 75.9 (t, C-4), 32.2 (C-1), 29.5 (C-2), 15.4 (t, C-5), 8.5 (C-6).

¹J_{P,C-5} = 14.0 Hz; ²J_{P,C-4} = 16.0 Hz; ³J_{P,C-3} = 5.6 Hz.

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 16.57.

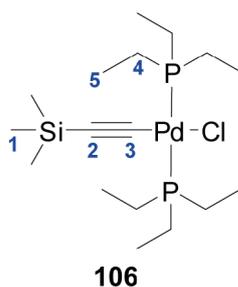
T_m = 45.0°C.

FT-IR: [cm⁻¹] = 2960, 2120, 1449, 1249, 1028, 771, 735, 532.

ESI-HRMS	(C ₁₈ H ₃₉ P ₂ Pd)	berechnet:	423.15638 [M+H] ⁺
		gefunden:	423.15658 [M+H] ⁺

EA	berechnet	C: 47.07	H: 8.56	N: 0.00
	gefunden	C: 47.46	H: 8.64	N: 0.00

6.3.8 Synthese von *trans*-Chloro-(trimethylsilylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) **106**



In Anlehnung an die Literatur^[37] werden 315.00 mg (0.76 mmol, 1.00 Äq.) Bis(triethylphosphino)-palladium(II)-chlorid **96** und 4.52 mg (0.05 mmol, 0.06 Äq.) Kupfer(I)-chlorid in 30 mL NH₄Et₂ gelöst. Es wird für 15 min Argon durch die Lösung geleitet. Danach werden 71.06 mg (0.72 mmol, 0.95 Äq.) Trimethylsilylacetylen **101** zur Lösung gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, das Rohprodukt in 20 mL DCM aufgenommen, die organische Phase zweimal mit 15 mL Wasser und einmal mit 15 mL Brine gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird über AlOx 90 Neutral Brockmann I chromatographisch aufgereinigt (Pentan/EE, 20:1). Das Produkt wird aus Hexan kristallisiert und als farblose Nadeln erhalten. (PS-489)

Ausbeute: 298.00 mg (0.62 mmol, 82%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 1.96-1.89 (m, 12H, H-4), 1.20-1.12 (m, 18H, H-4), 0.06 (s, 9H, H-1).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 115.3 (t, C-3), 112.2 (t, C-2), 15.5 (t, C-4), 8.5 (C-5), 0.9 (C-1).

¹J_{P,C-5} = 15.7 Hz; ²J_{P,C-4} = 13.9 Hz; ³J_{P,C-3} = 4.1 Hz.

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 16.93.

T_m = 51.3°C.

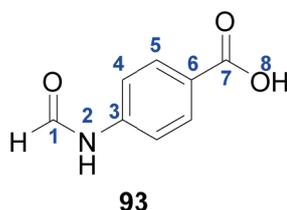
FT-IR: [cm⁻¹] = 2960, 2044, 1458, 1246, 1031, 865, 838, 747, 729, 430.

ESI-HRMS	(C ₁₇ H ₃₉ P ₂ PdSi)	berechnet:	439.13326 [M+H] ⁺
		gefunden:	439.13352 [M+H] ⁺

EA	berechnet	C: 42.95	H: 8.24	N: 0.00
	gefunden	C: 43.25	H: 8.47	N: 0.00

6.4 Monomersynthese

6.4.1 Synthese von 4-Formamidobenzoessäure **93**



In Anlehnung an die Literatur^[194] werden 50.00 g (364.60 mmol, 1.00 Äq.) 4-Aminobenzoessäure **92** in 125 mL Ameisensäure **91** suspendiert und für 24h bei 60°C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[195] (PS-352)

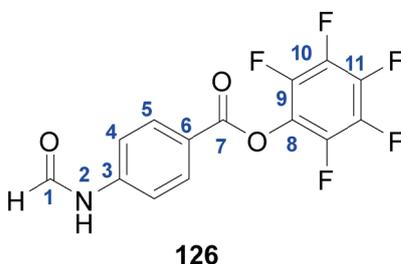
Ausbeute: 56.97 g (344.97 mmol, 95%).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 12.74 (s, 1H, H-8), 10.48 (s, 0.75H, H-2_{cis}), 10.42 (d, 0.25H, H-2_{trans}), 8.94 (d, 0.25H, H-1_{trans}), 8.34 (s, 0.75H, H-1_{cis}), 7.91 (d, 1.5H, H-5_{cis}), 7.88 (d, 0.5H, H-5_{trans}), 7.69 (d, 1.5H, H-4_{cis}), 7.29 (d, 0.5H, H-4_{trans}).

³J_{1_{trans},2_{trans}} = 10.8 Hz; ³J_{4_{cis},5_{cis}} = 8.5 Hz; ³J_{4_{trans},5_{trans}} = 8.5 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 166.9 (C-7), 162.6 (C-1_{trans}), 160.2 (C-1_{cis}), 142.7 (C-3_{trans}), 142.2 (C-3_{cis}), 131.0 (C-5_{trans}), 130.6 (C-5_{cis}), 125.7 (C-6_{cis}), 125.6 (C-6_{trans}), 118.6 (C-4_{cis}), 116.5 (C-4_{trans}).

6.4.2 Synthese von 4-Formamidobenzoessäurepentafluorphenylester **126**



In Anlehnung an die Literatur^[196] werden 19.40 g (117.47 mmol, 1.00 Äq.) 4-Formamidobenzoessäure **93** und 25.08 g (136.27 mmol, 1.16 Äq) Pentafluorphenol **125** in 200 mL DMF gelöst. Nach 15 min werden 27.02 g (140.97 mmol, 1.20 Äq.) EDC·HCl zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Danach wird die Lösung in 800 mL Wasser gegossen, wobei das Produkt als weißer Feststoff ausfällt. Es wird

abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. ^[196] (PS-355)

Ausbeute: 37.04 g (111.84 mmol, 95%).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 10.74 (s, 0.75H, H-2_{cis}), 10.66 (d, 0.25H, H-2_{trans}), 9.07 (d, 0.25H, H-1_{trans}), 8.41 (s, 0.75H, H-1_{cis}), 8.14 (d, 1.5H, H-5_{cis}), 8.10 (d, 0.5H, H-5_{trans}), 7.83 (d, 1.5H, H-4_{cis}), 7.45 (d, 0.5H, H-4_{trans}).

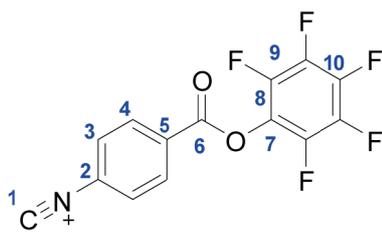
³J_{1_{trans},2_{trans}} = 10.5 Hz; ³J_{4_{cis},5_{cis}} = 8.6 Hz; ³J_{4_{trans},5_{trans}} = 8.4 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 162.7 (C-1_{trans}), 161.6 (C-7_{cis}), 160.5 (C-1_{cis}), 145.1 (C-3_{trans}), 144.4 (C-3_{cis}), 141.8 (C-PFP), 140.0 (C-PFP), 139.8 (C-PFP), 138.5 (C-PFP), 138.0 (C-PFP), 136.5 (C-PFP), 132.3 (C-5_{trans}), 131.9 (C-5_{cis}), 124.7 (C-PFP), 120.2 (C-6_{cis}), 119.9 (C-6_{trans}), 119.0 (C-4_{cis}), 116.7 (C-4_{trans}).

¹⁹F-NMR (471 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = -153.67 (m, F-9), -157.98 (t, F-11), -162.62 (m, F-10).

³J_{10,11} = 23.0 Hz.

6.4.3 Synthese von 4-Isocyanobenzoesäurepentafluorphenylester 124



124

Nach **AAV2** werden 37.07 g (111.93 mmol, 1.00 Äq.) 4-Formamidbenzoesäurepentafluorphenylester **126** und 53.04 mL (380.56 mmol, 3.40 Äq.) NEt₃ in 250 mL DCM gelöst und mit 12.26 mL (134.31 mmol, 1.20 Äq.) POCl₃ versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 30:1) wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. ^[196] (PS-356)

Ausbeute: 27.00 g (86.21 mmol, 77%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8.26 (d, 2H, H-4), 7.57 (d, 2H, H-3).

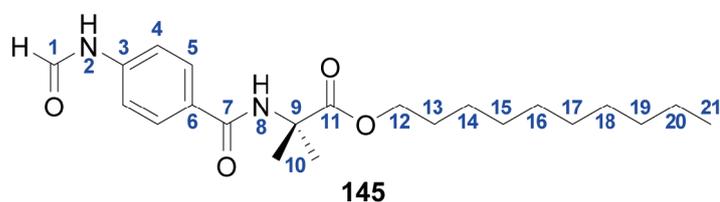
$^3J_{3,4} = 8.7$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 168.8 (C-1), 161.3 (C-6), 142.4 (C-PFP), 140.4 (C-PFP), 138.9 (C-PFP), 137.2 (C-PFP), 132.2 (C-4), 131.5 (C-5), 127.8 (C-PFP), 127.1 (C-3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = -152.40 (d, F-8), -157.12 (t, F-10), -161.86 (dd, F-9).

$^3J_{8,9} = 18.0$ Hz; $^3J_{9,10} = .21.4$ Hz.

6.4.4 Synthese von *N*-(4-formamidobenzoyl)-aminoisobuttersäuredecylester **145**



Nach **AAV2** werden 4.50 g (27.25 mmol, 1.00 Äq.) Formamidobenzoesäure **93**, 6.77 g (27.79 mmol, 1.02 Äq.) Aminoisobuttersäuredecylester, 0.49 g (4.09 mmol, 0.15 Äq.) DMAP und 5.80 g (29.97 mmol, 1.10 Äq.) EDC·HCl in 250 mL DCM bei 0°C umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[34] (PS-394)

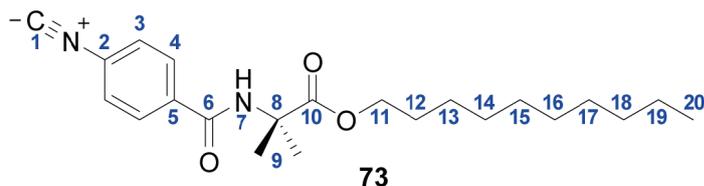
Ausbeute: 8.03 g (75.52 mmol, 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8.82 (s, 0.7H, H-2_{cis}), 8.73 (s, 0.3H, H-1_{trans}), 8.27 (s, 0.7H, H-1_{cis}), 7.73 (m, 2H, H-5), 7.60 (d, 1.4H, H-4_{cis}), 7.15 (s, 1H, H-8), 7.09 (d, 0.6H, H-4_{trans}), 7.01 (s, 0.7H, H-2_{trans}), 4.15 (t, 2H, H-12), 1.69-1.59 (m, 2H, H-13), 1.64 (s, 6H, H-10), 1.34-1.17 (m, 14H), 0.85 (t, 3H, H-21).

$^3J_{20,21} = 6.9$ Hz; $^3J_{4,5} = 6.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 175.2 (C-11), 175.1 (C-1_{trans}), 166.4 (C-7_{cis}), 165.9 (C-7_{trans}), 162.1 (C-1_{trans}), 159.7 (C-1_{cis}), 140.5 (C-3_{cis}), 140.1 (C-3_{trans}), 130.9 (C-5_{trans}), 130.0 (C-5_{cis}), 128.9 (C-5_{trans}), 128.2 (C-5_{cis}), 119.6 (C-4_{cis}), 117.7 (C-4_{trans}), 66.0 (C-12), 57.2 (C-9), 31.9 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.4 (C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 28.6 (C-13), 25.9 (C-alkyl), 24.9 (C-10), 24.8 (C-alkyl), 22.8 (C-alkyl), 14.2 (C-21).

6.4.5 Synthese von *N*-(4-Isocyanobenzoyl)-aminoisobuttersäuredecylester **73**



Nach **AAV1** werden 7.85 g (20.10 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(4-formamidobenzoyl)-aminoisobuttersäuredecylester **145** und 9.47 mL (68.35 mmol, 3.40 Äq.) NEt₃ in 250 mL DCM gelöst und mit 2.20 mL (24.12 mmol, 1.20 Äq.) POCl₃ versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 6:1) wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[34] (PS-403)

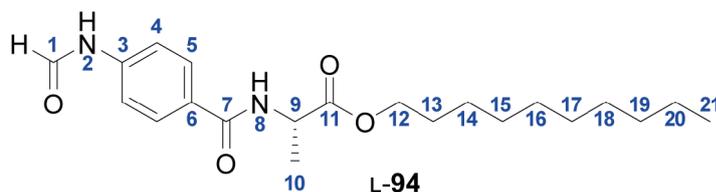
Ausbeute: 5.86 g (15.73 mmol, 78%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.81 (d, 2H, H-4), 7.42 (d, 2H, H-3), 6.97 (s, 1H, H-7), 4.17 (t, 2H, H-11), 1.57-1.72 (m, 2H, H-12) 1.68 (s, 6H, H9), 1.34-1.16 (m, 14H, H-13-19), 0.86 (t, 3H, H-20).

³J_{3,4} = 8.5 Hz; ³J_{11,12} = 6.6 Hz; ³J_{19,20} = 6.5 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 174.9 (C-10), 166.7 (C-1), 164.8 (C-6), 135.6 (C-5), 128.3 (C-4), 126.6 (C-3), 66.1 (C-11), 57.4 (C-8), 31.9 (C-alkyl), 29.5 (C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 29.2 (C-alkyl), 28.6 (C-alkyl), 25.9 (C-alkyl), 24.5 (C-9), 22.7 (C-alkyl), 14.2 (C-20).

6.4.6 Synthese von *N*-(4-formamidobenzoyl)-L/D-alanindecylester L/D-**94**



Nach **AAV2** werden 13.21 g (80.00 mmol, 1.00 Äq.) Formamidobenzoesäure **93**, 18.72 g (81.60 mmol, 1.02 Äq.) L/D-Alanindecylester L/D-**89**, 1.47 g (12.00 mmol, 0.15 Äq.) DMAP und 17.04 g (88.00 mmol, 1.10 Äq.) EDC·HCl in 500 mL DCM bei 0°C umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[34] (PS-391/434/513)

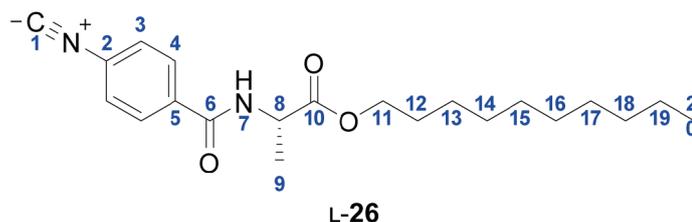
Ausbeute: 28.33 g (75.25 mmol, 94%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.87 (d, 0.35H, H-2_{trans}), 8.76 (d, 0.35H, H-1_{trans}), 8.69 (s, 0.65H, H-2_{cis}), 8.34 (s, 0.65H, H-1_{cis}), 7.77 (d, 0.7H, H-5_{trans}), 7.72 (d, 1.3H, H-5_{cis}), 7.58 (d, 1.3H, H-4_{cis}), 7.12-7.05 (m, 1.3H, H-4_{trans}+9_{cis}), 7.01 (d, 0.35H, H-9_{trans}), 4.77-4.79 (m, 1H, H-9), 4.21-4.09 (m, 2H, H-12), 1.67-1.59 (m, 2H, H-13), 1.51 (d, 3H, H-10), 1.36-1.15 (m, 14H, H-14-20), 0.86 (t, 3H, H-21).

³J_{1trans,2trans} = 11.0 Hz; ³J_{4,5} = 8.5 Hz; ³J_{8,9} = 7.2 Hz; ³J_{9,10} = 7.0 Hz; ³J_{20,21} = 6.8 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 173.7 (C-11_{cis}), 173.6 (C-11_{trans}), 166.6 (C-7_{cis}), 166.2 (C-7_{trans}), 162.2 (C-1_{trans}), 159.7 (C-1_{cis}), 140.5 (C-3_{cis}), 140.3 (C-3_{trans}), 130.2 (C-6_{trans}), 129.5 (C-6_{cis}), 129.02 (C-5_{trans}), 128.3 (C-5_{cis}), 119.5 (C-4_{cis}), 117.6 (C-4_{trans}), 66.0 (C-9_{trans}), 65.9 (C-12_{cis}), 48.9 (C-9_{cis}), 48.8 (C-9_{trans}), 31.9 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.4 (C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 28.6 (C-13), 25.9 (C-alkyl), 22.8 (C-alkyl), 18.6 (C-10_{trans}), 18.5 (C-10_{cis}), 14.2 (C-21).

6.4.7 Synthese von *N*(4-isocyanobenzoyl)-L/D-alanindecylester L/D-26



Nach **AAV1** werden 9.64 g (25.60 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(4-formamidobenzoyl)-L/D-alanindecylester L/D-**94** und 8.81 mL (87.06 mmol, 3.40 Äq.) NEt₃ in 250 mL DCM gelöst und mit 2.80 mL (30.73 mmol, 1.20 Äq.) POCl₃ versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 6:1) wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[34] (PS-361/437/516)

Ausbeute: 7.47 g (20.84 mmol, 81%).

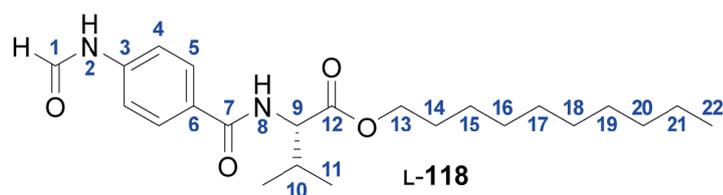
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.82 (d, 2H, H-4), 7.41 (d, 2H, H-3), 6.94 (d, 1H, H-7), 4.74 (p, 1H, H-8), 4.24- 4.10 (m, 2H, H-11), 1.68-1.62 (m, 2H, H-12), 1.50 (d, 3H, H-9), 1.40-1.18 (m, 14H, H-13-19), 0.86 (t, 3H, H-20).

³J_{3,4} = 8.5 Hz; ³J_{7,8} = 7.3 Hz; ³J_{8,9} = 7.1 Hz; ³J_{19,20} = 6.9 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 173.2 (C-10), 166.7 (C-1), 165.0 (C-6), 134.8 (C-5), 128.4 (C-4), 126.6 (C-3), 66.0 (C-11), 48.8 (C-8), 31.9 (C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 29.2 (C-alkyl), 28.5 (C-12), 25.8 (C-alkyl), 22.7 (C-alkyl), 18.6 (C-9), 14.1 (C-20).

EA	berechnet	C: 70.36	H: 8.44	N: 7.81
	gefunden	C: 70.06	H: 8.31	N: 7.77
ORD (<i>c</i> = 0.1, CHCl ₃)	$[\alpha]_{589}^{20} = +34.5$	$[\alpha]_{579}^{20} = +33.5$	$[\alpha]_{546}^{20} = +47.5$	
	$[\alpha]_{436}^{20} = +55.0$	$[\alpha]_{405}^{20} = +86.5$	$[\alpha]_{365}^{20} = +120.0$	
ORD (<i>c</i> = 0.1, CHCl ₃)	$[\alpha]_{589}^{20} = -30.5$	$[\alpha]_{579}^{20} = -34.5$	$[\alpha]_{546}^{20} = -31.5$	
	$[\alpha]_{436}^{20} = -85.0$	$[\alpha]_{405}^{20} = -88.0$	$[\alpha]_{365}^{20} = -125.0$	

6.4.8 Synthese von *N*-(4-formamidobenzoyl)-L-valindecylester L-118



Nach AAV2 werden 8.00 g (48.44 mmol, 1.00 Äq.) Formamidobenzoesäure **93**, 12.72 g (49.41 mmol, 1.02 Äq.) L-Valindecylester L-115, 0.89 g (7.27 mmol, 0.15 Äq.) DMAP und 10.32 g (53.29 mmol, 1.10 Äq.) EDC·HCl in 500 mL DCM bei 0°C umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[28] (PS-411)

Ausbeute: 14.09 g (34.83 mmol, 72%).

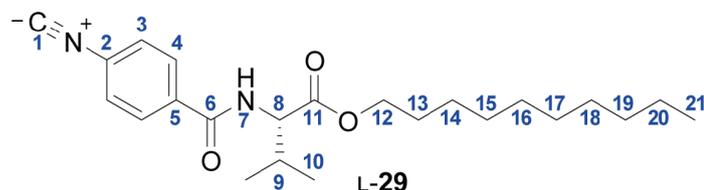
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.85 (d, 0.35H, H-2_{trans}), 8.78 (d, 0.35H, H-1_{trans}), 8.61 (s, 0.65H, H-2_{cis}), 8.36 (s, 0.65H, H-1_{cis}), 7.79 (d, 0.7H, H-5_{trans}), 7.74 (d, 1.3H, H-5_{cis}), 7.63 (d, 1.3H, H-4_{cis}), 7.13 (d, 0.7H, H-4_{trans}), 6.80 (m, 1H, H-8), 4.75-4.68 (m, 1H, H-9), 4.22-4.07 (m, 2H, H-13), 2.32-2.22 (m, 1H, H-10), 1.71-1.58 (m, 2H, H-14), 1.40-1.18 (m, 14H, H-15-21), 1.04-0.93 (m, 6H, H-11), 0.86 (t, 3H, H-22).

³J_{1_{trans},2_{trans}} = 11.2 Hz; ³J_{4_{cis},5_{cis}} = 8.4 Hz; ³J_{4_{trans},5_{trans}} = 8.42 Hz; ³J_{21,22} = 6.8 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172.5 (C-12_{trans}), 172.4 (C-12_{cis}), 167.1 (C-7_{cis}), 166.6 (C-7_{trans}), 162.2 (C-1_{trans}), 159.6 (C-1_{cis}), 140.6 (C-3_{cis}), 140.3 (C-3_{trans}), 130.5 (C-6_{trans}), 129.8 (C-6_{cis}), 129.3 (C-5_{trans}), 128.3 (C-5_{cis}), 119.6 (C-4_{cis}), 117.7 (C-4_{trans}), 65.8 (C-13_{trans}), 65.8 (C-13_{cis}), 57.8 (C-9_{cis}), 57.7 (C-9_{trans}), 31.9 (C-alkyl), 31.7 (C-10_{trans}), 31.6 (C-10_{cis}), 29.6 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.4

(C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 28.6 (C-14), 25.9 (C-alkyl), 22.8 (C-alkyl), 19.2 (C-11), 18.1 (C-11'), 14.2 (C-22).

6.4.9 Synthese von *N*-(4-isocyanobenzoyl)-L-valindecylester L-29



Nach AAV1 werden 14.00 g (31.61 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(4-formamidobenzoyl)-L-valindecylester L-118 und 16.31 mL (117.66 mmol, 3.40 Äq.) NEt₃ in 250 mL DCM gelöst und mit 3.79 mL (41.53 mmol, 1.20 Äq.) POCl₃ versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 6:1) wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[28] (PS-353)

Ausbeute: 9.56 g (24.73 mmol, 71%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.83 (d, 2H, H-4), 7.43 (d, 2H, H-3), 6.68 (d, 1H, H-7), 4.73 (dd, 1H, H-8), 4.21-4.07 (m, 2H, H-12), 2.31-2.23 (m, 1H, H-9), 1.70-1.60 (m, 2H, H-13); 1.93-1.18 (m, 14H, H-14-20), 1.02-0.94 (m, 6H, H-10), 0.86 (t, 3H, H-21).

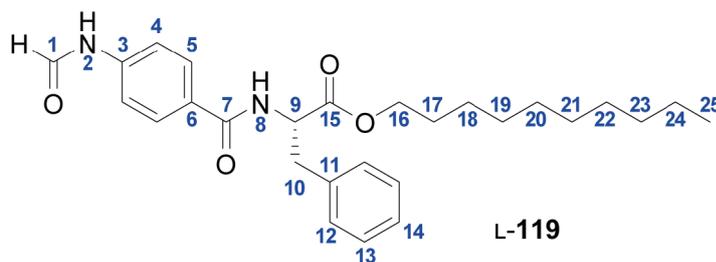
³J_{3,4} = 8.5 Hz; ³J_{7,8} = 8.5 Hz; ³J_{9,10} = 7.0 Hz; ³J_{20,21} = 6.9 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172.0 (C-11), 166.7 (C-6), 165.5 (C-1), 135.0 (C-5), 128.4 (C-3), 126.6 (C-4), 65.7 (C-12), 57.6 (C-8), 31.9 (C-alkyl), 31.7 (C-9), 29.6 (C-alkyl), 29.4 (C-alkyl), 29.2 (C-alkyl), 25.9 (C-alkyl), 22.7 (C-alkyl), 19.1 (C-10), 18.0 (C-10'), 14.0 (C-21).

EA	berechnet	C: 71.47	H: 8.87	N: 7.25
	gefunden	C: 71.81	H: 8.66	N: 7.29

ORD (c = 0.1, CHCl ₃)	[α] ₅₈₉ ²⁰ = +43.0	[α] ₅₇₉ ²⁰ = +43.0	[α] ₅₄₆ ²⁰ = +58.0
	[α] ₄₃₆ ²⁰ = +75.5	[α] ₄₀₅ ²⁰ = +113.0	[α] ₃₆₅ ²⁰ = +157.5

6.4.10 Synthese von *N*-(4-formamidobenzoyl)-L-phenylalanindecylester L-119



Nach **AAV2** 3.47 g (21.00 mmol, 1.00 Äq.) Formamidobenzoesäure **93**, 6.41 g (21.00 mmol, 1.00 Äq.) L-Phenylalanindecylester **L-116**, 0.26 g (2.10 mmol, 0.15 Äq.) DMAP und 4.83 g (25.20 mmol, 1.20 Äq.) EDC·HCl in 250 mL DCM bei 0°C umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[33] (PS-514)

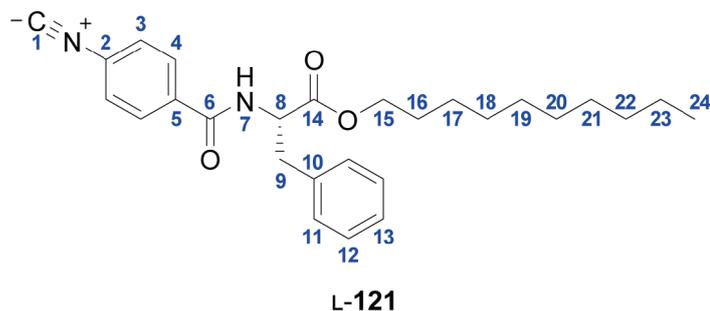
Ausbeute: 8.51 g (18.80 mmol, 90%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.83 (d, 0.35H, H-2_{trans}), 8.77 (d, 0.35H, H-1_{trans}), 8.53 (s, 0.65H, H-2_{cis}), 8.33 (s, 0.65H, H-1_{cis}), 7.71 (d, 0.7H, H-5_{trans}), 7.66 (d, 1.3H, H-5_{cis}), 7.59 (d, 1.3H, H-4_{cis}), 7.32-7.21 (m, 3H, H-13+14), 7.16 (d, 2H, H-12), 7.10 (d, 0.7H, H-4_{trans}), 6.81-6.74 (m, 1H, H-8), 5.08-5.01 (m, 1H, H-9), 4.18-4.11 (m, 2H, H-16), 3.32-3.18 (m, 2H, H-10), 1.67-1.57 (m, 2H, H-17), 1.37-1.20 (m, 14H, H-18-24), 0.89 (t, 3H, H-25).

³J_{1,2} = 11.2 Hz, ³J_{4_{cis},5_{cis}} = 8.4 Hz, ³J_{4_{trans},5_{trans}} = 8.2 Hz, ³J_{12,13} = 7.3 Hz, ³J_{24,25} = 6.7 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 172.0 (C-15), 166.6 (C-7_{cis}), 166.1 (C-7_{trans}), 162.2 (C-1_{trans}), 159.6 (C-1_{cis}), 140.5 (C-3_{cis}), 140.3 (C-3_{trans}), 136.0 (C-11_{cis}), 135.9 (C-11_{trans}), 130.2 (C-6_{trans}), 129.5 (C-6_{cis}), 129.4 (C-12), 128.9 (C-5_{trans}), 128.7 (C-13), 128.2 (C-5_{cis}), 127.3 (C-14), 119.6 (C-4_{cis}), 117.7 (C-4_{trans}), 66.1 (C-16_{trans}), 66.0 (C-16_{cis}), 53.8 (C-9), 38.0 (C-10), 31.9 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.4 (C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 28.6 (C-17), 25.9 (C-alkyl), 22.8 (C-alkyl), 14.2 (C-25).

6.4.11 Synthese von *N*-(4-isocyanobenzoyl)-L-phenylalanindecylester L-121



Nach **AAV1** werden 8.24 g (18.21 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(4-formamidobenzoyl)-L-phenylalanindecylester **L-119** und 8.58 mL (61.90 mmol, 3.40 Äq.) NEt_3 in 250 mL DCM gelöst und mit 1.99 mL (21.85 mmol, 1.20 Äq.) POCl_3 versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 6:1) wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[33] (PS-515)

Ausbeute: 6.88 g (15.83 mmol, 87%).

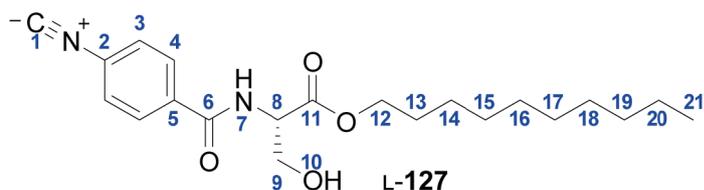
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.76 (d, 2H, H-4), 7.43 (d, 2H, H-3), 7.33-7.22 (m, 3H, H-12+13), 7.13 (d, 2H, H-11), 6.64 (d, 1H, H-7), 5.09-5.12 (m, 1H, H-8), 4.22-4.10 (m, 2H, H-15), 3.33-3.19 (m, 2H, H-9), 1.69-1.60 (m, 2H, H-16), 1.38-1.21 (m, 14H, H-17-23), 0.90 (t, H-24).

$^3J_{3,4} = 8.5$ Hz; $^3J_{7,8} = 6.0$ Hz; $^3J_{11,12} = 7.0$ Hz; $^3J_{23,24} = 6.9$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 171.6 (C-14), 166.8 (C-6), 165.1 (C-1), 135.7 (C-5+10), 134.8 (C-2), 129.4 (C-11), 128.7 (C-12), 128.4 (C-4), 127.3 (C-13), 126.7 (C-3), 66.1 (C-15), 53.8 (C-8), 37.9 (C-9), 31.9 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.5 (C-alkyl), 29.4 (C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 28.5 (C-alkyl), 25.9 (C-alkyl), 22.7 (C-alkyl), 14.2 (C-24).

ORD ($c = 0.1$, CHCl_3)	$[\alpha]_{589}^{20} = +27.5$	$[\alpha]_{579}^{20} = +25.5$	$[\alpha]_{546}^{20} = +39.5$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +46.0$	$[\alpha]_{405}^{20} = +79.5$	$[\alpha]_{365}^{20} = +113.5$

6.4.12 Synthese von *N*-(4-isocyanobenzoyl)-L-serindecylester L-127



In Anlehnung an die Literatur^[196] werden 5.00 g (15.97 mmol, 1.00 Äq.) PIC-PFP **124** und 6.67 g (15.97 mmol, 1.00 Äq.) L-Serindecylester-Tosylat **L-128** in 250 mL THF gelöst und mit 5.53 mL NEt_3 (39.91 mmol, 2.50 Äq.) versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in EE aufgenommen, jeweils einmal mit ges. Na_2CO_3 , Wasser und Brine gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 3:1) wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten. (PS-484)

Ausbeute: 4.59 g (12.26 mmol, 77%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7.86 (d, 2H, H-4), 7.42 (d, 2H, H-3), 7.19 (d, 1H, H-7), 4.84-4.79 (m, 1H, H-8), 4.19 (t, 2H, H-12), 4.14-3.98 (m, 2H, H-9), 2.81 (t, 1H, H-10), 1.70-1.61 (m, 2H, H-13), 1.44- 1.18 (m, 14H, H-14-20), 0.87 (t, 3H, H-21).

³ $J_{3,4} = 8.6$ Hz; ³ $J_{7,8} = 7.3$ Hz; ³ $J_{9,10} = 5.8$ Hz; ³ $J_{12,13} = 6.7$ Hz; ³ $J_{20,21} = 6.9$ Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 170.5 (C-11), 166.8 (C-6), 165.9 (C-1), 134.5 (C-5), 128.6 (C-4), 126.7 (C-3), 66.4 (C-12), 63.3 (C-9), 55.4 (C-8), 31.9 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.5 (C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 29.2 (C-alkyl), 28.6 (C-13), 25.8 (C-alkyl), 22.7 (C-alkyl), 14.2 (C-21).

$T_m = 83.0^\circ\text{C}$.

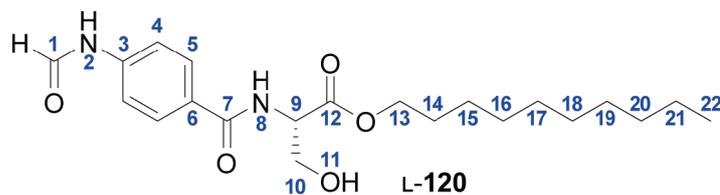
FT-IR: [cm^{-1}] = 3287, 2918, 2850, 2128, 1735, 1640, 1546, 1498, 1354, 1200, 1108, 1056, 853, 762, 517.

ESI-HRMS	(C ₂₁ H ₃₁ N ₂ O ₄)	berechnet:	375.22783 [M+H] ⁺
		gefunden:	375.22793 [M+H] ⁺

EA	berechnet	C: 67.35	H: 8.08	N: 7.48
	gefunden	C: 67.12	H: 8.04	N: 7.37

ORD ($c = 0.1$, CHCl_3)	$[\alpha]_{589}^{20} = +40.0$	$[\alpha]_{579}^{20} = +38.0$	$[\alpha]_{546}^{20} = +53.0$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +65.0$	$[\alpha]_{405}^{20} = +99.5$	$[\alpha]_{365}^{20} = +136.5$

6.4.13 Synthese von *N*-(4-formamidobenzoyl)-L-serindecylester L-120



Nach **AAV2** werden 2.49 g (15.10 mmol, 1.00 Äq.) Formamidobenzoesäure **93**, 3.071 g (15.10 mmol, 1.00 Äq.) L-Serindecylester **L-117**, 0.18 g (1.51 mmol, 0.15 Äq.) DMAP und 3.47 g (18.12 mmol, 1.20 Äq.) EDC·HCl in 100 mL DCM bei 0°C umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. (PS-482)

Ausbeute: 5.15 g (13.12 mmol, 87%).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 10.42 (s, 0.7H, H-2_{cis}), 10.36 (d, 0.3H, H-2_{trans}), 8.94 (d, 1H, H-1_{trans}), 8.42 (d, 1H, H-8), 8.33 (s, 0.7H, H-1_{cis}), 7.87 (d, 2H, H-5), 7.68 (d, 1.5H, H-4_{cis}), 7.29 (d, 0.5H, H-4_{trans}), 5.01 (t, 2H, H-11), 4.52-4.45 (m, 1H, H-9), 4.10-3.89 (m, 2H, H-13), 3.83-3.76 (m, H-10), 1.58-1.49 (m, 2H, H-14), 1.32-1.18 (m, 14H, H-15-21), 0.84 (t, 3H, H-22).

³J_{1trans,2trans} = 10.7 Hz; ³J_{4,5} = 7.1 Hz; ³J_{8,9} = 7.4 Hz; ³J_{10,11} = 6.2 Hz; ³J_{21,22} = 6.8 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 170.6 (C-12), 165. (C-7), 162.5 (C-1_{trans}), 159.9 (C-1_{cis}), 141.3 (C-3_{trans}), 141.0 (C-4_{cis}), 128.9 (C-5_{trans}), 128.6 (C-6), 128.4 (C-5_{cis}), 118.3 (C-4_{cis}), 116.2 (C-4_{trans}), 64.3 (C-13), 61.1 (C-10), 55.8 (C-9), 31.3 (C-alkyl), 28.9 (C-alkyl), 28.9 (C-alkyl), 28.7 (C-alkyl), 28.6 (C-alkyl), 28.1 (C-alkyl), 25.3 (C-alkyl), 22.1 (C-alkyl), 13.9 (C-22).

T_m = 126.5°C.

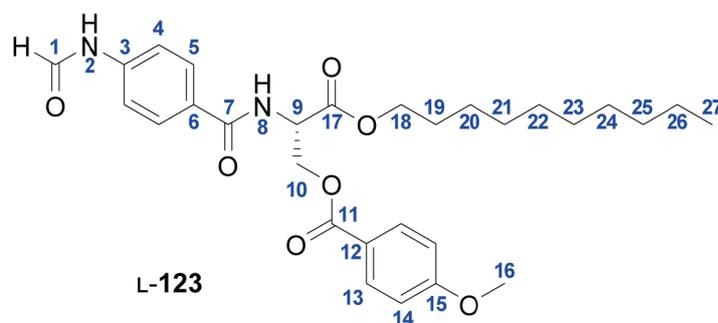
FT-IR: [cm⁻¹] = 3361, 2915, 2849, 1748, 1673, 1640, 1599, 1537, 1393, 1342, 1256, 1200, 1065, 845, 767, 627.

ESI-HRMS	(C ₂₁ H ₃₃ N ₂ O ₅)	berechnet:	393.23840 [M+H] ⁺
		gefunden:	393.23861 [M+H] ⁺

EA	berechnet	C: 64.26	H: 8.22	N: 7.14
	gefunden	C: 64.08	H: 8.01	N: 6.91

ORD ($c = 0.1$, CHCl_3) $[\alpha]_{589}^{20} = +43.0$ $[\alpha]_{579}^{20} = +43.5$ $[\alpha]_{546}^{20} = +57.0$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +76.0$ $[\alpha]_{405}^{20} = +115.5$ $[\alpha]_{365}^{20} = +162.0$

6.4.14 Synthese von *N*-(4-formamidobenzoyl)-L-methoxybenzoylserindecylester L-123



In Anlehnung an die Literatur^[49] werden unter Schutzgasatmosphäre 4.54 g (11.57 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(4-formamidobenzoyl)-L-serindecylester L-120 in abs. Pyridin gelöst. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und 1.57 mL (11.57 mmol, 1.00 Äq.) 4-Methoxybenzoylchlorid **122** zugegeben. Es wird auf RT erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in EE aufgenommen, die organische Phase jeweils einmal mit ges. NaHCO_3 , 1 M HCl und Brine gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus PE/EE umkristallisiert, sodass das Produkt als farbloser Feststoff erhalten wird. (PS-485)

Ausbeute: 4.82 g (9.15 mmol, 79%).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ [ppm] = 10.4 (s, 0.7H, H-2_{cis}), 10.37 (d, 0.3H, H-2_{trans}), 8.93 (m, 1.3H, H-1_{trans}+8), 8.33 (s, 0.7H, H-1_{cis}), 7.91 (d, 2H, H-13), 7.87 (d, 2H, H-5), 7.68 (d, 1.5H, H-4_{cis}), 7.29 (d, 0.5H, H-4_{trans}), 7.03 (d, 2H, H-14), 4.90 (q, 1H, H-9), 4.66-4.53 (m, 2H, H-10), 4.16-4.01 (m, 2H, H-18), 3.82 (s, 3H, H-16), 1.56-1.46 (m, 2H, H-19), 1.28-1.02 (m, 14H, H-20-26), 0.83 (t, 3H, H-27).

³ $J_{1\text{trans},2\text{trans}} = 10.8$ Hz; ³ $J_{4,5} = 8.4$ Hz; ³ $J_{8,9} = 8.0$ Hz; ³ $J_{13,14} = 8.8$ Hz; ³ $J_{26,27} = 7.1$ Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 169.6 (C-17), 166.0 (C-7), 165.1 (C-11), 163.3 (C-15), 162.5 (C-1_{trans}), 159.9 (C-1_{cis}), 141.1 (C-3), 131.4 (C-13), 129.0 (C-6), 128.6 (C-5_{cis}), 128.4 (C-5_{trans}), 121.6 (C-12), 118.3 (H-4_{cis}), 116.3 (C-4_{trans}), 113.9 (C-14), 64.8 (C-18), 63.2 (C-10), 55.5 (C-16), 52.0 (C-9), 31.3 (C-alkyl), 28.9 (C-alkyl), 28.7 (C-alkyl), 28.6 (C-alkyl), 28.1 (C-alkyl), 25.3 (C-alkyl), 22.1 (C-alkyl), 13.9 (C-27).

$T_m = 111.8^\circ\text{C}$.

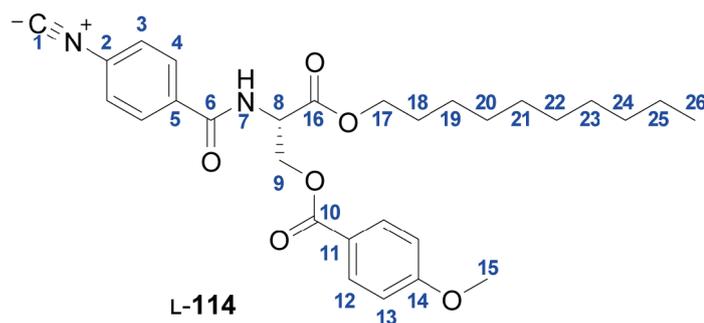
FT-IR: [cm⁻¹] = 3324, 2922, 2852, 1713, 1682, 1636, 1606, 1510 1465, 1315, 1252, 1167, 1102, 1031, 844, 766, 694, 613.

ESI-HRMS (C₂₁H₃₁N₂O₄) berechnet: 527.27518 [M+H]⁺
gefunden: 527.27520 [M+H]⁺

EA	berechnet	C: 66.14	H: 7.27	N: 5.32
	gefunden	C: 65.91	H: 7.15	N: 5.52

ORD (c = 0.1, CHCl ₃)	$[\alpha]_{589}^{20} = +68.5$	$[\alpha]_{579}^{20} = +68.5$	$[\alpha]_{546}^{20} = +90.0$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +151.0$	$[\alpha]_{405}^{20} = +222.5$	$[\alpha]_{365}^{20} = +352.5$

6.4.15 Synthese von *N*-(4-isocyanobenzoyl)-L-methoxybenzoylserindecylester L-114



Nach **AAV1** werden 4.67 g (8.87 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(4-formamidobenzoyl)-L-methoxybenzoylserindecylester **L-123** und 4.18 mL (30.15 mmol, 3.40 Äq.) NEt₃ in 250 mL DCM gelöst und mit 0.97 mL (10.64 mmol, 1.20 Äq.) POCl₃ versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 6:1) wird das Produkt als brauner Feststoff erhalten. (PS-491)

Ausbeute: 2.83 g (5.56 mmol, 63%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.92 (d, 2H, H-12), 7.84 (d, 2H, H-4), 7.42 (d, 2H, H-3), 7.26-7.21 (m, 1H, H-7), 6.89 (d, 2H, H-13), 5.11-5.06 (m, 1H, H-8), 4.77-4.67 (m, 2H, H-9), 4.27-4.13 (m, 2H, H-17), 3.84 (s, 3H, H-15), 1.67-1.57 (m, 2H, H-18), 1.34-1.15 (m, 14H, H-29-25), 0.86 (t, J = 7.0 Hz, 1H).

³J_{3,4} = 8.6 Hz, ³J_{12,13} = 8.9 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 169.5 (C-16), 166.8 (C-1), 166.22 (C-10), 165.50 (C-6), 163.9 (C-14), 134.51 (C-5), 131.90 (C-12), 128.63 (C-4), 126.74 (C-3), 121.57 (C-11), 113.9 (C-

13), 66.5 (C-17), 64.3 (C-9), 55.5 (C-15), 53.1 (C-8), 31.9 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.5 (C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 29.2 (C-alkyl), 28.6 (C-18), 25.9 (C-alkyl), 22.7 (C-alkyl), 14.2 (C-26).

$T_m = 64.0^\circ\text{C}$.

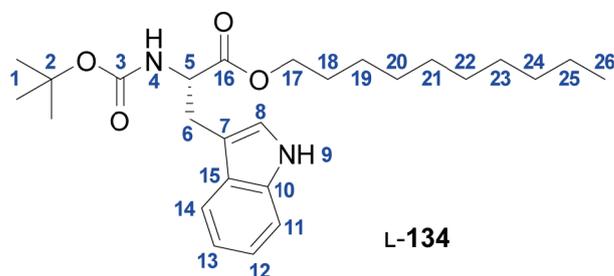
FT-IR: $[\text{cm}^{-1}] = 3246, 2920, 2852, 1732, 1708, 1639, 1607, 1533, 1274, 1257, 1167, 1101, 1028, 846, 769, 680$.

ESI-HRMS (C₂₁H₃₁N₂O₄) berechnet: 509.26461 [M+H]⁺
 gefunden: 509.26454 [M+H]⁺

EA	berechnet	C: 68.48	H: 7.13	N: 5.51
	gefunden	C: 68.42	H: 7.17	N: 5.48

ORD ($c = 1.0, \text{CHCl}_3$) $[\alpha]_{589}^{20} = +67.78$ $[\alpha]_{579}^{20} = +72.23$ $[\alpha]_{546}^{20} = +85.26$
 $[\alpha]_{436}^{20} = +168.29$ $[\alpha]_{405}^{20} = +221.12$

6.4.16 Synthese von *N*-Boc-L-Tryptophandecylester L-134



In Anlehnung an die Literatur^[179] werden unter Schutzgas 7.85 g (25.80 mmol, 1.00 Äq.) *N*-Boc-L-Tryptophan L-133, 5.71 g (25.80 mmol, 1.00 Äq.) 1-Bromdecan und 4.99 g (36.12 mmol, 1.40 Äq.) K₂CO₃ in 30 mL trockenem DMF suspendiert und 24 Stunden bei RT gerührt. Die Lösung wird mit 100 mL Wasser versetzt und mit 100 mL EE extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit 100 mL Brine gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in einer kleinen Menge Methanol aufgenommen und in Wasser getropft, wobei das Produkt als farbloser Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[179] (PS-466)

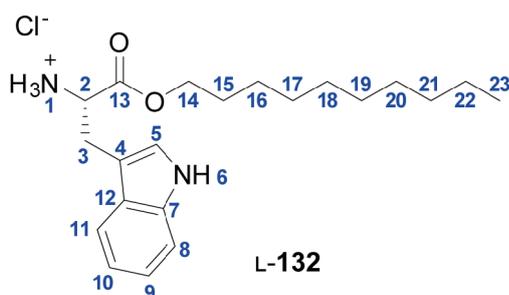
Ausbeute: 10.38 g (23.35 mmol, 90%).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 10.84 (s, 1H, H-9), 7.48 (d, 1H, H-14), 7.34 (d, 1H, H-11), 7.18 (d, 1H, H-4), 7.15 (s, 1H, H-8), 7.06 (t, 1H, H-12), 6.98 (t, 1H, H-13), 4.22-4.15 (m, 1H, H-5), 4.02-3.92 (m, 2H, H-17), 3.16-2.97 (m, 2H, H-6), 1.50-1.41 (m, 2H, H-18), 1.34 (s, 9H, H-1), 1.30-1.10 (m, 20H, H-19-25), 0.85 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, H-26).

³*J*_{4,5} = 7.6 Hz; ³*J*_{11,12} = 8.1 Hz; ³*J*_{13,14} = 7.9 Hz; ³*J*_{25,26} = 6.7 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 172.52 (C-16), 155.35 (C-3), 136.14 (C-10), 127.07 (C-15), 123.72 (C-8), 120.89 (C-12), 118.32 (C-13), 117.92 (C-14), 111.43 (C-11), 109.76 (C-7), 78.14 (C-2), 64.26 (C-17), 54.83 (C-5), 31.30 (C-alkyl), 28.94 (C-alkyl), 28.72 (C-alkyl), 28.66 (C-alkyl), 28.13 (C-1), 28.07 (C-18), 26.82 (C-6), 25.26 (C-19), 22.11 (C-alkyl), 13.93 (C-26).

6.4.17 Synthese von L-Tryptophandecylester Hydrochlorid L-132



In Anlehnung an die Literatur^[179] werden 9.00 g (20.24 mmol, 1.00 Äq.) *N*-Boc-L-Tryptophandecylester L-134 in 60 mL Dioxan gelöst. Zur Lösung werden 80.97 mL 4N HCl in Dioxan gegeben und für eine Stunde bei RT gerührt. Der dabei ausfallende Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[179] (PS-467)

Ausbeute: 7.15 g (18.77 mmol, 93%).

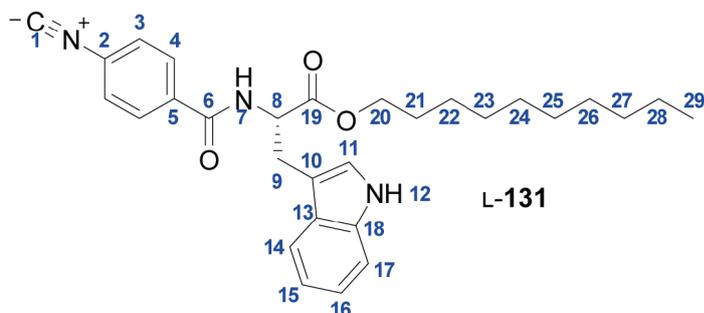
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 11.16 (s, 1H, H-6), 8.76 (s, 3H, H-1), 7.52 (d, 1H, H-11), 7.36 (d, 1H, H-8), 7.25 (s, 1H, H-5), 7.07 (t, 1H, H-9), 6.98 (t, 1H, H-10), 4.15 (t, 1H, H-2), 4.01-3.90 (m, 2H, H-14), 3.42- 3.23 (m, 2H, H-3), 1.43-1.33 (m, 2H, H-15), 1.30-1.03 (m, 14H, H-16-22), 0.85 (t, 3H).

³*J*_{2,3} = 6.5 Hz; ³*J*_{8,9} = 8.1 Hz; ³*J*_{10,11} = 7.8 Hz; ³*J*_{22,23} = 6.8 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 169.4 (C-13), 136.2 (C-7), 126.9 (C-12), 124.8 (C-5), 121.0 (C-9), 118.5 (C-10), 118.0 (C-11), 111.5 (C-8), 106.5 (C-4), 65.5 (C-14), 52.7 (C-2),

31.3 (C-alkyl), 29.0 (C-alkyl), 28.9 (C-alkyl), 28.7 (C-alkyl), 28.6 (C-alkyl), 27.7 (C-15), 26.3 (C-3), 25.1 (C-16), 22.1 (C-alkyl), 14.0 (C-23).

6.4.18 Synthese von *N*-(4-isocyanobenzoyl)-L-tryptophandecylester L-131



In Anlehnung an die Literatur^[196] werden 5.00 g (15.97 mmol, 1.00 Äq.) PIC-PFP **124** und 6.08 g (15.97 mmol, 1.00 Äq.) L-Tryptophandecylester-Hydrochlorid L-**132** in 250 mL THF gelöst und mit 3.55 mL NEt₃ (35.12 mmol, 2.20 Äq.) versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in EE aufgenommen, jeweils einmal mit ges. Na₂CO₃, Wasser und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 4:1) wird das Produkt als grünes Öl erhalten. (PS-476)

Ausbeute: 6.77 g (14.29 mmol, 90%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8.28 (s, 1H, H-12), 7.66 (d, 2H, H-4), 7.52 (d, 1H, H-14), 7.37-7.31 (m, 3H, H-3+17), 7.18 (t, 1H, H-16), 7.06 (t, 1H, H-15), 6.98 (d, 1H, H-11), 6.68 (d, 1H, H-7), 5.11 (dt, 1H, H-8), 4.19- 4.05 (m, 2H, H-20), 3.44 (qd, 2H, H-9), 1.65-1.56 (m, 2H, H-21), 1.35-1.20 (m, 14H, H-22-28), 0.89 (t, 3H, H-29).

²J_{9,9'} = 14.9 Hz; ³J_{3,4} = 8.6 Hz; ³J_{7,8} = 7.8 Hz; ³J_{8,9} = 5.3 Hz; ³J_{11,12} = 2.3 Hz; ³J_{14,15} = 7.9 Hz; ³J_{16,17} = 7.6 Hz; ³J_{28,29} = 6.9 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 171.9 (C-19), 166.6 (C-1), 165.3 (C-6), 136.2 (C-13), 134.8 (C-2), 128.5 (C-4), 127.8 (C-18), 126.7 (C-3), 122.9 (C-11), 122.5 (C-16), 119.9 (C-15), 118.6 (C-14), 111.5 (C-17), 110.0 (C-10), 66.1 (C-20), 53.9 (C-8), 32.0 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.6 (C-alkyl), 29.4 (C-alkyl), 29.3 (C-alkyl), 28.6 (C-21), 27.6 (C-9), 25.9 (C-alkyl), 22.8 (C-alkyl), 14.2 (C-29).

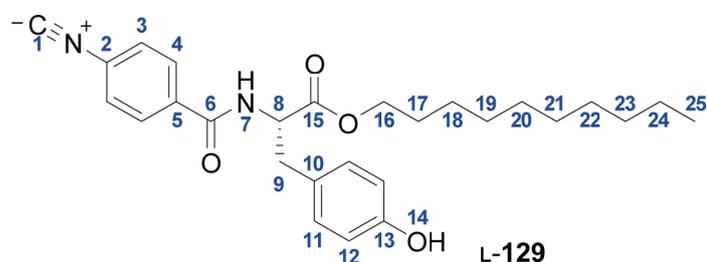
FT-IR: [cm⁻¹] = 2923, 2121, 1730, 1646, 1524, 1492, 1457, 1210, 1094, 854, 739, 424.

ESI-HRMS	(C ₂₉ H ₃₆ N ₃ O ₃)	berechnet:	474.27512 [M+H] ⁺
		gefunden:	474.27524 [M+H] ⁺

EA	berechnet	C: 73.54	H: 7.45	N: 8.87
	gefunden	C: 73.94	H: 7.73	N: 8.60

ORD (c = 0.1, CHCl ₃)	[α] ₅₈₉ ²⁰ = +64.5	[α] ₅₇₉ ²⁰ = +64.0	[α] ₅₄₆ ²⁰ = +84.5
	[α] ₄₃₆ ²⁰ = +134.0	[α] ₄₀₅ ²⁰ = +201.0	

6.4.19 Synthese von *N*-(4-isocyanobenzoyl)-L-tyrosindecylester L-129



In Anlehnung an die Literatur^[196] werden 2.04 g (6.50 mmol, 1.00 Äq.) PIC-PFP **124** und 2.09 g (6.50 mmol, 1.00 Äq.) L-Tyrosindecylester L-**130** in 100 mL THF gelöst und mit 0.38 mL NEt₃ (2.73 mmol, 0.42 Äq.) versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in EE aufgenommen, jeweils einmal mit ges. Na₂CO₃, Wasser und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/EE 5:1) wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten. (PS-517)

Ausbeute: 2.08 g (4.62 mmol, 71%).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7.75 (d, 2H, H-4), 7.40 (d, 2H, H-3), 6.95 (d, 2H, H-11), 6.70 (m, 3H, H7+12), 6.31 (s, 1H, H-14), 5.05-4.99 (m, 1H, H-8), 4.22-4.11 (m, 2H, H-16), 3.24-3.08 (m, 2H, H-9), 1.70-1.62 (m, 2H, H-17), 1.39-1.19 (m, 14H, H-18-24), 0.88 (t, 3H, H-25).

³J_{3,4} = 8.6 Hz, ³J_{11,12} = 8.5 Hz, ³J_{24,25} = 6.9 Hz.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 171.99 (C-15), 166.66 (C-1), 165.53 (C-6), 155.45 (C-13), 134.7 (C-5), 130.50 (C-11), 128.50 (C-4), 127.15 (C-10), 126.83 (C-3), 115.70 (C-12), 66.31 (C-16), 53.99 (C-8), 37.22 (C-9), 31.98, 29.63, 29.60, 29.40, 29.31, 28.59 (C-17), 25.97, 22.78, 14.22 (C-25).

$T_m = 111.8^\circ\text{C}$.

FT-IR: $[\text{cm}^{-1}] = 3441, 2920, 2851, 2128, 1718, 1643, 1613, 1516, 1498, 1447, 1269, 1222, 1168, 1086, 852, 824, 762, 567, 510$.

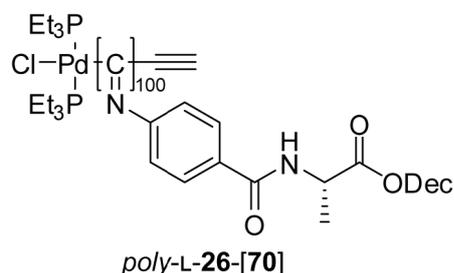
ESI-HRMS $(\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4)$ berechnet: 451.25913 $[\text{M}+\text{H}]^+$
 gefunden: 451.25907 $[\text{M}+\text{H}]^+$

EA	berechnet	C: 71.97	H: 7.61	N: 6.22
	gefunden	C: 71.85	H: 7.78	N: 6.15

ORD ($c = 0.1, \text{CHCl}_3$)	$[\alpha]_{589}^{20} = +75.5$	$[\alpha]_{579}^{20} = +76.5$	$[\alpha]_{546}^{20} = +97.0$
	$[\alpha]_{436}^{20} = +156.5$	$[\alpha]_{405}^{20} = +221.5$	$[\alpha]_{365}^{20} = +325.0$

6.5 Polymersynthese

6.5.1 Synthese von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[70]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-ethinyl-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 70 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-1: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[70].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
478	0.50	1.39	5.62	13.9	0.46	83	1.2·10 ⁵	2.9·10 ⁵	2.5

PS-	ORD (<i>c</i> = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
478	-1398.9	-1508.4	-1933.4	-49524	-15.02

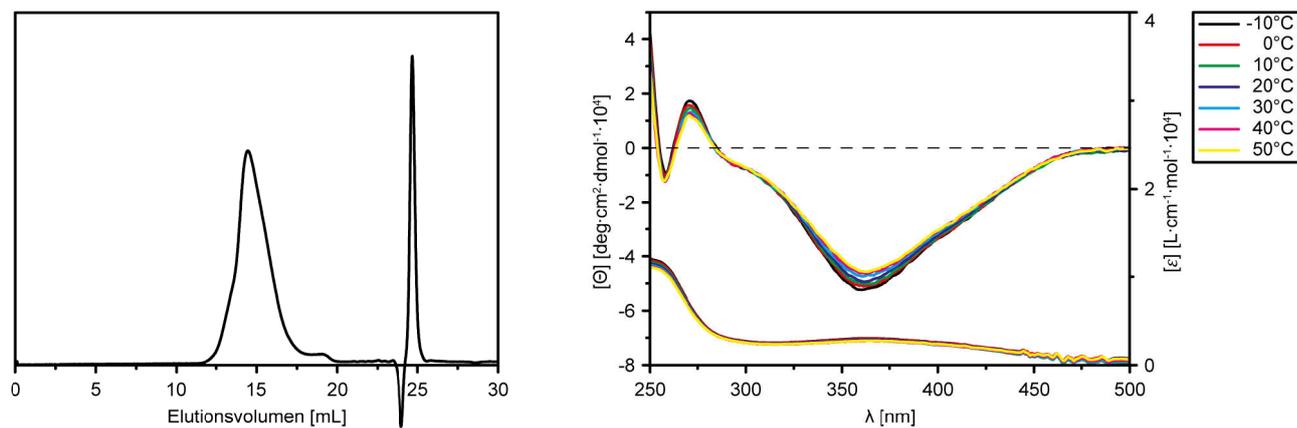
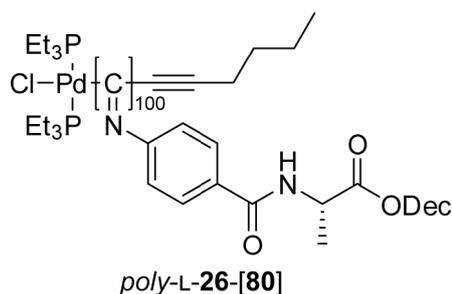


Abbildung 6-1: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[70].

6.5.2 Synthese von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[80]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-hexinyl-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 80 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-2: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[80].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μ mol]	m [g]	[%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
510	0.50	1.39	6.41	13.9	0.45	91	$9.0 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^5$	2.7
PS-	ORD ($c = 0.1$, CHCl_3)			CD (20°C , CHCl_3)					
	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{579}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [$\text{deg} \cdot \text{cm}^2/\text{dmol}$]	$\Delta\epsilon_{364}^{20}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]				
510	-1442.9	-1557.4	-1992.9	-47332	-14.35				

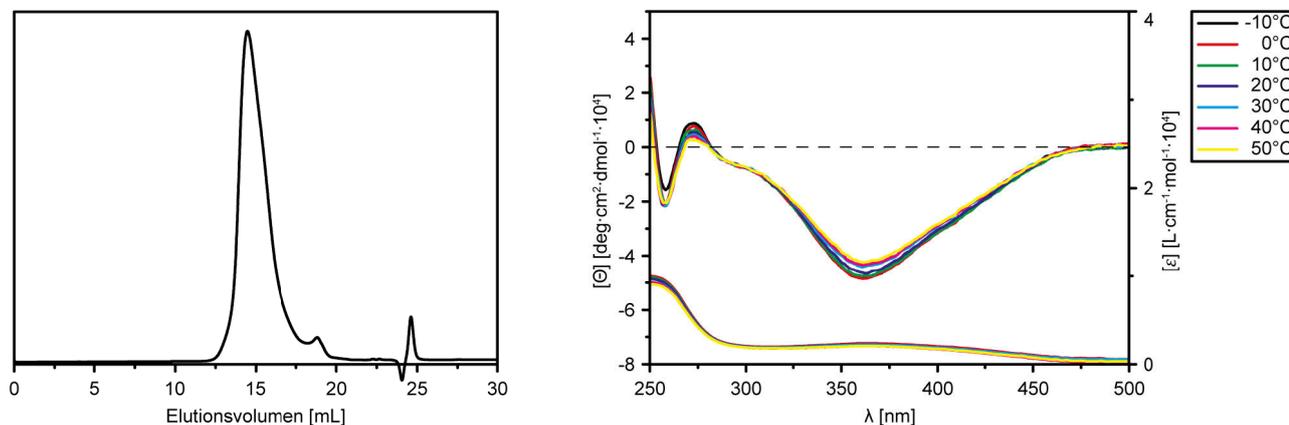
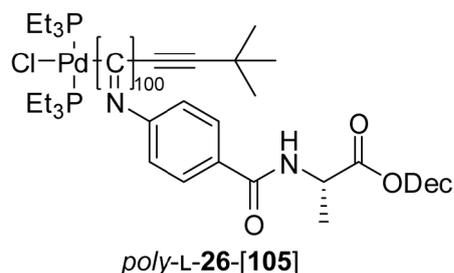


Abbildung 6-2: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[80].

6.5.3 Synthese von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 105 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-3: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
486	0.50	1.39	6.41	13.90	0.46	92	6.3·10 ⁴	1.8·10 ⁵	2.9
521 ^a	4.00	11.16	51.25	111.60	3.60	90	1.7·10 ⁵	2.5·10 ⁵	1.5

^aIn Aceton gefällt

PS-	ORD (<i>c</i> = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
486	-1271.9	-1364.9	-1747.4	-48161	-14.60
521 ^a	-1543.4	-1660.9	-2126.4	-51111	-15.49

^aIn Aceton gefällt

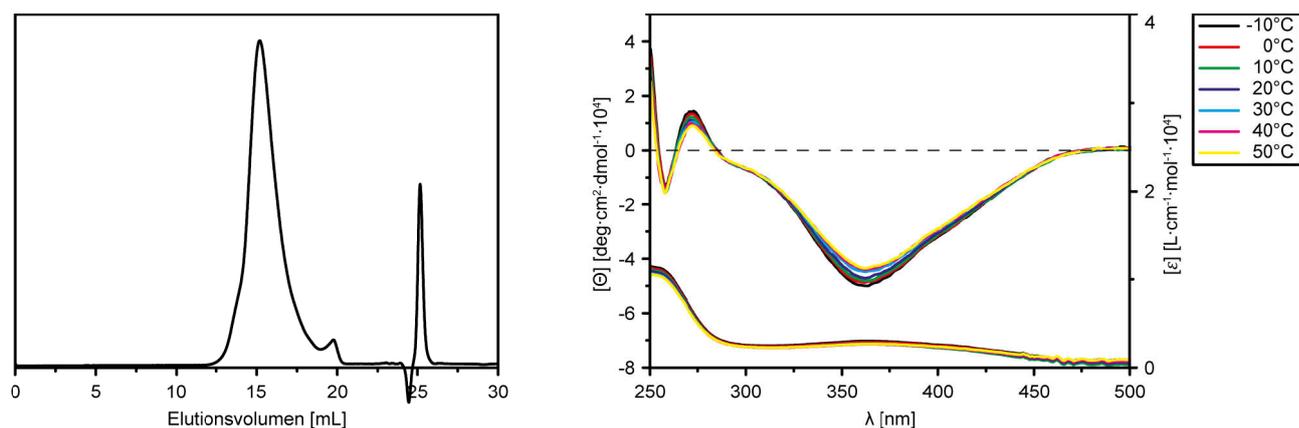


Abbildung 6-3: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105] (PS-486).

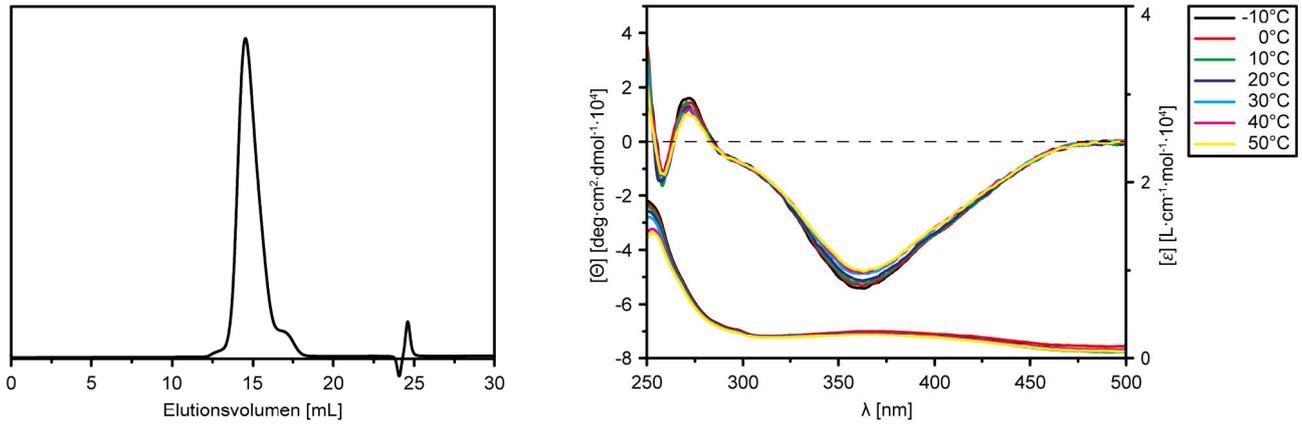
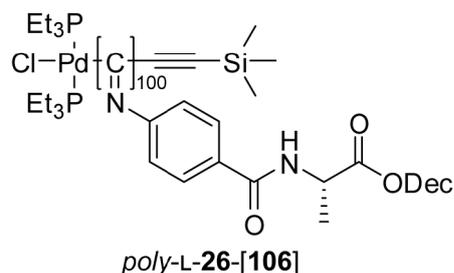


Abbildung 6-4: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105] (PS-521).

6.5.4 Synthese von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[106]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(trimethylsilylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 106 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-4: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[106].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
500	0.50	1.39	6.63	13.9	0.47	93	2.6·10 ⁵	5.7·10 ⁵	2.2

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
500	-1343.9	-1449.9	-1854.9	-42683	-12.94

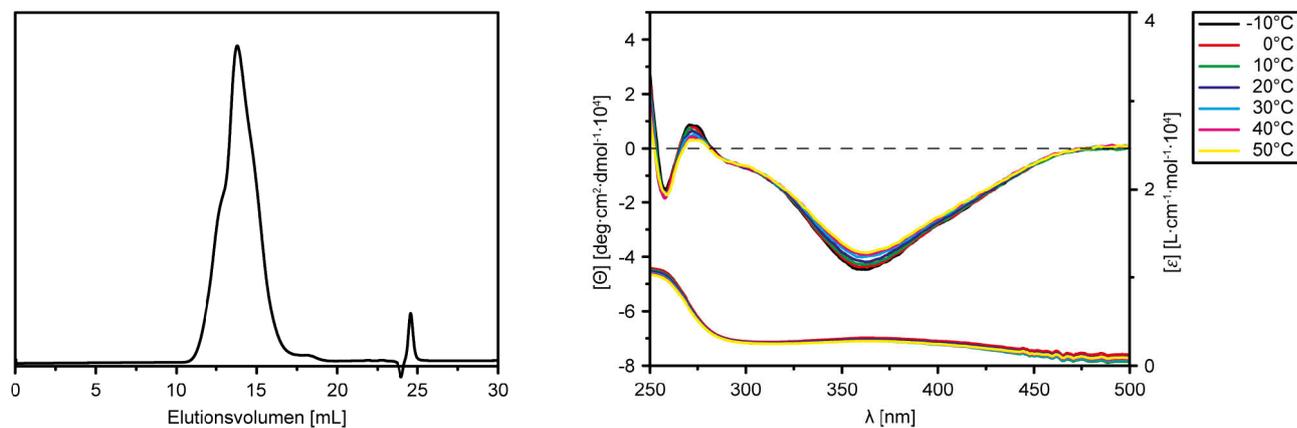
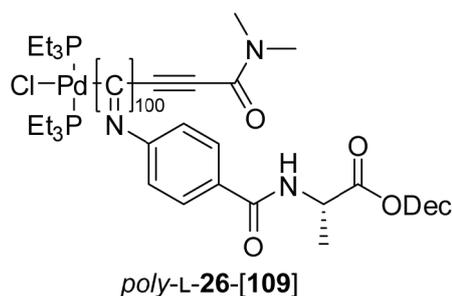


Abbildung 6-5: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[106].

6.5.5 Synthese von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[109]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(*N,N*-dimethyl-2-propinamid)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 109 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-5: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[109].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μ mol]	m [g]	[%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
479	0.50	1.39	6.62	13.9	0.45	90	$3.9 \cdot 10^5$	$8.5 \cdot 10^5$	2.1

PS-	ORD ($c = 0.1$, CHCl_3)			CD (20°C , CHCl_3)	
	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{579}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [$\text{deg} \cdot \text{cm}^2/\text{dmol}$]	$\Delta\epsilon_{364}^{20}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
479	-1085.9	-1172.4	1497.9	-41593	-12.61

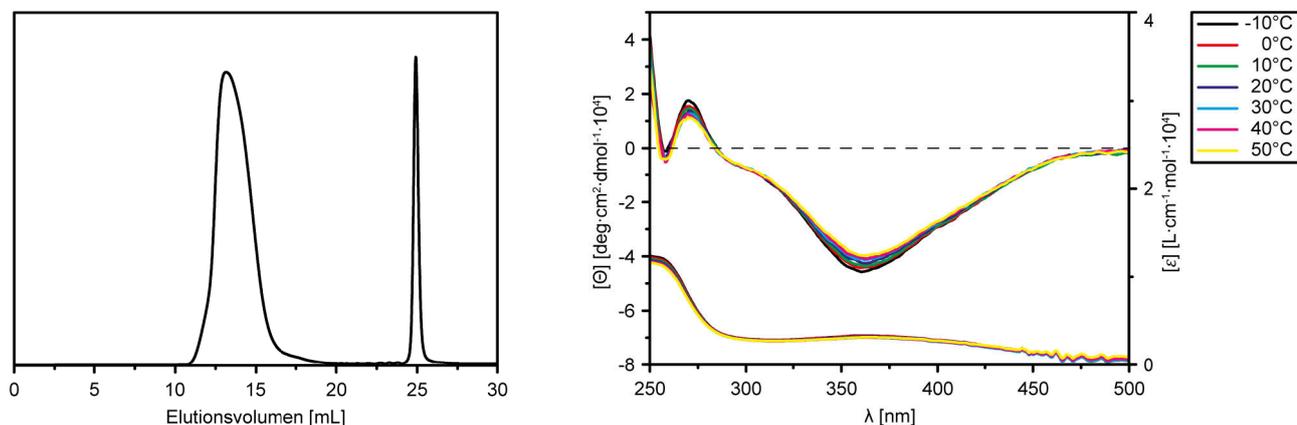
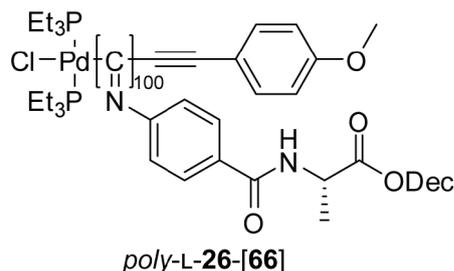


Abbildung 6-6: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[109].

6.5.6 Synthese von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[66]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro(4-methoxyphenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 66 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-6: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[66].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
462 ^a	0.50	1.39	7.10	13.90	0.46	92	1.4·10 ⁵	3.1·10 ⁵	2.3
463 ^b	0.50	1.39	3.55	0.70	0.47	94	1.7·10 ⁵	4.4·10 ⁵	2.5
470 ^c	0.50	1.39	7.10	13.90	0.43	86	1.1·10 ⁵	2.2·10 ⁵	1.9
481 ^d	0.50	1.39	7.10	13.90	0.45	90	9.1·10 ⁴	2.4·10 ⁵	2.6

^an=100; ^bn=200; ^cn=100, Lösungsmittel THF; ^dn=100, Lösungsmittel Benzol

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
462 ^a	-1342.9	-1449.4	-1854.4	-42129	-12.77
463 ^b	-1034.9	-1116.9	-1424.9	-37236	-11.29
470 ^c	-1051.4	-1134.9	-1449.9	-35789	-10.85
481 ^d	-470.5	-508.5	-640.5	-17976	-5.45

^an=100; ^bn=200; ^cn=100, Lösungsmittel THF; ^dn=100, Lösungsmittel Benzol

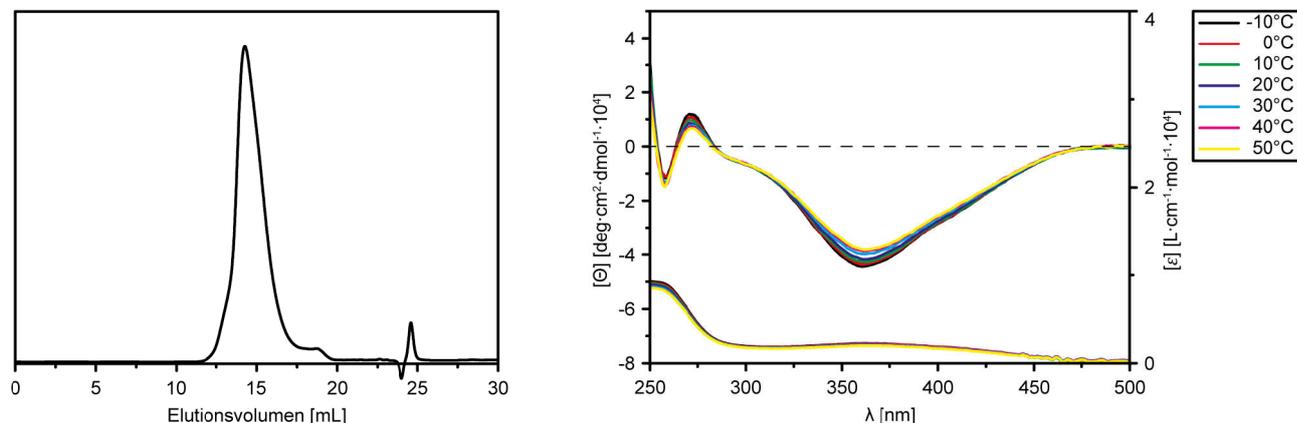


Abbildung 6-7: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[66] (PS-462).

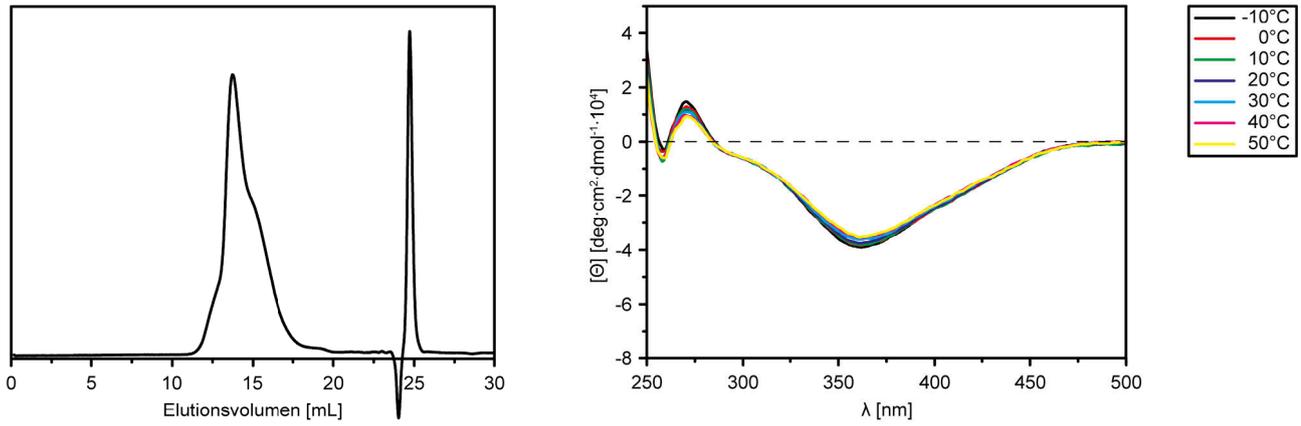


Abbildung 6-8: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec poly-L-26-[66] (PS-464).

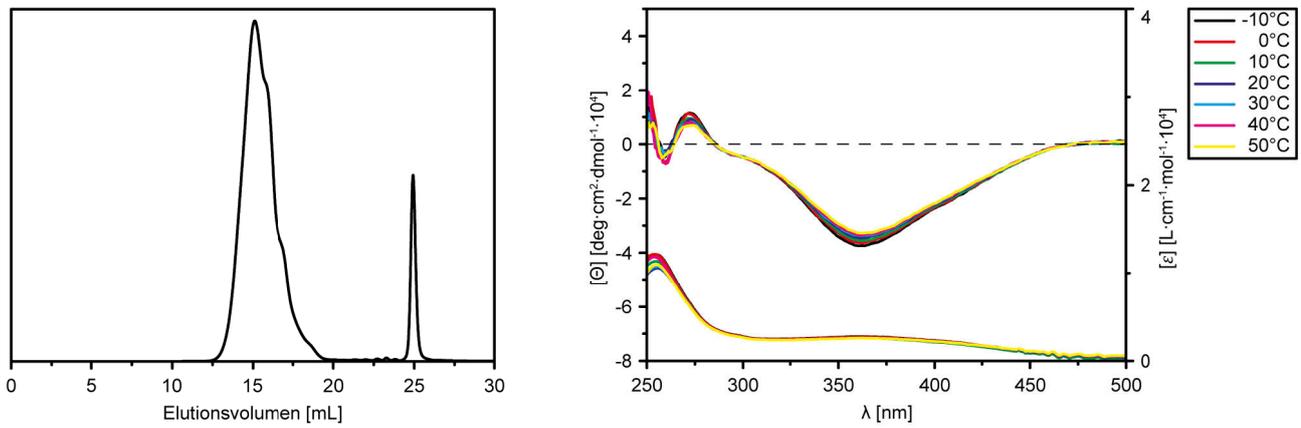


Abbildung 6-9: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec poly-L-26-[66] (PS-470).

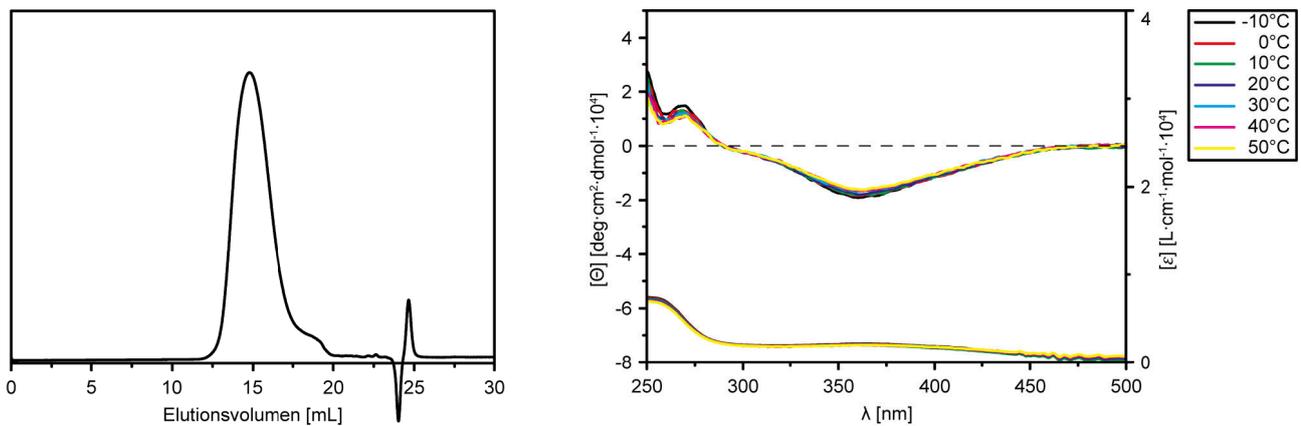
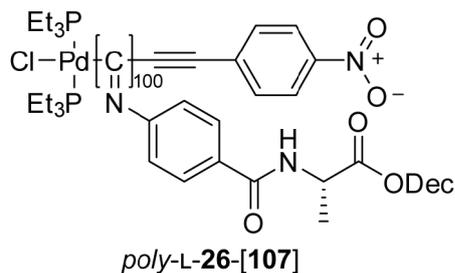


Abbildung 6-10: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec poly-L-26-[66] (PS-481).

6.5.7 Synthese von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[107]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro(4-nitrophenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 107 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-7: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[107].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
475	0.50	1.39	7.31	13.9	0.46	92	1.3·10 ⁵	3.4·10 ⁵	2.6

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
475	-1254.9	-1354.4	-1729.4	-41447	-12.57

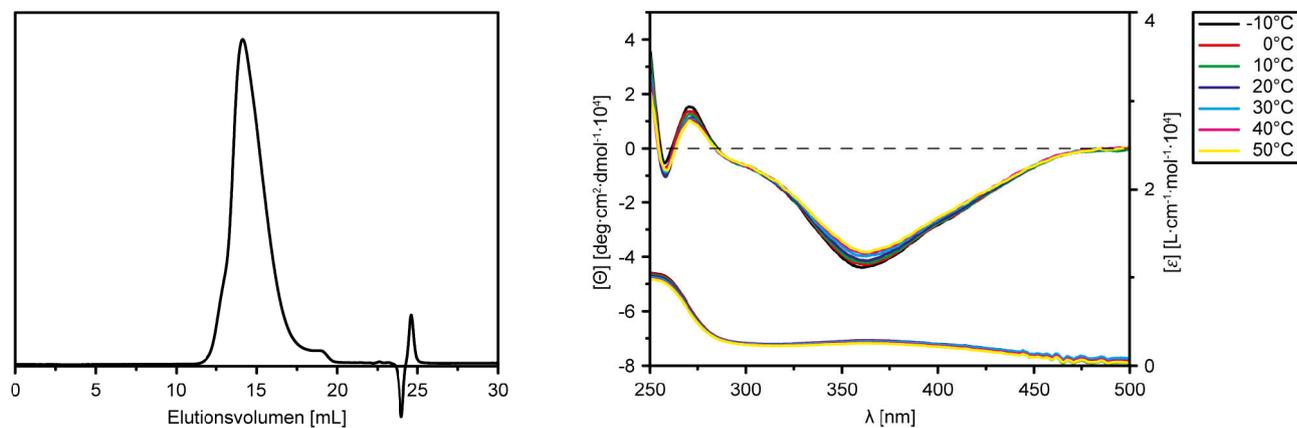
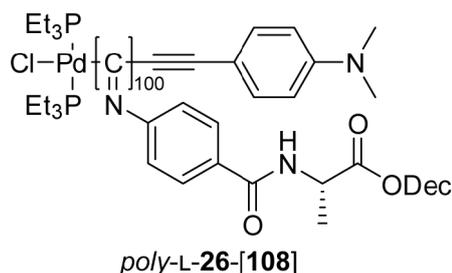


Abbildung 6-11: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[107].

6.5.8 Synthese von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[108]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro(4-*N,N*-Dimethylaminophenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 108 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-8: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[108].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μ mol]	m [g]	[%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
477	0.50	1.39	7.29	13.9	0.47	94	$1.4 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^5$	1.9

PS-	ORD ($c = 0.1$, CHCl_3)			CD (20°C , CHCl_3)	
	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{579}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [$\text{deg} \cdot \text{cm}^2/\text{dmol}$]	$\Delta\epsilon_{364}^{20}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
477	-1469.4	-1583.4	-2026.9	-46310	-14.04

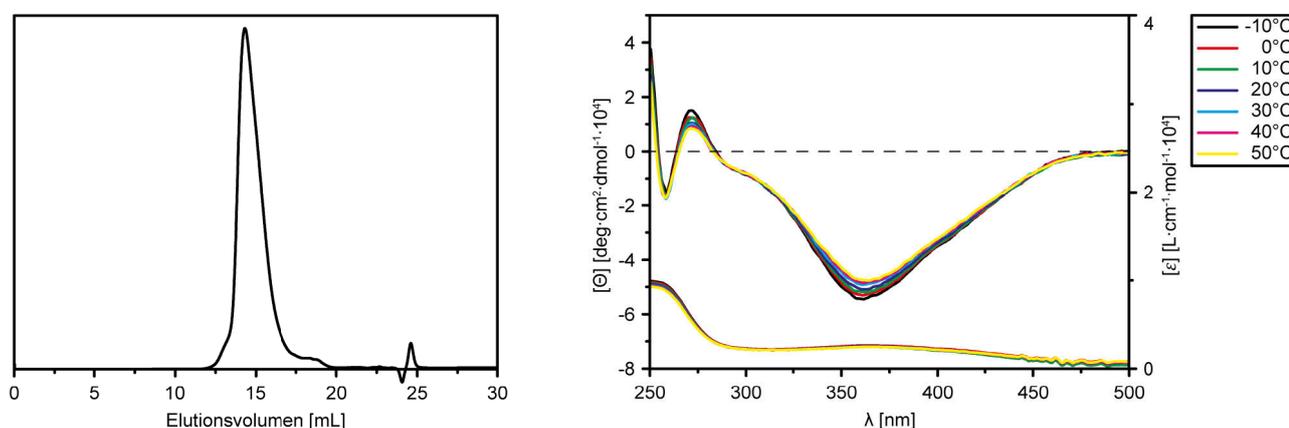
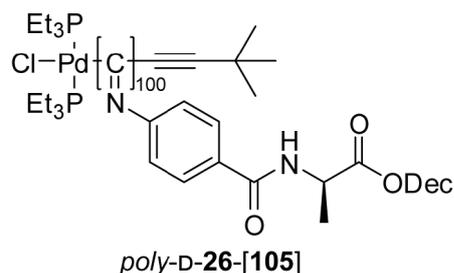


Abbildung 6-12: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[108].

6.5.9 Synthese von PPIC-D-AlaDec *poly*-D-26-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-D-alanindecylester D-26 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 105 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-9: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-D-AlaDec *poly*-D-26-[105].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
520	0.50	1.39	6.41	13.90	0.46	92	2.4·10 ⁵	4.5·10 ⁵	1.9
528 ^a	4.00	11.16	51.25	111.60	3.50	88	3.4·10 ⁵	4.7·10 ⁵	1.4

^aIn Aceton gefällt

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
520	+1284.4	+1380.9	+1783.9	+44802	+13.58
528 ^a	+1144.9	+1229.4	+1588.9	+41122	+12.47

^aIn Aceton gefällt

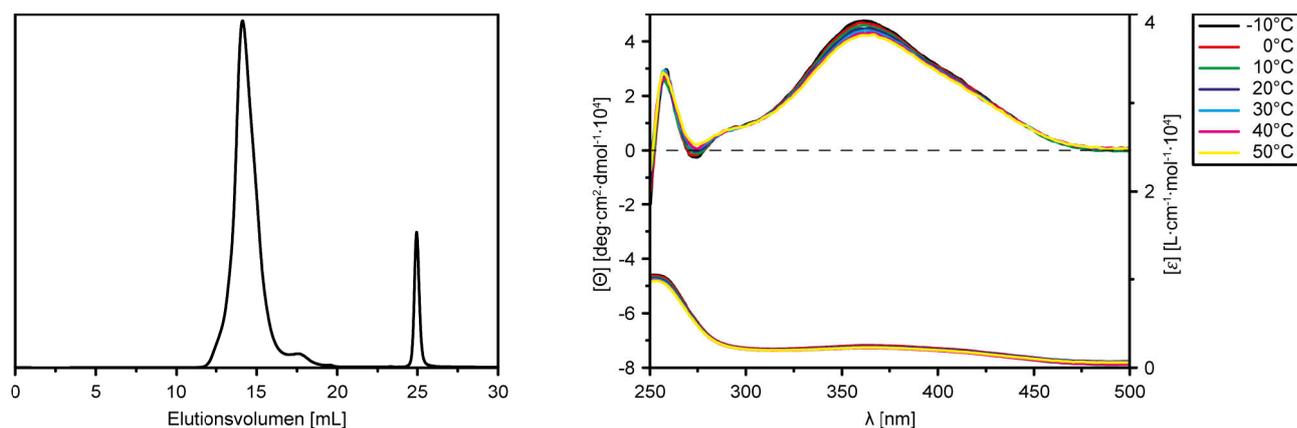


Abbildung 6-13: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-D-AlaDec *poly*-D-26-[105] (PS-520).

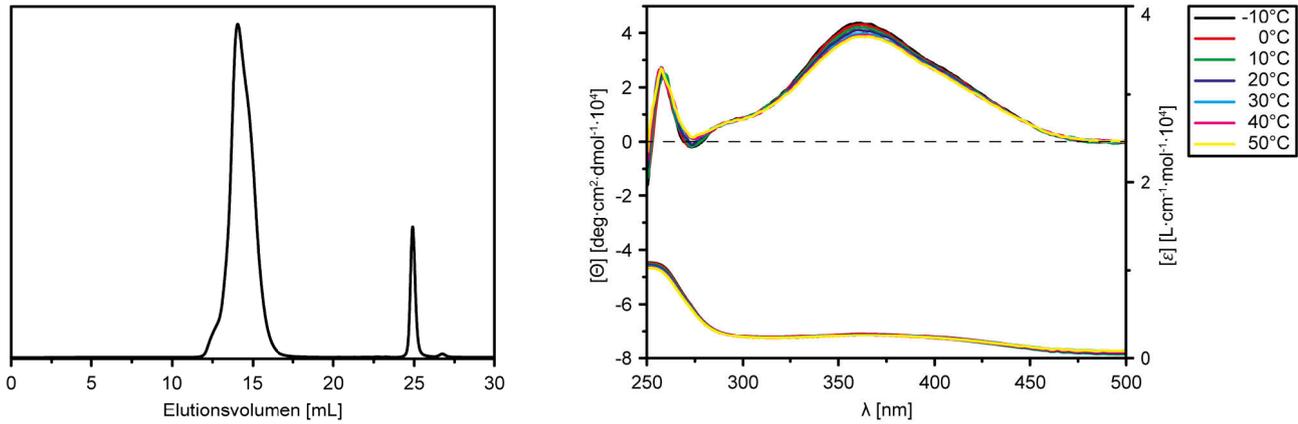
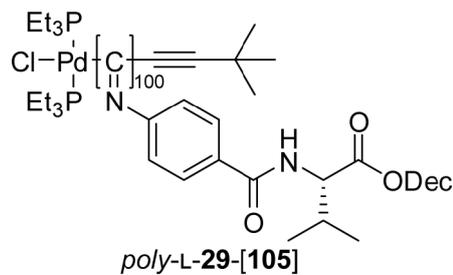


Abbildung 6-14: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-D-AlaDec *poly*-D-26-[105] (PS-528).

6.5.10 Synthese von PPIC-L-ValDec *poly*-L-29-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-valindecylester **L-29** wird gemäß der **AAV3** mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) **105** als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-10: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-ValDec *poly*-L-29-[105].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
497	0.50	1.29	5.94	12.90	0.45	90	3.1·10 ⁴	9.4·10 ⁴	2.9
526 ^a	4.00	10.35	47.53	103.50	3.35	84	6.9·10 ⁴	1.5·10 ⁵	2.2

^aIn Aceton gefällt

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[Θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
497	-1495.4	-1612.9	-2072.9	-49028	-14.87
526 ^a	-1801.9	-1959.4	-2507.4	-56932	-17.26

^aIn Aceton gefällt

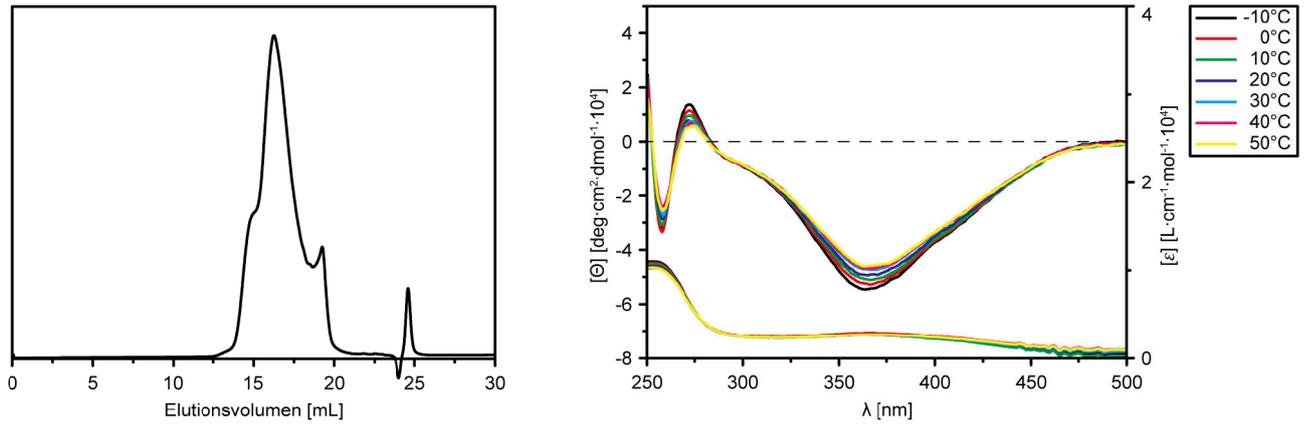


Abbildung 6-15: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-ValDec *poly*-L-29-[105] (PS-497).

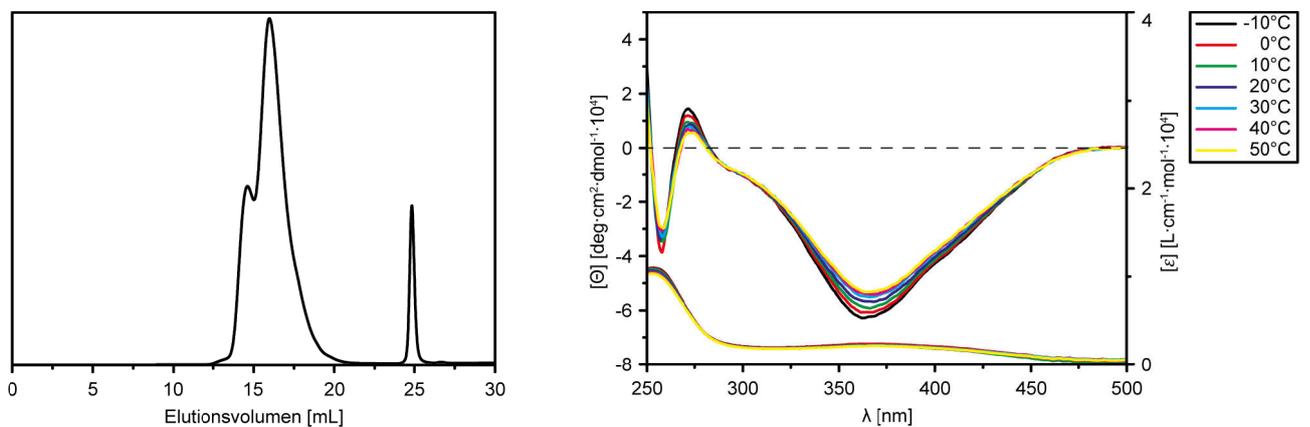
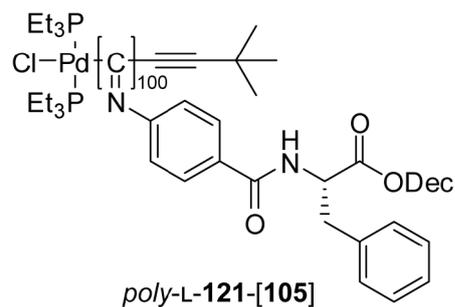


Abbildung 6-16: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-ValDec *poly*-L-29-[105] (PS-526).

6.5.11 Synthese von PPIC-L-PheDec *poly*-L-121-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-phenylalanindecylester L-121 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butinyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 105 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-11: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-PheDec *poly*-L-121-[105].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μ mol]	m [g]	[%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
519	0.50	1.15	5.28	11.50	0.42	83	$3.4 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^5$	5.8
527 ^a	4.00	9.20	42.28	92.00	2.45	61	$2.6 \cdot 10^5$	$5.0 \cdot 10^5$	1.9

^aIn Aceton gefällt

PS-	ORD ($c = 0.1$, CHCl_3)			CD (20°C, CHCl_3)	
	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{579}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\theta]_{364}^{20}$ [$\text{deg} \cdot \text{cm}^2/\text{dmol}$]	$\Delta\epsilon_{364}^{20}$ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
519	-282.0	-305.5	-387.0	-13672	-4.87
527 ^a	-517.5	-559.0	-714.5	-18682	-5.66

^aIn Aceton gefällt

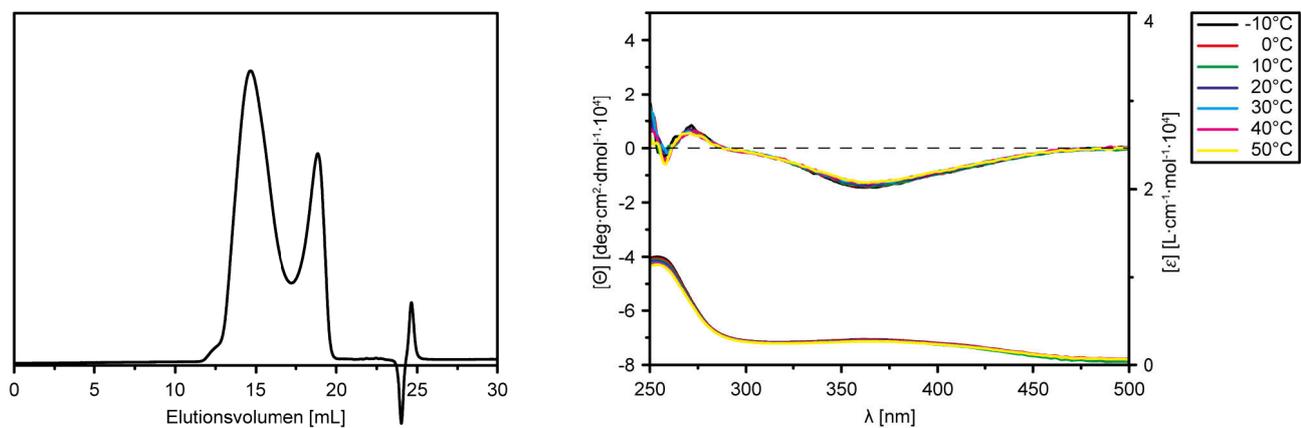


Abbildung 6-17: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-PheDec *poly*-L-121-[105] (PS-519).

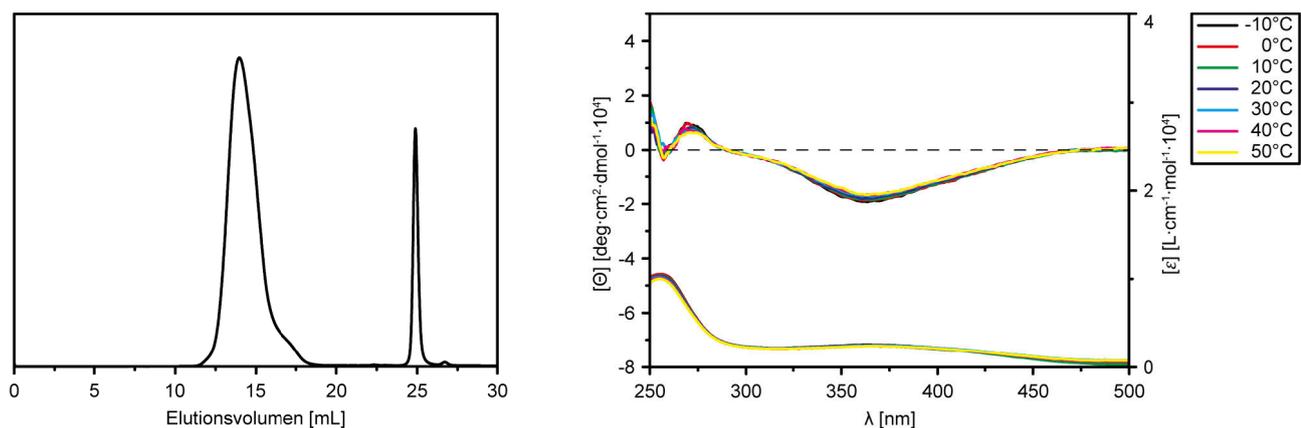
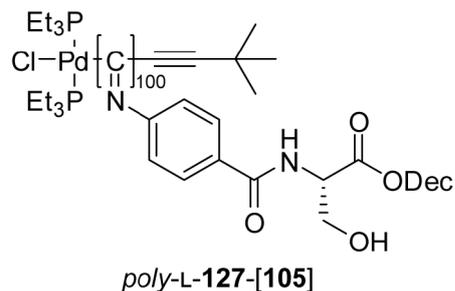


Abbildung 6-18: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-PheDec *poly*-L-121-[105] (PS-527).

6.5.12 Synthese von PPIC-L-SerDec *poly*-L-127-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-serindecylester L-127 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 105 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-12: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-SerDec *poly*-L-127-[105].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
493	0.50	1.34	6.13	13.40	0.40	80	2.7·10 ⁵	3.9·10 ⁵	1.4

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
493	-827.5	-890.9	-1135.9	-30298	-9.19

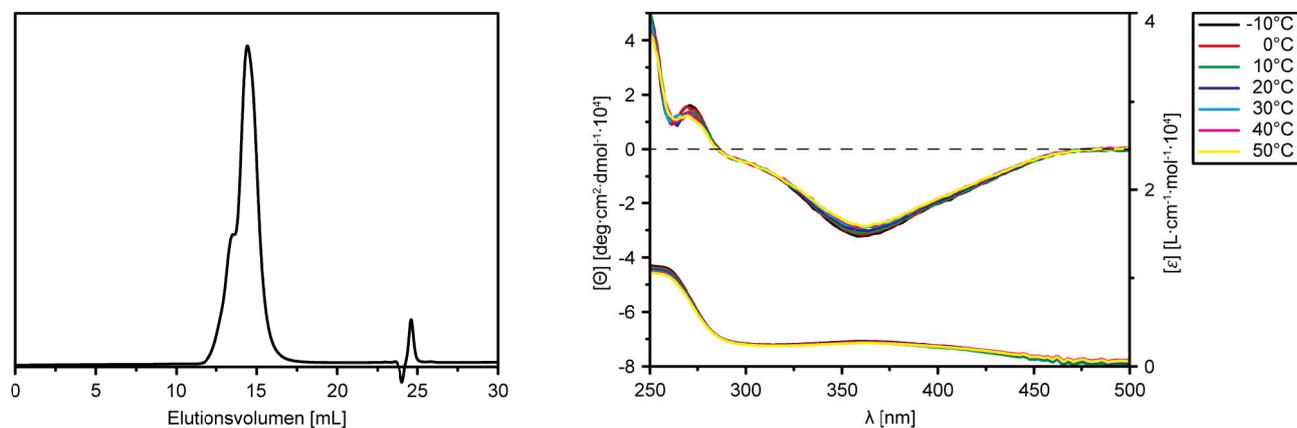
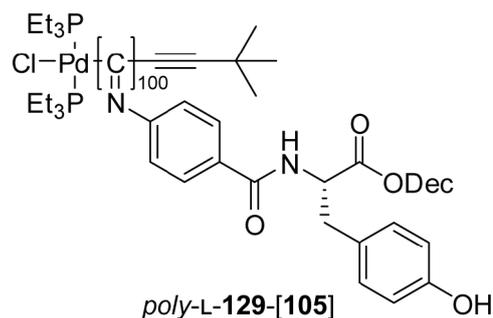


Abbildung 6-19: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-SerDec *poly*-L-127-[105].

6.5.13 Synthese von PPIC-L-TyrDec *poly*-L-129-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-tyrosindecylester **L-129** wird gemäß der **AAV3** mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) **105** als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-13: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-TyrDec *poly*-L-129-[105].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
522	0.50	1.11	5.09	11.10	0.26	52	1.8·10 ⁵	3.3·10 ⁵	1.8
PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)					
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]				
522	-731.5	-788.0	-1001.9	-27433	-8.32				

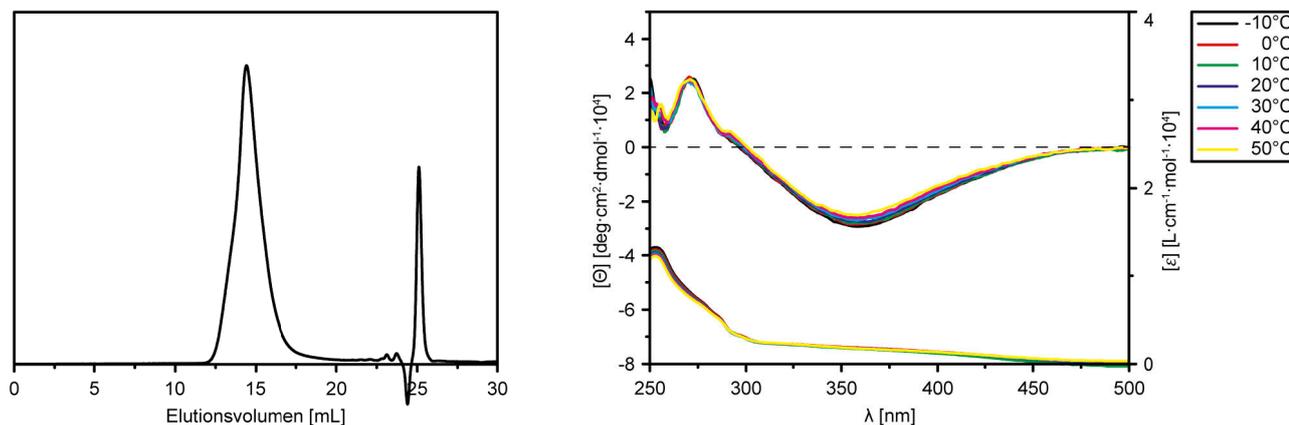
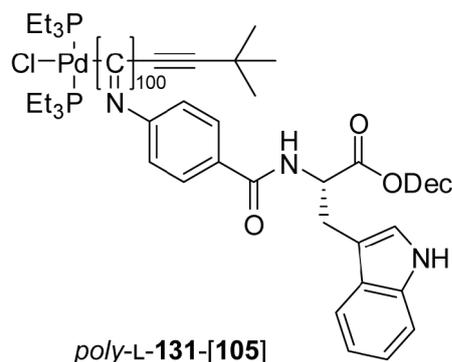


Abbildung 6-20: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-TyrDec *poly*-L-129-[105].

6.5.14 Synthese von PPIC-L-TrpDec *poly*-L-131-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-tryptophandecylester L-131 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 105 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-14: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-TrpDec *poly*-L-131-[105].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
494	0.75	1.58	7.27	20.00	0.62	82	3.8·10 ⁵	7.1·10 ⁵	1.9

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
494	+308.9	+332.5	+442.5	19039	5.77

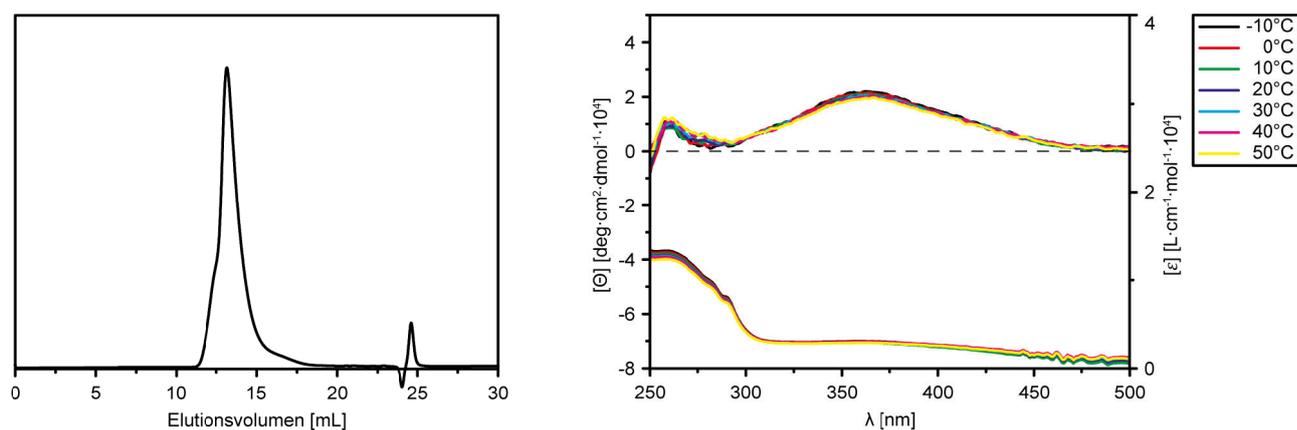
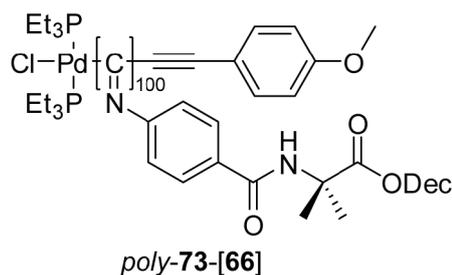


Abbildung 6-21: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-TrpDec *poly*-L-131-[105].

6.5.15 Synthese von PPIC-AibDec *poly-73*-[66]



N-(4-isocyanobenzoyl)-aminoisobuttersäuredecylester **73** wird gemäß der **AAV3** mit *trans*-Chloro(4-methoxyphenylethynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) **66** als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-15: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-AibDec *poly-73*-[66].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
449	0.50	1.34	6.84	13.4	0.45	91	1.0·10 ⁵	1.8·10 ⁵	1.7

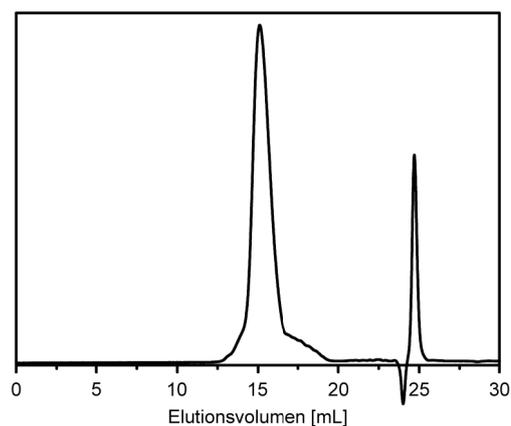
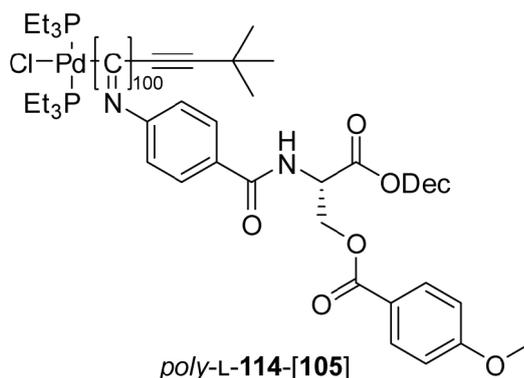


Abbildung 6-22: GPC-Chromatogramm von PPIC-AibDec *poly-73*-[66].

6.5.16 Synthese von PPIC-L-MetSerphenolDec *poly*-L-114-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-*L*-methoxybenzoylserindecylester L-114 wird gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 105 als Initiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-16: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-MetSerphenolDec *poly*-L-114-[105].

PS-	Monomer		Palladiumkomplex		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
496	0.56	1.10	5.08	11.10	0.49	87	9.1·10 ⁴	3.9·10 ⁵	4.3

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
496	-674.5	-720.9	-907.5	19039	5.77

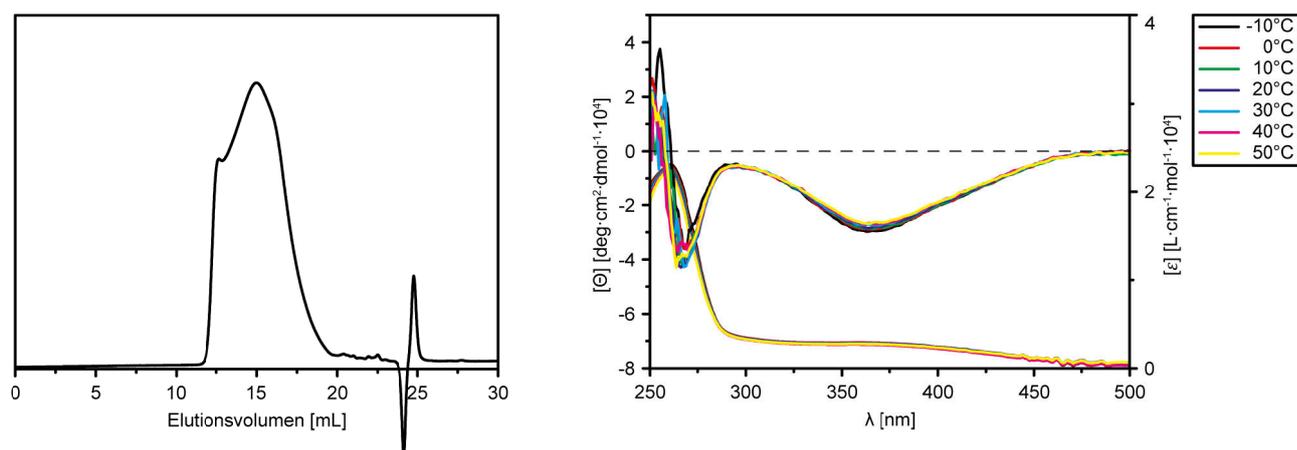
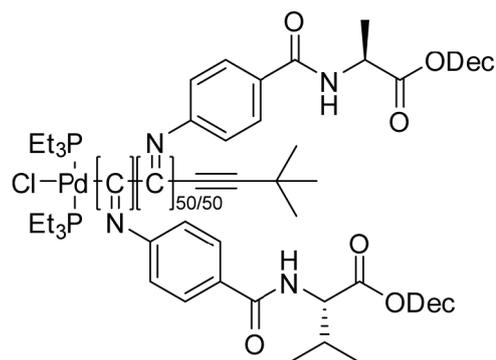


Abbildung 6-23: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-MetSerphenolDec *poly*-L-114-[105].

6.5.17 Synthese von PPIC-L-AlaDec-*stat*-L-ValDec *poly*-L-26-*stat*-L-29-[105]



poly-L-26-*stat*-L-29-[105]

N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 und *N*-(4-isocyanobenzoyl)-L-valindecylester L-29 werden gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butynyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 105 als Initiator polymerisiert, wobei beide Monomere in gleichem Stoffmengenverhältnis vorgelegt werden. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-17: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec-*stat*-L-ValDec *poly*-L-26-*stat*-L-29-[105].

PS-	Monomer L-26		Monomer L-29		Palladiumkomplex		Ausbeute	
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]
495	0.56	1.10	0.56	1.10	5.08	11.10	0.49	87

PS-	GPC			ORD (<i>c</i> = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
495	6.6·10 ⁴	2.1·10 ⁵	3.2	-1482.9	-1598.9	-2049.9	-50137	-15.20

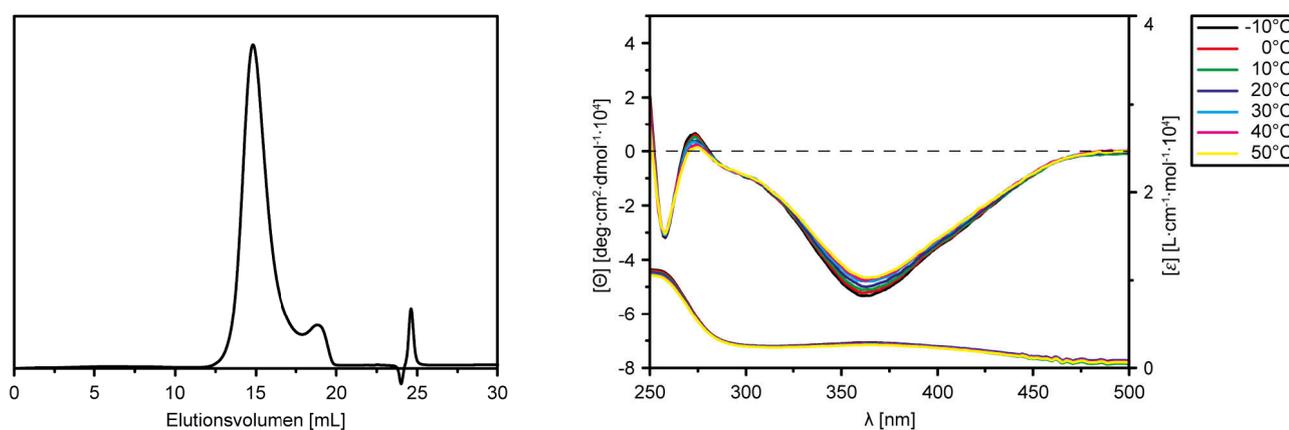
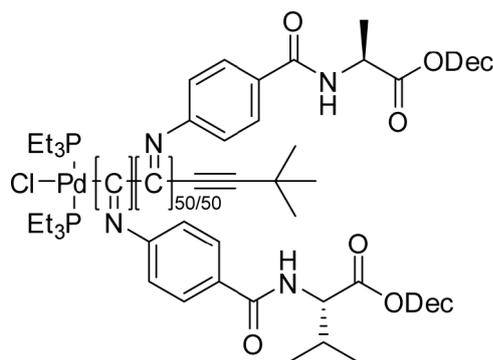


Abbildung 6-24: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec-*co*-L-ValDec *poly*-L-26-*co*-L-29-[105].

6.5.18 Synthese von PPIC-L-AlaDec-*b*-L-ValDec *poly*-L-26-*b*-L-29-[105]



poly-L-26-*b*-L-29-[105]

N-(4-isocyanobenzoyl)-L-alanindecylester L-26 und *N*-(4-isocyanobenzoyl)-L-valindecylester L-29 werden gemäß der AAV3 mit *trans*-Chloro-(3,3-dimethyl-1-butinyl)-bis(triethylphosphino)-palladium(II) 105 als Initiator polymerisiert, wobei zunächst L-26 polymerisiert wird. Nach vollständigem Umsatz wird L-29 als Lösung zugegeben und der zweite Block polymerisiert. Die Monomere liegen in gleichem Stoffmengenverhältnis vor. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-18: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec-*b*-L-ValDec *poly*-L-26-*b*-L-29-[105].

PS-	Monomer L-26		Monomer L-29		Palladiumkomplex		Ausbeute	
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mmol]	m [mg]	n [μmol]	m [g]	[%]
488	0.56	1.10	0.56	1.10	5.08	11.10	0.49	87

PS-	GPC			ORD (<i>c</i> = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
488	2.6·10 ⁵	6.5·10 ⁵	2.5	-1589.9	-1714.9	-2200.9	-52361	-15.88

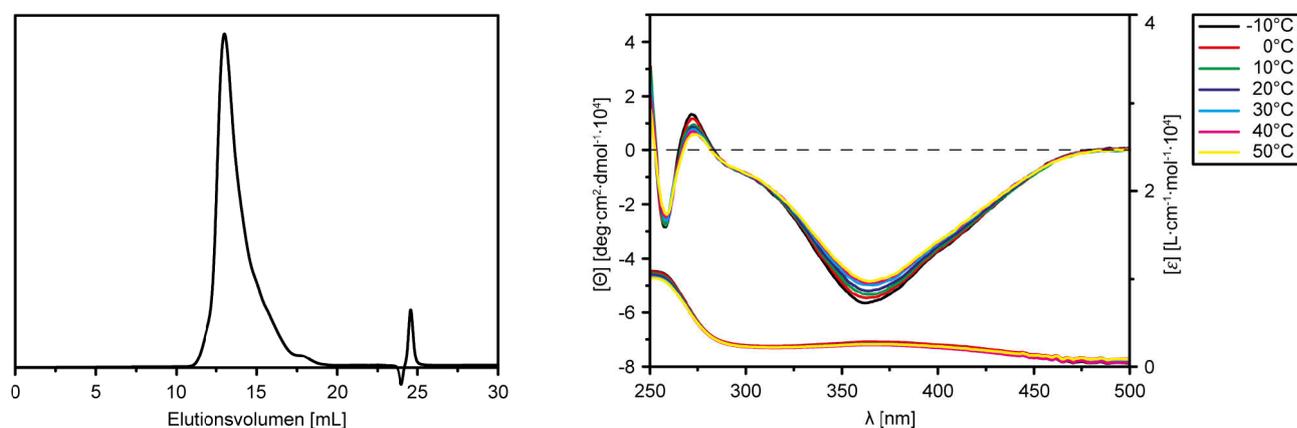
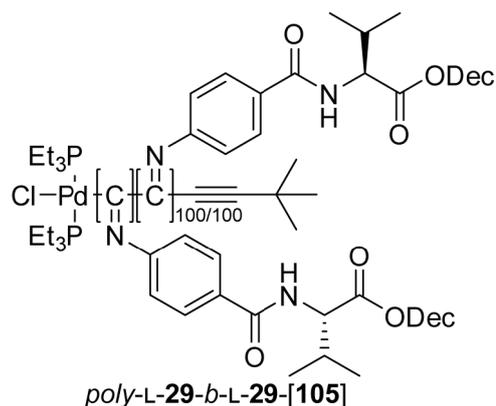


Abbildung 6-25: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec-*b*-L-ValDec *poly*-L-26-*b*-L-29-[105].

6.5.19 Synthese von PPIC-L-ValDec-*b*-L-ValDec *poly*-L-29-*b*-L-29-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-L-valindecylester L-29 wird gemäß der AAV3 mit PPIC-L-ValDec *poly*-L-29-[105] als Makroinitiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-19: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-ValDec-*b*-L-ValDec *poly*-L-29-*b*-L-29-[105].

PS-	Monomer		Makroinitiator		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
531	1.00	2.56	1.00	2.56	1.97	99	1.5·10 ⁵	3.1·10 ⁵	2.0

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
531	-1842.5	-1957.5	-2530.9	-68776	-20.85

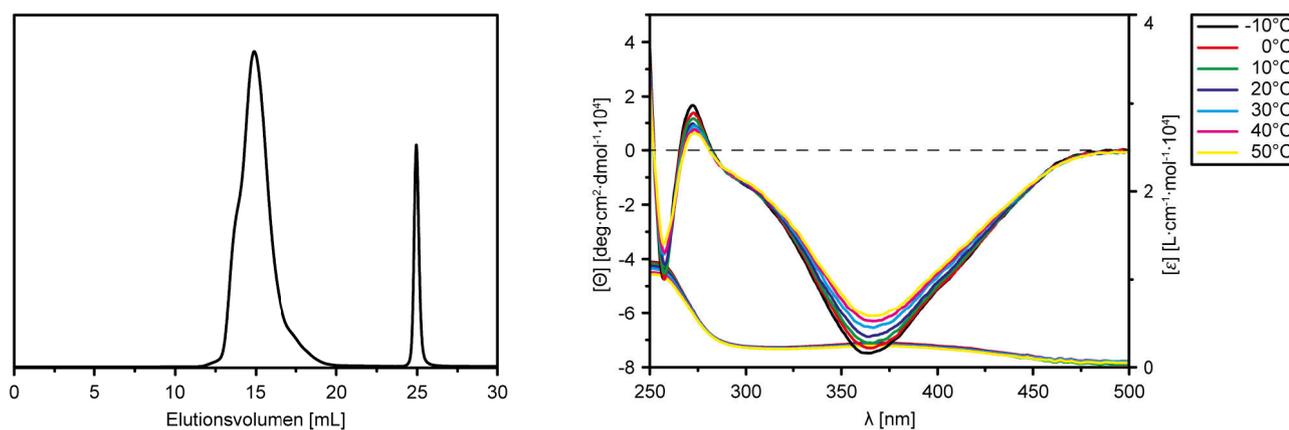
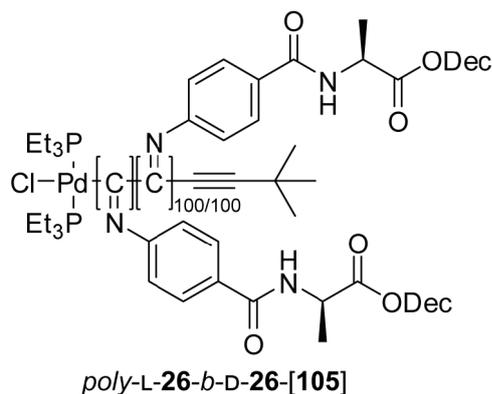


Abbildung 6-26: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-ValDec-*b*-L-ValDec *poly*-L-29-*b*-L-29-[105].

6.5.20 Synthese von PPIC-L-AlaDec-*b*-D-AlaDec *poly*-L-26-*b*-D-26-[105]



N-(4-isocyanobenzoyl)-D-alanindecylester D-26 wird gemäß der AAV3 mit PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105] als Makroinitiator polymerisiert. Nach dem Gefriertrocknen wird ein gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 6-20: Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec-*b*-D-AlaDec *poly*-L-26-*b*-D-26-[105].

PS-	Monomer		Makroinitiator		Ausbeute		GPC		
	m [g]	n [mmol]	m [g]	n [mol]	m [g]	[%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
525	0.28	0.77	0.28	0.77	0.53	96	6.3·10 ⁵	8.7·10 ⁵	1.4

PS-	ORD (c = 0.1, CHCl ₃)			CD (20°C, CHCl ₃)	
	[α] ₅₈₉ ²⁰	[α] ₅₇₉ ²⁰	[α] ₅₄₆ ²⁰	[θ] ₃₆₄ ²⁰ [deg·cm ² /dmol]	Δε ₃₆₄ ²⁰ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹]
525	-824.9	-892.5	-1141.5	-27608	8.37

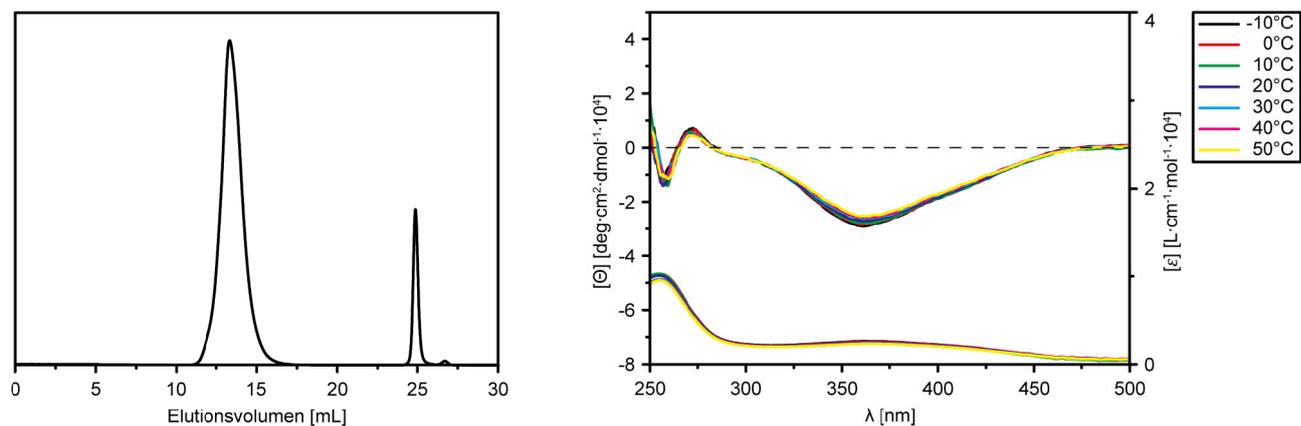


Abbildung 6-27: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec-*b*-D-AlaDec *poly*-L-26-*b*-D-26-[105].

6.6 Anisotrope NMR-Messungen

6.6.1 Probenpräparation

Zur Präparation der flüssigkristallinen Phasen wird das Polymer auf einem Wägebapier verdichtet und in ein NMR-Röhrchen gegeben. Üblicherweise werden 50 bis 100 mg eingewogen. Anschließend werden 10 bis 20 mg des gewünschten Analyten eingewogen, in frisch über CaH₂ destilliertem CDCl₃ gelöst und in das NMR-Röhrchen überführt. Es wird mit CDCl₃ aufgefüllt, bis eine Massenkonzentration des Polymers von 12% (w/w) erreicht ist. Zum späteren Locken wird eine DMSO-d₆-Kapillare zugefügt und das Röhrchen mit einem Gummistopfen verschlossen. Durch stetiges Wenden der Probe wird das Gemisch homogenisiert und nach vollständigem Lösen für 10 min bei 1500 rpm zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren wird der Gummistopfen entfernt, die Probe nochmals gegengewogen, um die genaue Probenkonzentration zu ermitteln, da signifikante Mengen des Lösungsmittels durch den Stopfen absorbiert werden. Das Röhrchen wird mit demselben Stopfen wieder verschlossen. Durch Polfilter wird optisch ermittelt, ob die Phase anisotrop ist. Ist dies positiv, wird die Probe ins Magnetfeld des NMR-Spektrometers gegeben und zur Ermittlung der Homogenität der Probe neben einem ²H-Spektrum ein ²H-Image aufgenommen. Sollte eine Inhomogenität vorliegen wird die Probe nochmals zentrifugiert. Danach wird ein CLIP-HSQC-Spektrum gemessen.

6.6.2 Probenzusammensetzungen der flüssigkristallinen Phasen

Tabelle 6-21: Probenzusammensetzungen der flüssigkristallinen Phasen aus PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105]_{anisotrop}, PPIC-D-AlaDec *poly*-D-26-[105]_{anisotrop}, PPIC-LValDec *poly*-L-29-[105] und PPIC-L-AlaDec-b-D-AlaDec *poly*-L-26-b-D-26-[105].

#	<i>poly</i>	PS-	c [% (w/w)]	m _{Polymer} [mg]	m _{CDCl3} [mg]	Analyt	m _{Analyt} [mg]	Exp-Nr.	Probenname	Δν _Q [Hz]
1	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.5	55.8	391.3	(-)-IPC	11.1	1-4	S3.041122.1-4	434
2	L-26-[105] _{anisotrop}	521	13.8	56.8	354.4	(+)-IPC	10.6	5-8	S3.041122.5-8	473
3	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.7	60.5	415.0	(-)-Pinen	13.7	9-12	S3.101122.1-4	455
4	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.5	60.8	423.8	(+)-Pinen	12.6	13-16	S3.101122.5-8	452
5	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.6	63.4	440.1	(-)-Campher	14.4	17-20	S4.111122.1-4	440
6	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.5	59.7	418.0	(+)-Campher	12.3	21-24	S4.111122.5-8	440
7	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.6	57.6	399.6	(-)-Carvon	13.8	25-28	S4.111122.9-12	446
8	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.4	62.1	437.8	(+)-Carvon	12.9	29-32	S4.111122.13-16	437
9	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.6	67.8	471.1	(-)-Menthol	12.2	33-36	S4.141122.1-4	432
10	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.3	65.7	468.0	(+)-Menthol	10.1	37-40	S4.141122.5-8	425
11	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.4	54.7	386.1	(-)-Nicotin	15.6	41-46	S5.141122.1-6	435
12	L-26-[105] _{anisotrop}	521	13.1	60.2	398.0	(-)-Strychnin	11.7	47-50	S5.151122.1-4	497
13	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.7	53.3	367.7	(-)-Sparteine	18.9	55-58	S7.251122.1-4	452
14	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.8	61.9	421.6	(+)-Sparteine	14.6	59-62	S8.251122.1-4	458
15	L-26-[105] _{anisotrop}	521	12.9	57.4	387.0	(-)-Perillaaldehyd	12.8	67-70	S8.281122.5-8	460
16	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.5	59.4	415.3	(-)-IPC	12.0	1-4	S5.161122.1-4	373
17	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.5	57.2	402.0	(+)-IPC	13.9	5-8	S5.211122.1-4	365

18	D-26-[105] _{anisotrop}	528	13.1	59.8	396.0	(-)-Pinen	12.7	36-39	S6.231122.1-4	409
19	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.7	62.2	426.8	(+)-Pinen	13.2	40-43	S6.231122.5-8	389
20	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.6	63.8	443.8	(-)-Campher	15.4	52-55	S7.241122.1-4	387
21	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.0	57.8	422.7	(+)-Campher	16.1	56-59	S7.241122.5-8	370
22	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.9	63.8	432.0	(-)-Carvon	13.6	9-12	S5.211122.5-8	403
23	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.5	55.2	387.7	(+)-Carvon	14.8	13-16	S5.211122.9-12	392
24	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.4	59.4	418.2	(-)-Menthol	14.3	44-47	S7.231122.1-4	375
25	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.7	58.2	401.2	(+)-Menthol	11	48-51	S7.231122.5-8	386
26	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.7	60.0	413.0	(-)-Nicotin	13.2	32-35	S6.221122.9-12	390
27	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.5	56.4	393.4	(-)-Strychnin	14.2	24-27	S6.221122.1-4	456
28	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.7	57.4	393.8	(-)-Sparteïn	11.4	60-61	S7.241122.9-12	400
29	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.5	56.1	392.6	(+)-Sparteïn	12.8	64-67	S7.241122.13-16	392
30	D-26-[105] _{anisotrop}	528	12.6	60.8	421.2	(-)-Perillaaldehyd	13.8	72-75	S8.281122.1-4	395
31	L-29-[105]	531	12.2	61.9	444.0	(-)-IPC	14.8	9-12	S9.011222.1-4	100
32	L-29-[105]	531	12.4	57.5	407.5	(+)-IPC	17.0	13-16	S9.011222.5-8	100
33	L-29-[105]	531	12.3	53.1	379.0	(-)-Pinen	14.9	1-4	S8.011222.1-4	101
34	L-29-[105]	531	12.4	60	424.0	(+)-Pinen	15.1	5-8	S8.011222.5-8	103
35	L-29-[105]	531	12.3	71.5	507.8	(-)-Campher	13.3	25-28	S9.051222.1-4	103
36	L-29-[105]	531	12.4	75.9	538.6	(+)-Campher	15.7	29-32	S9.011222.5-8	103
37	L-29-[105]	531	12.3	63.5	453.4	(-)-Carvon	15.7	17-20	S9.021222.1-4	98
38	L-29-[105]	531	12.4	66.6	471.8	(+)-Carvon	12.7	21-24	S9.021222.5-8	100
39	L-29-[105]	531	12.9	66.0	446.2	(-)-Menthol	14.3	45-48	S10.061222.9-12	100
40	L-29-[105]	531	12.4	61.1	432.0	(+)-Menthol	15.5	41-44	S10.061222.5-8	98
41	L-29-[105]	531	12.3	58.0	414.4	(-)-Sparteïn	10.9	37-40	S10.061222.1-4	105
42	L-29-[105]	531	12.5	61.2	428.1	(+)-Sparteïn	12.3	33-36	S9.061222.1-4	108
43	L-26-b-D-26-[105]	525	13.0	63.4	425.0	(-)-IPC	14.3	1-4	S3.071122.1-4	371
44	L-26-b-D-26-[105]	525	12.0	61.9	451.9	(+)-IPC	12.6	5-8	S3.081122.1-4	333

6.6.3 Extrahierte RDCs

Die experimentellen und durch *ConArch*⁺ gegengerechneten RDCs [Hz] der Proben aus Tabelle 6-21 sind in den folgenden Tabellen dargestellt. Dabei kann die Probennummer der jeweiligen Phase zugeordnet werden.

Tabelle 6-22: Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von IPC. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.

Kernpaar	Probe #1		Probe #2		Probe #16		Probe #17		Probe #31		Probe #32		Probe #43		Probe #44	
	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}
C1-H1	8.48	7.41	-	-	-5.50	-5.98	8.61	7.25	2.76	2.58	-6.19	-6.35	5.03	3.90	-0.52	-1.59
C2-H2	17.59	16.75	-	-	-	-	15.22	14.49	5.38	5.28	3.66	3.79	14.09	13.53	12.94	12.04
C3-H3	3.75	3.20	22.90	23.21	20.69	20.48	2.59	1.62	-7.07	-7.27	-1.39	-1.66	6.20	5.34	11.75	11.23
C4-H4s	30.22	30.28	9.07	8.69	9.36	9.09	26.56	26.59	0.38	0.56	-5.75	-5.64	21.22	21.19	11.92	12.25
C4-H4a	-17.33	-18.07	15.32	14.96	12.47	12.29	-15.27	-15.94	2.36	2.58	4.80	5.13	-8.48	-9.00	4.27	4.02
C5-H5	-11.79	-13.03	-11.39	-11.58	-9.26	-9.83	-8.20	-9.74	-	-	-	-	-10.19	-11.46	-7.89	-8.79
C7-H7s	2.73	1.64	-7.07	-7.57	-6.73	-7.27	0.91	-0.25	-5.30	-5.34	-0.84	-0.80	0.78	-0.18	-5.07	-5.88
C7-H7a	0.94	0.62	1.59	1.44	1.35	0.72	0.76	0.03	9.63	9.45	9.64	9.26	2.54	1.86	2.89	2.55
C8-H8A H8B H8C	0.23	0.08	5.88	5.35	5.28	4.98	0.59	0.45	-0.64	-0.99	-1.00	-1.44	0.78	0.66	3.08	2.98
C9-H9A H9B H9C	-1.62	-2.00	-7.17	-7.10	-6.42	-6.32	-0.80	-1.43	2.06	1.77	0.67	0.47	-1.62	-2.34	-3.67	-3.80
C10-H10A H10B H10C	9.65	8.94	-3.15	-2.85	-2.69	-2.34	8.35	7.60	2.37	2.55	0.13	0.35	6.20	5.76	0.99	0.97

Tabelle 6-23: Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Pinen. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.

Kernpaar	Probe #3		Probe #4		Probe #18		Probe #19		Probe #33		Probe #34	
	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}	¹ D _{CH, exp}	¹ D _{CH, calc}
C9-H9A H9B H9C	-1.55	-1.73	-1.25	-1.32	-1.37	-1.40	-1.58	-1.57	-0.45	-0.65	-0.50	-0.52
C10-H10A H10B H10C	1.20	1.05	1.60	1.33	1.80	1.35	1.26	0.88	0.21	0.07	0.34	0.09
C8-H8A H8B H8C	0.65	0.72	-0.21	-0.21	-0.12	-0.12	0.70	0.66	0.10	0.13	-0.19	-0.17
C4-H4S	2.58	2.75	2.93	2.89	2.97	3.08	2.53	2.59	0.23	0.20	1.68	1.43
C4-H4A	1.97	2.13	-0.64	-0.67	-0.63	-0.52	1.50	1.55	1.10	1.07	-1.13	-1.36
C7-H7S	-0.50	-0.41	2.75	2.50	2.33	2.34	-0.30	-0.23	-1.02	-1.29	0.13	-0.14
C7-H7A	1.15	1.26	0.95	0.83	0.72	0.73	0.83	0.86	3.78	3.68	3.32	3.16
C5-H5	-3.75	-3.58	-3.90	-4.06	-4.15	-4.19	-2.91	-2.96	0.25	0.16	0.56	0.22
C1-H1	-2.80	-2.70	-2.30	-2.36	-2.28	-2.27	-2.54	-2.53	-5.22	-5.25	-4.93	-5.04
C3-H3	-2.10	-1.96	1.15	1.34	0.94	1.05	-1.71	-1.71	-1.11	-0.87	0.28	0.30

Tabelle 6-24: Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Campher. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.

Kernpaar	Probe #5		Probe #6		Probe #20		Probe #21		Probe #35		Probe #36	
	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$										
C4-H4C	3.02	2.99	2.20	2.21	1.97	1.82	2.73	2.63	9.47	9.37	9.02	8.96
C4-H4T	2.67	2.69	-1.30	-1.34	-1.27	-1.30	2.45	2.45	-1.80	-1.85	-1.74	-1.92
C5-H5	-3.65	-3.65	-2.23	-2.20	-1.33	-1.41	-3.49	-3.52	-0.98	-1.01	-0.63	-0.67
C6-H6C	-1.74	-1.78	2.90	2.91	3.06	2.91	-1.34	-1.45	-3.35	-3.44	-3.37	-3.40
C6-H6T	1.98	1.93	-0.55	-0.49	-0.36	-0.48	1.85	1.75	-2.02	-2.04	-2.11	-1.99
C8-H8A H8B H8C	0.84	0.72	-1.00	-1.08	-0.75	-0.91	0.82	0.60	1.22	1.08	0.92	0.98
C9-H9A H9B H9C	-1.58	-1.66	-0.25	-0.38	-0.32	-0.46	-1.28	-1.47	-2.32	-2.49	-2.17	-2.27
C10-H10A H10B H10C	0.60	0.61	1.74	1.65	1.63	1.79	0.45	0.52	1.81	1.84	1.76	1.75

Tabelle 6-25: Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Carvon. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.

Kernpaar	Probe #7		Probe #8		Probe #22		Probe #23		Probe #37		Probe #38	
	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$										
C3-H3	-0.90	-0.90	-0.10	-0.09	-0.80	-0.79	-1.60	-1.60	-8.71	-8.71	-8.52	-8.52
C4-H4B	1.90	1.90	2.90	2.92	3.30	3.31	2.30	2.30	3.03	3.03	4.82	4.82
C4-H4A	-4.20	-4.20	1.10	1.11	1.60	1.61	-3.30	-3.30	0.52	0.52	-1.98	-1.98
C8-H8A H8B H8C	0.80	1.15	0.10	-0.24	0.10	-0.10	0.70	1.05	-0.58	-0.69	-0.89	-1.02
C9-H9C	-3.50	-3.38	1.40	1.29	0.90	0.84	-3.20	-3.08	2.29	2.25	3.50	3.45
C9-H9T	3.00	3.02	-1.20	-1.19	-1.20	-1.18	2.50	2.50	-2.81	-2.81	-2.94	-2.95
C10-H10A H10B H10C	-0.80	-0.76	0.50	0.49	0.40	0.43	-0.60	-0.63	0.97	0.96	0.81	0.81

Tabelle 6-26: Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Menthol. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.

Kernpaar	Probe #9		Probe #10		Probe #24		Probe #25		Probe #39		Probe #40	
	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$										
C1-H1	-4.20	-3.72	-10.50	-11.16	-9.20	-9.90	-5.10	-4.74	-1.70	-2.14	-2.30	-2.32
C2-H2A	-2.10	-2.43	-11.70	-11.24	-10.50	-10.00	-3.60	-3.82	-1.90	-1.56	-1.80	-1.88
C2-H2E	2.50	2.49	11.50	11.46	9.90	9.87	2.90	2.92	-5.90	-5.93	-8.00	-8.07
C3-H3	-4.60	-4.84	-11.70	-11.38	-10.50	-10.15	-5.10	-5.26	-3.70	-3.47	-2.30	-2.35
C7-H7A H7B H7C	-	-	-0.80	-1.14	-0.80	-1.17	-	-	-0.60	-1.04	-3.20	-2.89
C8-H8	-9.80	-9.79	-2.80	-2.68	-3.00	-2.87	-10.10	-10.10	2.00	2.15	-1.00	-1.08
C10-H10A H10B H10C	-0.60	-0.65	-2.50	-2.99	-2.20	-2.67	-0.80	-0.71	1.70	1.18	2.30	2.29
C9-H9A H9B H9C	0.60	0.28	3.30	3.43	2.90	3.10	0.60	0.49	1.00	1.05	0.30	0.07

Tabelle 6-27: Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Spartein. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.

Kernpaar	Probe #13		Probe #14		Probe #28		Probe #29		Probe #41		Probe #42	
	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$										
C6-H6	-1.56	-1.21	-3.73	-3.73	-3.29	-3.08	-1.73	-1.31	-2.44	-1.74	-3.58	-2.85
C11-H11	11.46	11.41	4.90	4.98	5.52	5.49	9.99	10.67	10.59	10.34	9.55	9.43
C10-H10E	0.34	0.58	2.94	3.05	2.57	2.57	-0.10	0.13	-1.71	-1.71	-1.16	-1.41
C10-H10A	-1.32	-1.17	-3.61	-3.34	-3.22	-2.71	-1.88	-1.30	-2.59	-2.42	-3.29	-3.04
C2-H2E	-1.50	-1.70	2.45	2.35	1.82	1.71	-1.65	-2.02	-3.98	-3.80	-3.35	-3.34
C2-H2A	-0.78	-1.53	-3.52	-3.78	-2.47	-3.14	-0.53	-1.55	-1.48	-2.12	-2.44	-2.84
C15-H15E	-0.94	-0.74	4.91	4.72	4.09	3.99	-0.97	-1.33	-6.81	-6.61	-4.08	-4.07
C15-H15A	11.25	11.05	4.97	4.66	5.44	5.18	11.12	10.31	10.26	9.97	9.37	8.93
C17-H17E	11.15	10.71	4.51	4.30	4.98	4.82	10.48	10.04	9.75	10.05	8.67	8.91
C17-H17A	1.58	1.50	4.84	5.09	4.27	4.58	0.61	0.93	-4.28	-3.93	-1.84	-1.26
C9-H9	-3.86	-4.44	0.66	0.49	0.30	-0.08	-4.68	-4.80	-7.37	-7.80	-7.18	-7.61
C12-H12A	10.58	11.34	4.30	4.78	4.76	5.31	9.95	10.53	9.63	10.00	8.43	8.87
C12-H12E	0.07	0.14	4.86	4.83	4.27	4.20	-0.52	-0.46	-5.46	-5.67	-2.78	-3.05
C7-H7	-1.34	-1.24	2.58	2.81	1.93	2.15	-2.32	-1.61	-3.23	-3.67	-2.56	-3.05
C5-H5A	-0.82	-1.35	-3.21	-3.67	-2.07	-3.01	-0.73	-1.43	-1.01	-2.34	-1.35	-3.07
C5-H5E	1.03	0.08	3.51	3.00	3.11	2.46	0.58	-0.36	-1.86	-2.26	-1.89	-1.86
C8-H8E	8.14	7.52	2.03	1.75	2.72	2.21	8.34	8.05	12.68	12.15	13.13	12.51
C8-H8A	-2.40	-2.23	-4.80	-4.60	-4.40	-3.94	-2.55	-2.09	-2.51	-1.81	-3.37	-2.70

Tabelle 6-28: Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Nicotin (links) und Perillaaldehyd (rechts). Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.

Kernpaar	Probe #11		Probe #26		Kernpaar	Probe #15		Probe #30	
	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$		$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$
C2-H2	-12.20	-11.90	-13.10	-12.73	C9-H9A H9B H9C	0.07	-0.58	-0.36	0.81
C4-H4	12.90	12.92	12.20	12.26	C4-H4B	-	-	-6.60	-6.61
C5-H5	-13.80	-13.76	-14.60	-14.58	C4-H4A	-3.23	-2.98	-0.65	-0.80
C6-H6	-1.50	-1.22	-1.00	-0.71	C6-H6A	-0.76	-1.01	-6.82	-7.46
C7-H7	-2.90	-2.93	-3.00	-3.11	C6-H6B	-6.15	-5.39	-8.00	-6.92
C9-H9A	8.10	8.34	7.60	7.85	C5-H5	-7.16	-8.18	-5.40	-6.43
C9-H9B	-5.90	-5.95	-5.40	-5.40	C10-H10T	12.01	11.84	15.05	15.13
C12-H12A H12B H12C	-0.10	-1.37	-0.20	-1.59	C10-H10C	1.40	1.13	-3.56	-3.20
					C3-H3	-0.40	-0.25	-5.68	-5.72
					C1-H1	-3.61	-3.86	-8.50	-7.81

Tabelle 6-29: Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Strychnin. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.

Kernpaar	Probe #12		Probe #27		Kernpaar	Probe #12		Probe #27	
	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$		$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$	$^1D_{CH, exp}$	$^1D_{CH, calc}$
C22-H22	-0.77	-0.36	2.01	0.93	C20-H20b	-4.53	-4.86	-4.33	-4.93
C2-H2	-11.12	-11.33	-19.06	-18.85	C18-H18a	13.39	11.96	-	-
C1-H1	35.38	34.96	31.39	31.34	C18-H18b	-2.09	-1.49	-	-
C4-H4	36.00	35.50	32.14	31.76	C13-H13	-8.70	-6.65	-8.50	-7.63
C12-H12	-13.29	-12.39	-3.53	-2.83	C11-H11a	19.22	20.33	23.18	23.83
C23-H23a	-14.52	-15.46	-	-	C11-H11b	-5.94	-8.18	-9.58	-10.46
C23-H23b	-12.56	-10.80	-	-	C14-H14	-15.50	-16.91	-7.27	-7.13
C16-H16	-4.36	-3.52	-12.04	-11.57	C15-H15a	19.86	20.19	17.14	17.22
C20-H20a	9.82	10.54	4.02	5.44	C15-H15b	-	-	-3.58	-1.37

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Bleck-Neuhaus, *Elementare Teilchen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**.
- [2] J. P. Gardner, J. C. Mather, M. Clampin, R. Doyon, M. A. Greenhouse, H. B. Hammel, J. B. Hutchings, P. Jakobsen, S. J. Lilly, K. S. Long, J. I. Lunine, M. J. McCaughrean, M. Mountain, J. Nella, G. H. Rieke, M. J. Rieke, H.-W. Rix, E. P. Smith, G. Sonneborn, M. Stiavelli, H. S. Stockman, R. A. Windhorst, G. S. Wright, *Space Sci. Rev.* **2006**, *123*, 485-606.
- [3] W. Lieke, *Liebigs Ann. Chem.* **1859**, *112*, 316-321.
- [4] O. Doebner, G. Weiss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 1836-1842.
- [5] S. Karplus, M. Karplus, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1972**, *69*, 3204-3206.
- [6] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11-15.
- [7] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871.
- [8] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **1953**, *89*, 689-700.
- [9] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 411-415.
- [10] R. Kaiser, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2435-2442.
- [11] A. Saupe, *Z. Naturforsch. A* **1964**, *19*, 161-171.
- [12] G. Kummerlöwe, B. Luy, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2009**, *28*, 483-493.
- [13] C. M. Thiele, V. Schmidts, B. Böttcher, I. Louzao, R. Berger, A. Maliniak, B. Stevansson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6708-6712.
- [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] B. Böttcher, C. M. Thiele, in *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd, **2012**, pp. 169-180.
- [16] G. Kummerlöwe, B. Luy, in *Annu. Rep. NMR Spectrosc., Vol. 68* (Ed.: G. A. Webb), **2009**, pp. 193-230.
- [17] A. Meddour, I. Canet, A. Loewenstein, J. M. Pechine, J. Courtieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9652-9656.
- [18] P. Lesot, Y. Gounelle, D. Merlet, A. Loewenstein, J. Courtieu, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14871-14875.
- [19] A. Marx, C. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 254-260.
- [20] S. Jeziorowski, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15631-15637.
- [21] M. Hirschmann, M. Schwab, C. M. Thiele, *Macromol.* **2019**, *52*, 6025-6034.
- [22] M. Schwab, D. Herold, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14576-14584.
- [23] M. Hirschmann, O. Soltwedel, P. Ritzert, R. von Klitzing, C. M. Thiele, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3615-3623.

-
- [24] C. Aroulanda, M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Enantiomer* **2001**, *6*, 281-287.
- [25] M. Sarfati, C. Aroulanda, J. Courtieu, P. Lesot, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 737-744.
- [26] M. Dama, S. Berger, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 241-243.
- [27] M. Reller, S. Wesp, M. R. M. Koos, M. Reggelin, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13351-13359.
- [28] S. Wesp, K. Wolf, S. Immel, M. Reggelin, *ChemPlusChem* **2022**, *87*, e202100507.
- [29] E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 33-47.
- [30] X. Yan, S. Zhang, P. Zhang, X. Wu, A. Liu, G. Guo, Y. Dong, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8947-8952.
- [31] R. J. M. Nolte, A. J. M. Van Beijnen, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5932-5933.
- [32] T. Kajitani, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 708-709.
- [33] T. Kajitani, K. Okoshi, E. Yashima, *Macromol.* **2008**, *41*, 1601-1611.
- [34] Z. Q. Wu, K. Nagai, M. Banno, K. Okoshi, K. Onitsuka, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6708-6718.
- [35] M. Banno, Z.-Q. Wu, K. Nagai, S.-i. Sakurai, K. Okoshi, E. Yashima, *Macromol.* **2010**, *43*, 6553-6561.
- [36] Y. X. Xue, Y. Y. Zhu, L. M. Gao, X. Y. He, N. Liu, W. Y. Zhang, J. Yin, Y. Ding, H. Zhou, Z. Q. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4706-4713.
- [37] 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.
- [38] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2229-2246.
- [39] G. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *69*, 185-189.
- [40] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093-2094.
- [41] C. R. Hoeck, *Solving a 3D Structural Puzzle*, Springer International Publishing AG, **2018**.
- [42] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2783-2792.
- [43] D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [44] R. A. Bell, J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1114-1122.
- [45] E. R. P. Zuiderweg, K. Hallenga, E. T. Olejniczak, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1986**, *70*, 336-343.
- [46] 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.
- [47] G. Kummerlöwe, S. L. Grage, C. M. Thiele, I. Kuprov, A. S. Ulrich, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2011**, *209*, 19-30.

- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] F. Greffrath, *Diplomarbeit*, Ruhr-Universität Bochum **2007**.
- [51] P. Lesot, J. Courtieu, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2009**, *55*, 128-159.
- [52] M. Sarfati, P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu, *Chem. Commun.* **2000**, 2069-2081.
- [53] P. Lesot, R. R. Gil, P. Berdagué, A. Navarro-Vázquez, *J. Nat. Prod.* **2020**, *83*, 3141-3148.
- [54] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 3 ed., Elsevier, **2016**.
- [55] Y. Liu, R. D. Cohen, K. R. Gustafson, G. E. Martin, R. T. Williamson, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4254-4257.
- [56] F. Hallwass, R. R. Teles, E. Hellemann, C. Griesinger, R. R. Gil, A. Navarro-Vázquez, *Magn. Reson. Chem.* **2018**, *56*, 321-328.
- [57] X.-L. Li, L.-P. Chi, A. Navarro-Vázquez, S. Hwang, P. Schmieder, X.-M. Li, X. Li, S.-Q. Yang, X. Lei, B.-G. Wang, H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2301-2309.
- [58] 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.
- [59] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2008**, *192*, 314-322.
- [60] C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5673-5685.
- [61] J. Yan, A. D. Kline, H. Mo, M. J. Shapiro, E. R. Zartler, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1786-1795.
- [62] A. Saupe, G. Englert, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11*, 462-464.
- [63] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, *Concepts Magn. Reson., Part A* **2004**, *21A*, 10-21.
- [64] A. Schneider, G. Hommel, M. Blettner, *Dtsch Arztebl International* **2010**, *107*, 776-782.
- [65] G. Cornilescu, J. L. Marquardt, M. Ottiger, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6836-6837.
- [66] J. R. Tolman, H. M. Al-Hashimi, L. E. Kay, J. H. Prestegard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1416-1424.
- [67] 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.
- [68] V. Schmidts, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **2013**.
- [69] M. Zweckstetter, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3791-3792.
- [70] A. Navarro-Vázquez, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S73-S79.
- [71] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13918-13930.

-
- [72] J. Meiler, J. J. Prompers, W. Peti, C. Griesinger, R. Brüschweiler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6098-6107.
- [73] F. A. Roth, V. Schmidts, C. M. Thiele, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 15387-15402.
- [74] M. Köck, M. Reggelin, S. Immel, *Mar. Drugs* **2020**, *18*, 330.
- [75] M. Köck, M. Reggelin, S. Immel, *Mar. Drugs* **2021**, *19*, 283.
- [76] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *Chirality* **2019**, *31*, 384-400.
- [77] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *Mar. Drugs* **2022**, *20*, 14.
- [78] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6830-6838.
- [79] Y. Liu, A. Navarro-Vázquez, R. R. Gil, C. Griesinger, G. E. Martin, R. T. Williamson, *Nat. Protoc.* **2019**, *14*, 217-247.
- [80] B. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1092-1094.
- [81] T. Montag, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2271-2274.
- [82] G. Kummerlöwe, J. Auernheimer, A. Lendlein, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6080-6081.
- [83] P. W. Kuchel, B. E. Chapman, N. Müller, W. A. Bubb, D. J. Philp, A. M. Torres, *J. Magn. Reson.* **2006**, *180*, 256-265.
- [84] G. Kummerlöwe, F. Halbach, B. Laufer, B. Luy, *The Open Spectroscopy Journal* **2008**, *2*, 29-33.
- [85] G. Kummerlöwe, E. F. McCord, S. F. Cheatham, S. Niss, R. W. Schnell, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7087-7089.
- [86] C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3622-3626.
- [87] B. Luy, K. Kobzar, S. Knör, J. Furrer, D. Heckmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6459-6465.
- [88] P. Haberz, J. Farjon, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 427-429.
- [89] 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.
- [90] R. R. Gil, C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 840-848.
- [91] L. F. Gil-Silva, R. Santamaría-Fernández, A. Navarro-Vázquez, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 472-476.
- [92] M. E. García, S. R. Woodruff, E. Hellemann, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 206-209.
- [93] J. C. Freudenberger, P. Spitteller, R. Bauer, H. Kessler, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14690-14691.
- [94] G. Kummerlöwe, S. Knör, A. O. Frank, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Chem. Commun.* **2008**, 5722-5724.
- [95] G. Kummerlöwe, M. Behl, A. Lendlein, B. Luy, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8273-8275.

- [96] K. Kobzar, H. Kessler, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3145-3147.
- [97] G. Kummerlöwe, M. U. Kiran, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12192-12195.
- [98] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle - Grundlagen Entwicklung Anwendung*, Vol. 1, Steinkopff Heidelberg, **1999**.
- [99] R. Eidenschink, *Chem. Unserer Zeit* **1984**, *18*, 168-176.
- [100] G. W. Gray, in *Handbook of Liquid Crystals Set*, **1998**, pp. 1-16.
- [101] J. Shu, D. Dudenko, M. Esmaeili, J. H. Park, S. R. Puniredd, J. Y. Chang, D. W. Breiby, W. Pisula, M. R. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11075-11086.
- [102] P. Berdagué, J.-E. Herbert-Pucheta, V. Jha, A. Panossian, F. R. Leroux, P. Lesot, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 9504-9517.
- [103] P. Lesot, O. Lafon, C. Aroulanda, R. Y. Dong, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4082-4092.
- [104] 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.
- [105] K. D. Pedersen, J. Zhang, C. H. Gotfredsen, *Magn. Reson. Chem.* **2021**, *59*, 738-745.
- [106] Y. Zhao, Q. Yu, W.-W. Cheng, J.-Q. Li, A.-Q. Zhang, X. Lei, Y. Yang, S.-Y. Qin, *ACS Nano* **2022**, *16*, 5454-5462.
- [107] X. Lei, F. Qiu, H. Sun, L. Bai, W.-X. Wang, W. Xiang, H. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12857-12861.
- [108] H. Liu, P. Chen, X.-L. Li, H. Sun, X. Lei, *Magn. Reson. Chem.* **2020**, *58*, 404-410.
- [109] S.-Y. Qin, W.-Q. Ding, Z.-W. Jiang, X. Lei, A.-Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1659-1662.
- [110] W.-Q. Ding, H. Liu, S.-Y. Qin, Y. Jiang, X. Lei, A.-Q. Zhang, *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 8989-8996.
- [111] S.-Y. Qin, Y. Jiang, H. Sun, H. Liu, A.-Q. Zhang, X. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17097-17103.
- [112] P. Besenius, K. P. van den Hout, H. M. H. G. Albers, T. F. A. de Greef, L. L. C. Olijve, T. M. Hermans, B. F. M. de Waal, P. H. H. Bomans, N. A. J. M. Sommerdijk, G. Portale, A. R. A. Palmans, M. H. P. van Genderen, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5193-5203.
- [113] S. Cantekin, T. F. A. de Greef, A. R. A. Palmans, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6125-6137.
- [114] C. Kulkarni, E. W. Meijer, A. R. A. Palmans, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1928-1936.
- [115] G. Vantomme, G. M. ter Huurne, C. Kulkarni, H. M. M. ten Eikelder, A. J. Markvoort, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18278-18285.
- [116] K. Knoll, D. Herold, M. Hirschmann, C. M. Thiele, *Magn. Reson. Chem.* **2022**, *60*, 563-571.
- [117] K. Knoll, T. Kostner, C. Lorenz, C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, e202101490.
- [118] K. Knoll, M. Leyendecker, C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 720-727.

-
- [119] M. Leyendecker, N.-C. Meyer, C. M. Thiele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11471-11474.
- [120] P. J. M. Stals, J. F. Haveman, A. R. A. Palmans, A. P. H. J. Schenning, *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 230.
- [121] E. Yashima, T. Matsushima, T. Nimura, Y. Okamoto, *Korea Polym. J.* **1996**, *4*, 139-146.
- [122] T. Ikai, C. Yamamoto, M. Kamigaito, Y. Okamoto, *J. Chromatogr. A* **2007**, *1157*, 151-158.
- [123] Y. Zhou, C. Zhang, Q. Geng, L. Liu, H. Dong, T. Satoh, Y. Okamoto, *Polymer* **2017**, *131*, 17-24.
- [124] Y. Zhou, C. Zhang, R. Ma, L. Liu, H. Dong, T. Satoh, Y. Okamoto, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 3439-3446.
- [125] M. Reggelin, *Nachr. Chem., Tech. Lab.* **1997**, *45*, 1196-1201.
- [126] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1614-1617.
- [127] X. Song, Y.-X. Li, L. Zhou, N. Liu, Z.-Q. Wu, *Macromol.* **2022**, *55*, 4441-4449.
- [128] M. Reggelin, S. Doerr, M. Klussmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 5461-5466.
- [129] C. A. Müller, T. Hoffart, M. Holbach, M. Reggelin, *Macromol.* **2005**, *38*, 5375-5380.
- [130] E. Yashima, *Polym. J.* **2010**, *42*, 3-16.
- [131] E. Lafontaine, J. P. Bayle, J. Courtieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8294-8296.
- [132] Z. Serhan, C. Aroulanda, P. Lesot, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6076-6088.
- [133] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10342-10346.
- [134] M. Dama, S. Berger, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6439-6442.
- [135] N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8334-8338.
- [136] K. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromol.* **2005**, *38*, 4061-4064.
- [137] A. Krupp, M. Noll, M. Reggelin, *Magn. Reson. Chem.* **2021**, *59*, 577-586.
- [138] P. Berdagué, B. Gouilleux, M. Noll, S. Immel, M. Reggelin, P. Lesot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 7338-7348.
- [139] K. Okoshi, K. Nagai, T. Kajitani, S.-i. Sakurai, E. Yashima, *Macromol.* **2008**, *41*, 7752-7754.
- [140] P. Trigo-Mouriño, C. Merle, M. R. M. Koos, B. Luy, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7013-7019.
- [141] Q. Wang, Y.-Q. Liu, R.-T. Gao, Z.-Q. Wu, *J. Polym. Sci.* **2023**, *61*, 189-196.
- [142] K. Onitsuka, M. Yamamoto, T. Mori, F. Takei, S. Takahashi, *Organometallics* **2006**, *25*, 1270-1278.
- [143] F. Gao, J. Chen, Q. Cao, Q. Li, J. Zheng, X. Li, *Macromol.* **2022**, *55*, 7488-7497.
- [144] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30-35.

- [145] A. J. M. van Beijnen, R. J. M. Nolte, W. Drenth, A. M. F. Hezemans, P. J. F. M. van de Coolwijk, *Macromol.* **1980**, *13*, 1386-1391.
- [146] Y. Q. Wang, Y. Chen, Z. Q. Jiang, F. Liu, F. Liu, Y. Y. Zhu, Y. Liang, Z. Q. Wu, *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 491-499.
- [147] J.-L. Chen, M. Su, Z.-Q. Jiang, N. Liu, J. Yin, Y.-Y. Zhu, Z.-Q. Wu, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4784-4793.
- [148] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [149] E.-i. Negishi, T. Takahashi, K. Akiyoshi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 181-194.
- [150] H.-F. Klein, B. Zettel, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 9-14.
- [151] M. Weigelt, D. Becher, E. Poetsch, C. Bruhn, D. Steinborn, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 1542-1547.
- [152] N. Gulia, B. Pigulski, S. Szafert, *Organometallics* **2015**, *34*, 673-682.
- [153] K. Onitsuka, H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1531-1536.
- [154] H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Organometallics* **1988**, *7*, 2257-2260.
- [155] K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1179-1181.
- [156] K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 893-894.
- [157] K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 851-852.
- [158] K. Onitsuka, K. Yanai, F. Takei, T. Joh, S. Takahashi, *Organometallics* **1994**, *13*, 3862-3867.
- [159] F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Polym. J.* **1999**, *31*, 1029-1032.
- [160] N. Ohshiro, A. Shimizu, R. Okumura, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 786-787.
- [161] F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Polym. J.* **2000**, *32*, 524-526.
- [162] F. Takei, H. Hayashi, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Polym. J.* **2001**, *33*, 310-312.
- [163] F. Takei, H. Hayashi, K. Onitsuka, N. Kobayashi, S. Takahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4092-4094.
- [164] F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Macromol.* **2005**, *38*, 1513-1516.
- [165] F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, K. Terao, T. Sato, *Macromol.* **2007**, *40*, 5245-5254.
- [166] H. Onouchi, K. Okoshi, T. Kajitani, S. Sakurai, K. Nagai, J. Kumaki, K. Onitsuka, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 229-236.
- [167] J.-L. Chen, L. Yang, Q. Wang, Z.-Q. Jiang, N. Liu, J. Yin, Y. Ding, Z.-Q. Wu, *Macromol.* **2015**, *48*, 7737-7746.
- [168] L. Xu, L. Yang, Z. Guo, N. Liu, Y.-Y. Zhu, Z. Li, Z.-Q. Wu, *Macromol.* **2019**, *52*, 5698-5706.
- [169] L. Zhou, X. H. Xu, Z. Q. Jiang, L. Xu, B. F. Chu, N. Liu, Z. Q. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**.

-
- [170] J. Huang, L. Shen, H. Zou, N. Liu, *Chin. J. Polym. Sci.* **2018**, *36*, 799-804.
- [171] W. Zhou, X. Su, M. Tao, C. Zhu, Q. Zhao, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14853-14857.
- [172] S. Wesp, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **2021**.
- [173] J. Hossain, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **2020**.
- [174] M. Fleckenstein, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **2020**.
- [175] S. Otto, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **2018**.
- [176] K. Bader, M. M. Neidhardt, T. Wöhrle, R. Forschner, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Soft Matter* **2017**, *13*, 8379-8391.
- [177] A. F. H. N. W. E. Wiberg, in *Band 2 Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide* (Ed.: A. F. Holleman), De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**, pp. 2067-2224.
- [178] J. Yin, L. Xu, X. Han, L. Zhou, C. Li, Z.-Q. Wu, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 545-556.
- [179] T. S. Sugiyama, Masashi; Oki, Hideaki Patent JP2017071563, **2015**.
- [180] Y. Xiao, H.-Q. Wang, H. Zhang, Z.-Q. Jiang, Y.-Q. Wang, H. Li, J. Yin, Y.-Y. Zhu, Z.-Q. Wu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2092-2103.
- [181] A. Krupp, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **2015**.
- [182] A. G. De Crisci, V. T. Annibale, G. K. Hamer, A. J. Lough, U. Fekl, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2888-2902.
- [183] M. Su, N. Liu, Q. Wang, H. Wang, J. Yin, Z.-Q. Wu, *Macromol.* **2015**, *49*, 110-119.
- [184] L. Zhou, L. Shen, J. Huang, N. Liu, Y.-Y. Zhu, Z.-Q. Wu, *Chin. J. Polym. Sci.* **2017**, *36*, 163-170.
- [185] J.-H. Chu, X.-H. Xu, S.-M. Kang, N. Liu, Z.-Q. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17773-17781.
- [186] 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.
- [187] I. Ugi, R. Meyr, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 702-703.
- [188] H. Takalo, J. Kankare, E. Hänninen, C. Vogt, C. R. Enzell, J.-E. Berg, M. Bartók, I. Pelczer, G. Dombi, *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42b*, 448-454.
- [189] M. J. Plater, S. Aiken, G. Bourhill, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2405-2413.
- [190] H. Umezawa, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 468-472.
- [191] K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 291-292.
- [192] A. Sebald, B. Wrackmeyer, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 45-56.
- [193] K. Yamaguchi, H. Miyaguchi, K. Hirakawa, Y. Ohno, Y. Kanawaku, *Forensic Toxicology* **2021**, *39*, 134-145.

-
- [194] K. P. Dhake, P. J. Tambade, R. S. Singhal, B. M. Bhanage, *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, *4*, 151-157.
- [195] B. H. Rotstein, D. J. Winternheimer, L. M. Yin, C. M. Deber, A. K. Yudin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3775-3777.
- [196] A. Xu, G. Hu, Y. Hu, X. Zhang, K. Liu, G. Kuang, A. Zhang, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2003-2014.

8 Anhang

8.1 Röntgenstrukturanalyse

Tabelle 8-1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplexe **109** (PS-381) und **70** (PS-383).

Identification code	PS-381	PS-383
Empirical formula	C ₁₇ H ₃₆ ClN ₂ O ₂ P ₂ Pd	C ₁₄ H ₃₁ ClN ₂ O ₂ P ₂ Pd
Formula weight	379.40	401.16
Temperature	141.7(2) K	164.3(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 12.274(3) Å α = 90° b = 9.2723(2) Å β = 106.97(3)° c = 20.671(4) Å γ = 90°	a = 13.053(3) Å α = 90° b = 11.442(2) Å β = 98.33(3)° c = 12.946(3) Å γ = 90°
Volume	2250.1(9) Å ³	1913.1(7) Å ³
Z	5	4
Density (calculated)	1.400 Mg/m ³	1.393 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.089 mm ⁻¹	1.262 mm ⁻¹
F(000)	984	824
Crystal size	-	-
Theta range for data collection	1.740 to 23.789°	2.070 to 29.210°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23	-17 ≤ h ≤ 17, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	23233	35483
Independent reflections	3396 [R(int) = 0.3098]	5141 [R(int) = 0.2695]
Completeness to theta = 25.242°	98.2%	99.1%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3396 / 0 / 216	5141 / 0 / 169
Goodness-of-fit on F ²	0.656	0.968
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.0617	R1 = 0.0683, wR2 = 0.1366
R indices (all data)	R1 = 0.1508, wR2 = 0.0831	R1 = 0.1639, wR2 = 0.1741
Largest diff. peak and hole	0.538 and -0.510 e. Å ⁻³	2.280 and -0.926 e. Å ⁻³

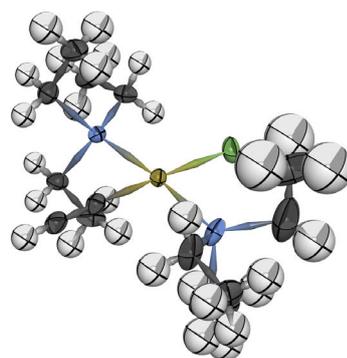
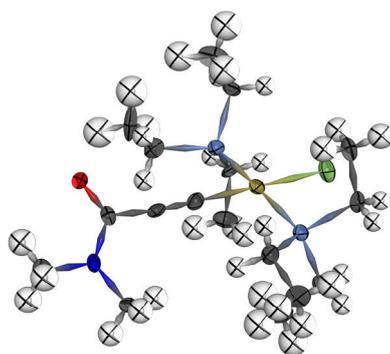


Abbildung 8-1: Kristallstrukturen von Komplex **109** (PS-381, links) und **70** (PS-383, rechts).

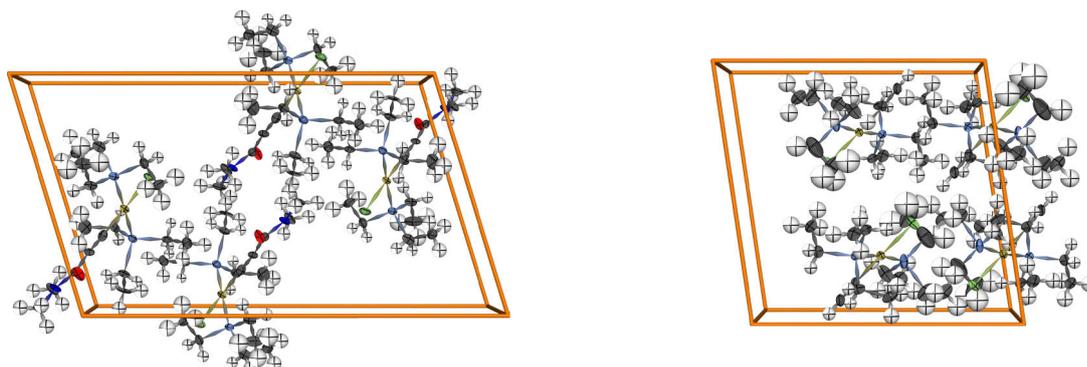


Abbildung 8-2: Elementarzellen von Komplex 109 (PS-381, links) und 70 (PS-383, rechts).

Tabelle 8-2: Atomkoordinaten und *isotropic displacement parameters* von 109 (PS-381, links) und 70 (PS-383, rechts).

PS-381					PS-383				
Site	x/a	y/b	z/c	U(eq)	Site	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Pd3	0.06087(6)	0.26932(8)	0.33162(4)	0.0205(2)	Pd2	0.50934(4)	0.82671(5)	0.25478(5)	0.02055(16)
P1	0.1888(2)	0.0833(3)	0.33932(13)	0.0212(7)	P2	0.41772(14)	0.99880(18)	0.25915(16)	0.0213(4)
P5	-0.0745(2)	0.4447(3)	0.32806(13)	0.0222(7)	Cl3	0.64748(16)	0.8875(2)	0.37982(18)	0.0355(5)
Cl1	-0.0743(2)	0.1342(3)	0.25146(13)	0.0323(7)	P1	0.59284(15)	0.65359(19)	0.2270(2)	0.0325(5)
C15	0.2382(8)	0.4515(10)	0.4410(5)	0.020(2)	C3	0.4716(7)	1.1020(8)	0.3598(7)	0.033(2)
C14	0.3185(7)	0.5484(11)	0.4851(4)	0.023(2)	H3A	0.4597	1.0718	0.4270	0.039
C	-0.1749(7)	0.2809(12)	0.4067(4)	0.039(3)	H3B	0.5459	1.1058	0.3603	0.039
HA	-0.1238	0.2038	0.4045	0.058	C1	0.3974(6)	0.7783(7)	0.1478(7)	0.0259(17)
HB	-0.2449	0.2415	0.4108	0.058	C4	0.4280(7)	1.2267(9)	0.3479(8)	0.041(2)
HC	-0.1405	0.3406	0.4452	0.058	H4A	0.4445	1.2604	0.2845	0.062
C6	-0.1986(8)	0.3687(10)	0.3441(5)	0.030(3)	H4B	0.4580	1.2732	0.4063	0.062
H6A	-0.2498	0.4465	0.3470	0.036	H4C	0.3542	1.2244	0.3456	0.062
H6B	-0.2377	0.3087	0.3059	0.036	C6	0.5220(8)	1.0994(8)	0.1093(8)	0.037(2)
C2	0.1450(8)	-0.0660(11)	0.3792(4)	0.029(3)	H6A	0.5170	1.1263	0.0386	0.056
H2A	0.0701	-0.0970	0.3522	0.035	H6B	0.5617	1.0285	0.1171	0.056
H2B	0.1974	-0.1454	0.3815	0.035	H6C	0.5556	1.1579	0.1556	0.056
C4	-0.1273(8)	0.5268(10)	0.2458(4)	0.028(3)	C7	0.4131(7)	1.0761(8)	0.1362(7)	0.0294(18)
H4A	-0.1514	0.4515	0.2121	0.034	H7A	0.3741	1.0302	0.0809	0.035
H4B	-0.1937	0.5847	0.2447	0.034	H7B	0.3773	1.1499	0.1404	0.035
C16	0.1935(7)	0.0162(9)	0.2576(4)	0.023(2)	C8	0.5154(8)	0.5339(9)	0.1728(10)	0.057(3)
H16A	0.2566	-0.0507	0.2646	0.027	H8A	0.4670	0.5153	0.2207	0.068
H16B	0.1240	-0.0370	0.2369	0.027	H8B	0.4748	0.5608	0.1085	0.068
C1	0.3946(8)	0.3381(9)	0.5603(4)	0.032(3)	C10	0.2677(7)	0.9062(10)	0.3698(8)	0.046(3)
H1A	0.3272	0.2899	0.5337	0.047	H10A	0.2971	0.8302	0.3628	0.069
H1B	0.4024	0.3240	0.6075	0.047	H10B	0.1952	0.8986	0.3740	0.069
H1C	0.4601	0.2990	0.5500	0.047	H10C	0.3018	0.9429	0.4322	0.069
C5	0.3382(7)	0.1170(10)	0.3849(4)	0.026(2)	C12	0.7283(9)	0.7647(11)	0.1125(10)	0.059(3)
H5A	0.3693	0.1814	0.3578	0.032	H12A	0.7666	0.7627	0.0545	0.089
H5B	0.3414	0.1668	0.4266	0.032	H12B	0.7754	0.7607	0.1766	0.089
C3	0.2065(8)	0.1329(10)	0.2094(4)	0.033(3)	H12C	0.6893	0.8360	0.1106	0.089
H3A	0.2158	0.0894	0.1691	0.049	C15	0.6614(11)	0.6705(12)	0.1063(11)	0.074(4)
H3B	0.2722	0.1905	0.2306	0.049	H15	0.6506	0.6203	0.0493	0.089
H3C	0.1399	0.1928	0.1977	0.049	C16	0.2823(6)	0.9814(8)	0.2745(7)	0.0322(19)
C7	0.4670(7)	0.5840(11)	0.5919(5)	0.035(3)	H16A	0.2521	1.0579	0.2819	0.039
H7A	0.5425	0.5635	0.5897	0.053	H16B	0.2455	0.9454	0.2121	0.039
H7B	0.4634	0.5668	0.6370	0.053	C1A	0.6894(12)	0.5986(14)	0.3200(15)	0.096(6)
H7C	0.4488	0.6830	0.5801	0.053	H1A	0.7598	0.5928	0.3162	0.115
C8	-0.1226(8)	0.7094(12)	0.3816(5)	0.059(4)	C9	0.6367(14)	0.5643(14)	0.4032(16)	0.105(7)
H8A	-0.1281	0.7684	0.3426	0.089	H9A	0.5672	0.5417	0.3760	0.157
H8B	-0.0998	0.7678	0.4216	0.089	H9B	0.6350	0.6286	0.4506	0.157
H8C	-0.1954	0.6665	0.3778	0.089	H9C	0.6721	0.4995	0.4395	0.157
C9	-0.0353(8)	0.5921(10)	0.3857(5)	0.034(3)	C2	0.5675(9)	0.4221(9)	0.1489(9)	0.051(3)
H9A	-0.0143	0.5532	0.4313	0.040	H2A	0.6137	0.4371	0.0991	0.076
H9B	0.0323	0.6365	0.3793	0.040	H2B	0.5161	0.3663	0.1203	0.076
C10	-0.0385(8)	0.6232(13)	0.2268(5)	0.050(3)	H2C	0.6059	0.3913	0.2118	0.076
H10A	-0.0686	0.6551	0.1808	0.074	C5	0.3319(6)	0.7488(9)	0.0782(8)	0.036(2)
H10B	0.0300	0.5691	0.2315	0.074	H5	0.2809	0.7259	0.0242	0.043
H10C	-0.0219	0.7054	0.2563	0.074					
C11	0.4142(7)	-0.0154(10)	0.4020(5)	0.035(3)					
H11A	0.4151	-0.0635	0.3611	0.053					
H11B	0.3853	-0.0798	0.4295	0.053					
H11C	0.4902	0.0135	0.4264	0.053					
C12	0.1407(9)	-0.0303(11)	0.4509(5)	0.049(3)					
H12A	0.0851	0.0438	0.4487	0.074					
H12B	0.2142	0.0028	0.4776	0.074					
H12C	0.1201	-0.1152	0.4712	0.074					
C13	0.1720(9)	0.3815(10)	0.3993(5)	0.027(3)					
N2	0.3859(6)	0.4911(8)	0.5450(4)	0.0232(19)					
O1	0.3217(5)	0.6750(7)	0.4718(3)	0.0330(18)					

Tabelle 8-3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex **107** (PS-393) und **108** (PS-427).

Identification code	PS-393	PS-427
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₄ Cl N O ₂ P ₂ Pd	C ₂₂ H ₄₀ Cl N P ₂ Pd
Formula weight	525.27	522.34
Temperature	164.3(2) K	146.1(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P 21/c	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 15.223(3) Å α = 90° b = 11.495(2) Å β = 112.51(3)° c = 14.868(3) Å γ = 90°	a = 7.5307(2) Å α = 90° b = 28.129(6) Å β = 94.41(3)° c = 11.716(2) Å γ = 90°
Volume	2403.5(10) Å ³	2474.4(9) Å ³
Z	4	4
Density (calculated)	1.449 Mg/m ³	1.402 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.031 mm ⁻¹	0.995 mm ⁻¹
F(000)	1080	1088
Crystal size	-	-
Theta range for data collection	2.288 to 29.130°	1.888 to 29.232°
Index ranges	-19 <= h <= 20, -15 <= k <= 15, -20 <= l <= 20	-10 <= h <= 10, -38 <= k <= 38, -16 <= l <= 16
Reflections collected	40890	24933
Independent reflections	6428 [R(int) = 0.1455]	6415 [R(int) = 0.2846]
Completeness to theta = 25.242°	99.9%	94.4%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6428 / 0 / 250	6415 / 0 / 247
Goodness-of-fit on F ²	0.985	0.752
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0809	R1 = 0.0624, wR2 = 0.0718
R indices (all data)	R1 = 0.0966, wR2 = 0.0949	R1 = 0.2177, wR2 = 0.0989
Largest diff. peak and hole	0.709 and -0.652 e. Å ⁻³	0.715 and -0.784 e. Å ⁻³

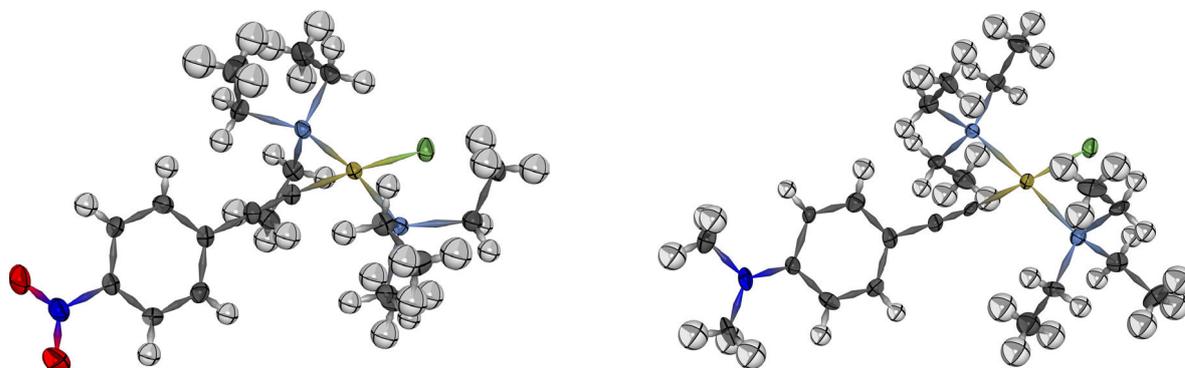


Abbildung 8-3: Kristallstrukturen von Komplex **107** (PS-393, links) und **108** (PS-427, rechts).

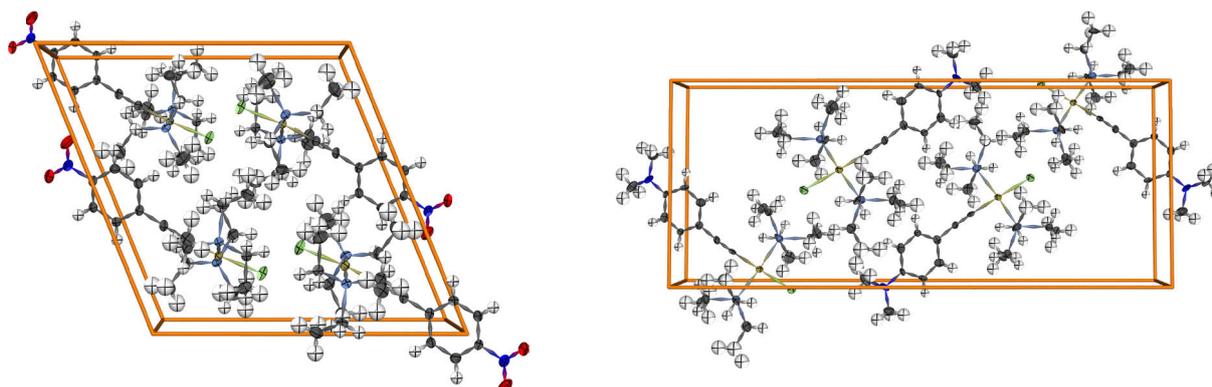


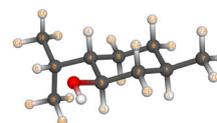
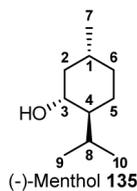
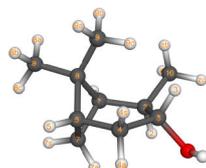
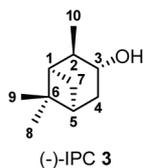
Abbildung 8-4: Elementarzellen von Komplex 107 (PS-393, links) und 108 (PS-427, rechts).

Tabelle 8-4: Atomkoordinaten und *isotropic displacement parameters* von 107 (PS-393, links) und 108 (PS-427, rechts).

PS-393 Site	x/a	y/b	z/c	U(eq)	PS-427 Site	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Pd1	0.30386(2)	0.69085(3)	0.26100(2)	0.01966(8)	Pd1	0.12507(8)	0.66431(3)	0.43181(5)	0.01968(14)
Cl1	0.42337(8)	0.69703(10)	0.19850(8)	0.0350(2)	P2	0.0240(3)	0.61911(9)	0.57786(17)	0.0231(5)
P	0.32628(8)	0.88136(8)	0.31353(7)	0.0216(2)	P3	0.2344(2)	0.70459(9)	0.28076(17)	0.0204(5)
P2	0.28468(8)	0.49297(9)	0.23176(7)	0.0243(2)	Cl4	0.0602(3)	0.73382(8)	0.53087(16)	0.0300(5)
Cl15	0.2131(3)	0.6834(4)	0.3228(3)	0.0243(8)	C5	0.0607(10)	0.5558(3)	0.5788(7)	0.030(2)
O2	-0.1520(3)	0.6256(4)	0.5450(3)	0.0526(10)	H5A	-0.0097	0.5414	0.6355	0.036
C3	0.3759(3)	0.4204(4)	0.3320(3)	0.0329(10)	H5B	0.0196	0.5429	0.5046	0.036
H3A	0.3698	0.3371	0.3210	0.040	C7	0.2073(10)	0.7700(3)	0.2776(7)	0.027(2)
H3B	0.4377	0.4436	0.3333	0.040	H7A	0.2484	0.7827	0.3519	0.033
C	0.3982(3)	0.9711(4)	0.2675(3)	0.0287(9)	H7B	0.2826	0.7830	0.2218	0.033
HA	0.4113	1.0445	0.3024	0.034	C8	0.1546(9)	0.6835(3)	0.1399(6)	0.029(2)
HB	0.4585	0.9324	0.2808	0.034	H8A	0.1864	0.7066	0.0836	0.035
C5	0.1353(3)	0.7161(3)	0.5179(3)	0.0278(9)	H8B	0.2163	0.6541	0.1247	0.035
H5	0.1970	0.7446	0.5465	0.033	C9	0.1928(9)	0.5396(3)	0.0950(6)	0.030(2)
C6	0.0785(3)	0.7129(3)	0.5712(3)	0.0286(9)	H9	0.1403	0.5676	0.0674	0.036
H6	0.1013	0.7389	0.6353	0.034	C12	0.2021(10)	0.5733(3)	0.2880(7)	0.0217(19)
C7	-0.0120(3)	0.6706(3)	0.5277(3)	0.0256(9)	C17	0.3219(9)	0.4930(3)	0.2481(6)	0.0225(19)
C8	-0.0487(3)	0.6322(4)	0.4321(3)	0.0296(9)	H17	0.3554	0.4885	0.3254	0.027
H8	-0.1107	0.6043	0.4040	0.035	C19	0.1753(10)	0.6065(3)	0.3453(6)	0.0214(19)
C4	0.2356(4)	1.0916(4)	0.3276(4)	0.0411(12)	C21	0.2372(9)	0.5351(3)	0.2124(7)	0.024(2)
H4A	0.2677	1.1320	0.2926	0.062	C25	0.1145(10)	0.6394(3)	0.7182(6)	0.033(2)
H4B	0.2740	1.0937	0.3960	0.062	H25A	0.2427	0.6352	0.7226	0.040
H4C	0.1756	1.1286	0.3158	0.062	H25B	0.0917	0.6732	0.7237	0.040
C9	0.2188(3)	0.9659(4)	0.2934(3)	0.0307(10)	C28	0.2238(9)	0.5041(3)	0.0192(6)	0.0207(19)
H9A	0.1797	0.9653	0.2244	0.037	H28	0.1866	0.5083	-0.0577	0.025
H9B	0.1830	0.9275	0.3267	0.037	C4	0.3101(9)	0.4615(3)	0.0535(6)	0.0198(18)
C10	0.1017(3)	0.6773(3)	0.4217(3)	0.0236(8)	N2	0.3308(8)	0.4249(3)	-0.0227(5)	0.0284(18)
C11	0.1750(3)	0.4264(4)	0.2262(3)	0.0329(10)	C3	0.4750(9)	0.6969(3)	0.2822(6)	0.027(2)
H11A	0.1811	0.3427	0.2226	0.040	H3A	0.5021	0.6632	0.2812	0.033
H11B	0.1667	0.4435	0.2863	0.040	H3B	0.5162	0.7109	0.2133	0.033
C12	0.3894(3)	0.8835(4)	0.4446(3)	0.0297(9)	C13	0.3086(10)	0.4341(3)	-0.1434(6)	0.037(2)
H12A	0.4061	0.9632	0.4658	0.036	H13A	0.1840	0.4346	-0.1677	0.055
H12B	0.3478	0.8546	0.4753	0.036	H13B	0.3662	0.4095	-0.1837	0.055
C13	0.3004(4)	0.4431(4)	0.1228(3)	0.0360(11)	H13C	0.3609	0.4642	-0.1594	0.055
H13A	0.2481	0.4728	0.0665	0.043	C1	0.0198(9)	0.7864(3)	0.2486(7)	0.038(2)
H13B	0.3584	0.4771	0.1221	0.043	H1A	-0.0165	0.7780	0.1709	0.056
C14	0.0086(3)	0.6365(4)	0.3799(3)	0.0292(9)	H1B	0.0139	0.8203	0.2572	0.056
H14	-0.0151	0.6116	0.3155	0.035	H1C	-0.0579	0.7715	0.2991	0.056
O15	-0.0415(3)	0.7054(4)	0.6659(3)	0.0694(13)	C6	-0.0450(8)	0.6744(3)	0.1228(6)	0.034(2)
C16	0.4794(3)	0.8102(5)	0.4778(3)	0.0408(11)	H6A	-0.0702	0.6550	0.0562	0.052
H16A	0.5229	0.8420	0.4516	0.061	H6B	-0.1066	0.7042	0.1128	0.052
H16B	0.4636	0.7318	0.4552	0.061	H6C	-0.0841	0.6584	0.1888	0.052
H16C	0.5084	0.8106	0.5476	0.061	C11	0.3564(9)	0.4583(3)	0.1721(7)	0.028(2)
C17	0.3719(4)	0.4469(4)	0.4306(3)	0.0390(11)	H11	0.4137	0.4309	0.2000	0.033
H17A	0.3136	0.4173	0.4323	0.058	C2	0.5745(10)	0.7194(4)	0.3856(7)	0.042(3)
H17B	0.3747	0.5296	0.4407	0.058	H2A	0.5528	0.7530	0.3851	0.063
H17C	0.4248	0.4107	0.4810	0.058	H2B	0.6998	0.7136	0.3832	0.063
C2	0.0866(4)	0.4646(5)	0.1419(4)	0.0536(14)	H2C	0.5340	0.7057	0.4541	0.063
H2A	0.0925	0.4451	0.0817	0.080	C16	-0.2140(10)	0.6245(3)	0.5785(6)	0.029(2)
H2B	0.0789	0.5472	0.1450	0.080	H16A	-0.2526	0.6086	0.6457	0.035
H2C	0.0321	0.4259	0.1454	0.080	H16B	-0.2447	0.6579	0.5841	0.035
C18	0.3054(4)	0.3125(4)	0.1120(4)	0.0499(13)	C10	0.0444(11)	0.6155(4)	0.8199(6)	0.047(3)
H18A	0.3125	0.2951	0.0520	0.075	H10A	-0.0827	0.6190	0.8167	0.071
H18B	0.2480	0.2775	0.1116	0.075	H10B	0.0967	0.6298	0.8889	0.071
H18C	0.3588	0.2822	0.1656	0.075	H10C	0.0742	0.5823	0.8194	0.071
C19	0.3516(4)	0.9957(4)	0.1588(3)	0.0411(11)	C18	-0.3137(9)	0.6035(4)	0.4719(6)	0.041(3)
H19A	0.3416	0.9239	0.1234	0.062	H18A	-0.2652	0.6161	0.4048	0.061
H19B	0.3922	1.0453	0.1398	0.062	H18B	-0.4376	0.6117	0.4710	0.061
H19C	0.2916	1.0336	0.1448	0.062	H18C	-0.3012	0.5696	0.4730	0.061
N1	-0.0731(3)	0.6670(3)	0.5835(3)	0.0356(9)	C14	0.4388(11)	0.3853(3)	0.0146(7)	0.041(3)
C1	0.1609(3)	0.6806(4)	0.3673(3)	0.0271(8)	H14A	0.5542	0.3963	0.0434	0.062
					H14B	0.4510	0.3642	-0.0487	0.062
					H14C	0.3835	0.3687	0.0741	0.062
					C15	0.7459(10)	0.4577(4)	0.3950(7)	0.046(2)
					H15A	0.7049	0.4457	0.3209	0.069
					H15B	0.7345	0.4917	0.3954	0.069
					H15C	0.6757	0.4443	0.4519	0.069

8.2 Strukturkoordinaten und isotrope Daten der untersuchten Analyten

Tabelle 8-5: Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von IPC und Menthol.



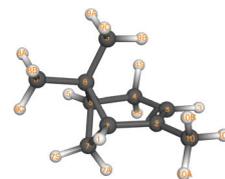
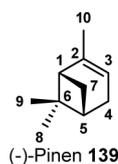
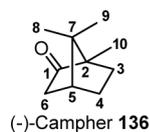
Kernpaar	$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1/H1	47.8	1.79	137.9
C2/H2	47.7	1.93	126.9
C3/H3	71.6	4.06	141.1
C4/H4s	39	2.5	126.2
C4/H4a	39	1.71	127.3
C5/H5	41.8	1.93	140.8
C7/H7s	34.4	2.37	134.8
C7/H7a	34.4	1.04	137.4
C8/H8	27.7	1.21	124.6
C9/H9	23.7	0.91	123.6
C10/H10	20.7	1.13	124.6

Kernpaar	$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1/H1	31.7	1.39	124.0
C2/H2a	45.2	0.95	123.9
C2/H2e	45.2	1.94	127.9
C3/H3	71.6	3.38	139.4
C4/H4	50.2	1.09	122.7
C5/H5a	23.3	0.95	122.0
C5/H5e	23.3	1.58	127.8
C6/H6e	34.6	1.64	126.5
C6/H6a	34.6	0.83	122.9
C7/H7	22.3	0.89	124.6
C8/H8	25.9	2.15	126.2
C10/H10	21.1	0.91	124.5
C9/H9	16.2	0.79	124.5

Atom	x	y	z
C10	0.122000	-0.178000	0.118000
Hza	0.413000	-0.194000	-0.937000
Hzb	1.040000	-0.194000	0.712000
Hzc	-0.427000	-1.102000	0.322000
C2	-0.750000	1.046000	0.423000
C3	-1.326000	1.008000	1.865000
H2	-1.624000	0.986000	-0.236000
C4	-1.384000	2.392000	2.584000
H3	-0.701000	0.336000	2.464000
O	-2.628000	0.404000	1.761000
C5	-0.628000	3.500000	1.839000
H4s	-1.004000	2.290000	3.607000
H4a	-2.436000	2.687000	2.669000
C7	-1.123000	3.513000	0.369000
H5	-0.642000	4.439000	2.403000
C1	-0.073000	2.395000	0.114000
H7s	-0.913000	4.444000	-0.156000
H7a	-2.170000	3.246000	0.200000
H1	0.421000	2.366000	-0.864000
H	-2.955000	0.204000	2.647000
C6	0.761000	3.004000	1.306000
C9	1.631000	2.121000	2.205000
C8	1.638000	4.171000	0.825000
H8a	2.501000	3.797000	0.265000
H8b	2.024000	4.739000	1.678000
H8c	1.110000	4.874000	0.178000
H9a	2.017000	2.709000	3.046000
H9b	2.499000	1.741000	1.656000
H9c	1.112000	1.262000	2.627000

Atom	x	y	z
O	-0.44517	2.32973	-0.41917
H	0.06525	3.08488	-0.10704
C3	0.11428	1.13772	0.16363
H3	0.00099	1.19419	1.25596
C4	-0.68043	-0.06798	-0.36086
H4	-0.54191	-0.06858	-1.45189
C5	-0.05319	-1.3659	0.18764
H5E	-0.58716	-2.23241	-0.21184
H5A	-0.17372	-1.4031	1.27684
C6	1.43915	-1.48145	-0.14786
H6E	1.84716	-2.40439	0.27926
H6A	1.56608	-1.55734	-1.23625
C1	2.23719	-0.27281	0.36394
H1	2.15579	-0.26072	1.46032
C2	1.60548	1.02268	-0.17012
H2E	2.13596	1.89282	0.23729
H2A	1.71852	1.06264	-1.26138
C8	-2.20943	0.05435	-0.11492
H8	-2.49097	1.04592	-0.48173
C9	-2.61536	-0.01855	1.3657
H9C	-2.41837	-1.00659	1.79256
H9A	-2.08878	0.72176	1.9741
H9B	-3.68701	0.17491	1.47216
C10	-2.99881	-0.97369	-0.9407
H10B	-2.81106	-1.99887	-0.60641
H10C	-2.73918	-0.91422	-2.00227
H10A	-4.07448	-0.79397	-0.85085
C7	3.72286	-0.36722	0.00238
H7A	3.85986	-0.38379	-1.08422
H7B	4.17015	-1.27944	0.40883
H7C	4.28377	0.4856	0.39685

Tabelle 8-6: Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Campher und Pinen.



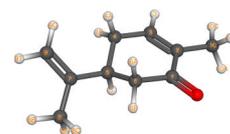
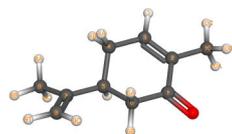
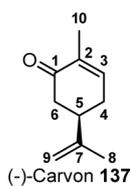
Kernpaar	$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C3/H3c	30.1	1.66	134.1
C3/H3t	30.1	1.39	133.4
C4/H4c	27.2	1.93	131.4
C4/H4t	27.2	1.31	133.6
C5/H5	43.2	2.07	142.7
C6/H6c	43.6	2.32	130
C6/H6t		1.82	133.1
C8/H8	19.9	0.81	124.9
C9/H9	19.3	0.94	125.1
C10/H10	9.3	0.89	126

Atom	x	y	z
C10	-0.528660	-1.900730	-1.099440
C1	-1.443430	0.058900	0.287160
C2	-0.294680	-0.506870	-0.548870
C5	0.591970	1.268630	0.598370
C4	0.575370	1.786940	-0.858300
C7	0.918360	-0.251630	0.421790
C9	2.293970	-0.518680	-0.207340
C8	0.841610	-1.068240	1.724740
C3	-0.077090	0.604330	-1.635070
C6	-0.875470	1.244580	1.072210
H6T	-1.431460	2.158220	0.845990
H10B	-0.679100	-2.629240	-0.298500
H10C	0.320240	-2.227740	-1.705820
H10A	-1.420940	-1.920210	-1.730630
O	-2.588740	-0.338590	0.316770
H5	1.267170	1.809640	1.263620
H4C	1.581740	1.998890	-1.222840
H4T	0.000230	2.711370	-0.946860
H9C	2.443410	-1.590770	-0.363500
H9A	2.443720	-0.022090	-1.166100
H9B	3.082760	-0.174900	0.469430
H8B	1.033020	-2.125670	1.521970
H8A	-0.124060	-1.007320	2.230210
H8C	1.606280	-0.727410	2.429510
H3T	-1.017690	0.879190	-2.118290
H3C	0.578620	0.215770	-2.417020
H6C	-0.985700	1.057640	2.143250

Kernpaar	$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C9/H9	20.9	0.836	123.9
C10/H10	23.1	1.654	125.4
C8/H8	26.5	1.266	124.4
C4/H4s	31.4	2.176	126.2
C4/H4a	31.4	2.215	127
C7/H7s	31.6	2.334	135.5
C7/H7a	31.6	1.157	140.3
C5/H5	40.92	2.069	142.2
C1/H1	47.2	1.932	143.6
C3/H3	116.2	5.184	157.1

Atom	x	y	z
C1	-0.633150	0.556290	0.525590
C2	0.790580	0.932970	0.909450
C3	1.700330	-0.048500	0.878770
C4	1.296760	-1.437300	0.430230
C5	-0.211550	-1.485510	0.122910
C6	-0.639690	-0.291870	-0.809790
C7	-0.974140	-0.769810	1.274100
C8	-2.058570	-0.474410	-1.369920
C9	0.276950	0.115030	-1.963810
C10	1.082780	2.352210	1.301790
H1	-1.326990	1.397760	0.596770
H3	2.736750	0.132380	1.152270
H4A	1.538370	-2.174410	1.207580
H4S	1.879190	-1.734580	-0.452230
H5	-0.532770	-2.489760	-0.169040
H7A	-0.570350	-0.875120	2.282950
H7S	-2.038720	-0.998100	1.285310
H8A	-2.060530	-1.242510	-2.150790
H8B	-2.410130	0.457990	-1.824020
H8C	-2.788690	-0.770070	-0.615200
H9A	0.291450	-0.670410	-2.727610
H9B	1.303740	0.300500	-1.649580
H9C	-0.096260	1.027170	-2.442360
H10A	0.466020	2.660670	2.154480
H10B	0.845690	3.040570	0.481510
H10C	2.132940	2.488820	1.570620

Tabelle 8-7: Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Carvon.

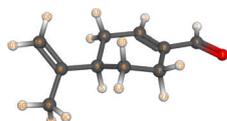
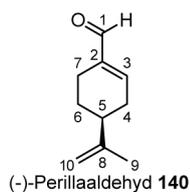


Kernpaar	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C3/H3	144.7	6.74	155,7
C4/H4B	31.3	2.42	130,6
C4/H4A	31.3	2.27	126,1
C5/H5	42.6	2.67	125,4
C6/H6B	43.2	2.56	133,9
C6/H6A	43.2	2.33	123,6
C10/H10	20.6	1.73	125,9
C9/H9C	110.5	4.79	156,1
C9/H9T	110.5	4.74	154,6
C8/H8	15.8	1.77	127,6

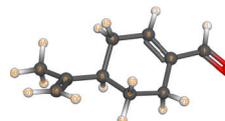
Atom	x	y	z
C10	3.45624	-0.69363	0.08217
C3	1.11085	-1.47538	-0.3503
C2	1.97312	-0.48416	-0.05873
C5	-0.89437	-0.05325	0.25358
C6	-0.01846	1.13621	-0.15570
C7	-2.38806	0.15097	0.05435
C8	-3.27661	-0.8806	0.70835
C9	-2.90687	1.1710	-0.63502
C1	1.4578	0.89797	0.10880
C4	-0.37798	-1.32011	-0.46185
H4B	-0.85719	-2.21789	-0.06195
H3	1.50505	-2.47514	-0.52048
H10B	4.00951	-0.07307	-0.62837
H9T	-3.98067	1.27748	-0.74797
H9C	-2.29634	1.93258	-1.10483
H5	-0.74064	-0.21875	1.32990
H6A	-0.1153	1.31957	-1.23474
H6B	-0.31018	2.05534	0.35538
H8B	-4.33157	-0.63374	0.57824
H8C	-3.06899	-0.94774	1.78215
H8A	-3.11193	-1.87981	0.29222
H4A	-0.65684	-1.28105	-1.52517
H10A	3.7978	-0.40579	1.08043
H10C	3.71936	-1.73928	-0.08701
O	2.20299	1.82415	0.40228

Atom	x	y	z
C10	3.49182	-0.44242	0.27393
C3	1.21922	-1.50345	0.16166
C2	1.99949	-0.40897	0.08617
C5	-0.8945	-0.14099	0.28934
C6	-0.11496	0.92816	-0.50526
C7	-2.39508	-0.04196	0.06256
C8	-3.06155	1.17474	0.66033
C9	-3.10623	-0.96072	-0.5975
C1	1.37898	0.90192	-0.22496
C4	-0.27355	-1.5126	0.00088
H4B	-0.7066	-2.27603	0.65426
H3	1.69103	-2.46663	0.34385
H10B	4.00749	-0.07518	-0.61798
H9T	-4.17703	-0.84545	-0.72867
H9C	-2.66388	-1.85139	-1.02635
H5	-0.72493	0.06984	1.35513
H6A	-0.24587	0.74338	-1.58049
H6B	-0.46989	1.94030	-0.30808
H8B	-4.13982	1.15797	0.49344
H8C	-2.66998	2.10349	0.23345
H8A	-2.88144	1.22397	1.74006
H4A	-0.50536	-1.83005	-1.02554
H10A	3.79622	0.20640	1.09992
H10C	3.83492	-1.45706	0.48369
O	2.04917	1.92427	-0.29496

Tabelle 8-8: Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Perillaaldehyd.



Konformer 1b



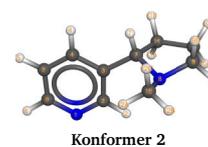
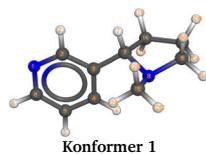
Konformer 2b

Kernpaar	$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [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

Atom	x	y	z
C1	3.28516	0.28865	-0.14506
C3	1.11535	1.33475	-0.23164
C2	1.82421	0.20657	-0.03849
C5	-1.03714	0.01826	-0.27222
C6	-0.29735	-0.95355	0.67731
C8	-2.54098	0.00286	-0.04508
C9	-3.26396	-1.17902	-0.64561
C10	-3.20504	0.94497	0.63112
C7	1.17349	-1.11783	0.27260
C4	-0.38046	1.40500	-0.18076
H4A	-0.74461	2.05797	-0.98140
H3	1.64933	2.26164	-0.43226
O1	4.04879	-0.65229	-0.00776
H1	3.67962	1.29983	-0.37114
H10T	-4.27762	0.87291	0.77821
H10C	-2.72060	1.81334	1.06072
H5	-0.87005	-0.34964	-1.29457
H6B	-0.36057	-0.55693	1.69718
H6A	-0.78433	-1.93131	0.68764
H9B	-4.32786	-1.16459	-0.40269
H9C	-2.84741	-2.12785	-0.29226
H9A	-3.16047	-1.17817	-1.73673
H7A	1.25658	-1.77196	-0.60435
H7B	1.73696	-1.61845	1.06559
H4B	-0.65896	1.90759	0.75504

Atom	x	y	z
C1	-3.26905	0.43811	-0.06121
C3	-1.03333	1.25773	-0.43400
C2	-1.81657	0.22953	-0.05947
C5	1.03888	-0.02598	0.28361
C6	0.21026	-1.26689	-0.08132
C8	2.53750	-0.14982	0.05613
C9	3.38570	0.92217	0.69837
C10	3.09295	-1.13477	-0.65581
C7	-1.25252	-1.10670	0.35235
C4	0.46341	1.20906	-0.45332
H4A	0.85223	2.13829	-0.02437
H3	-1.50187	2.18909	-0.74656
O1	-4.09410	-0.39746	0.26757
H1	-3.59446	1.44542	-0.39103
H10T	4.16784	-1.18414	-0.79602
H10C	2.50936	-1.92109	-1.11907
H5	0.89745	0.15486	1.35929
H6B	0.24775	-1.42738	-1.16493
H6A	0.63706	-2.15718	0.38743
H9B	4.44878	0.74361	0.52756
H9C	3.21230	0.95787	1.77989
H9A	3.14485	1.91668	0.30845
H7A	-1.34240	-1.21540	1.44054
H7B	-1.86957	-1.90311	-0.07347
H4B	0.80003	1.20751	-1.50019

Tabelle 8-9: Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Nicotin.

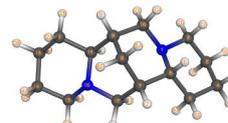
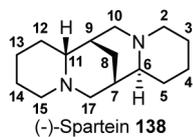


Kernpaar	$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C2/H2	149.7	8.53	176.3
C4/H4	134.9	7.69	160.5
C5/H5	123.7	7.25	162.6
C6/H6	148.7	8.49	178.2
C7/H7	69.0	3.08	131.7
C9/H9a	57.1	3.24	142.1
C9/H9b	57.1	2.30	129.9
C10/H10a	22.7	1.96	130.5
C10/H10b	22.7	1.82	130.4
C11/H11a	35.3	2.20	131.9
C11/H11b	35.3	1.73	131.0
C12/H12	40.5	2.16	132.9

Atom	x	y	z
N1	-3.45400	0.04300	-0.52200
C2	-2.28200	0.54100	-0.10600
C3	-1.04200	-0.05900	-0.33700
C4	-1.04000	-1.26700	-1.03900
C5	-2.24700	-1.80200	-1.47400
C6	-3.42600	-1.11100	-1.19400
C7	0.23800	0.59800	0.13300
N8	1.16100	-0.33800	0.79100
C9	2.44600	0.36500	0.83400
C10	2.56400	1.01600	-0.55100
C11	1.09400	1.20100	-1.01300
C12	0.71200	-0.80500	2.09400
H2	-2.33100	1.47700	0.44800
H4	-0.10400	-1.77800	-1.23100
H5	-2.28100	-2.74000	-2.01800
H6	-4.38500	-1.50200	-1.52200
H7	-0.03600	1.40900	0.83200
H9A	3.25700	-0.33200	1.06100
H9B	2.44200	1.14000	1.62300
H10A	3.09900	0.35800	-1.23900
H10B	3.11200	1.95900	-0.50600
H11A	0.90900	0.66700	-1.94500
H11B	0.83100	2.24800	-1.17800
H12A	-0.23700	-1.33600	1.99900
H12B	0.57700	0.02400	2.81200
H12C	1.44800	-1.49900	2.50900

Atom	x	y	z
N1	-2.20300	-1.82400	-1.43900
C2	-1.09000	-1.23800	-0.98600
C3	-1.06500	-0.01000	-0.31300
C4	-2.28900	0.62400	-0.10400
C5	-3.45900	0.03100	-0.57200
C6	-3.36600	-1.19000	-1.23200
C7	0.23900	0.61400	0.13600
N8	1.14500	-0.33500	0.79700
C9	2.44700	0.33500	0.81900
C10	2.56900	0.96000	-0.57700
C11	1.10000	1.18600	-1.02200
C12	0.69700	-0.77600	2.11000
H2	-0.16000	-1.77200	-1.15700
H4	-2.32600	1.57300	0.42300
H5	-4.42400	0.50000	-0.42500
H6	-4.25700	-1.68300	-1.61100
H7	-0.00800	1.44200	0.82900
H9A	3.24200	-0.38000	1.04900
H9B	2.47100	1.12200	1.59500
H10A	3.07300	0.27400	-1.26100
H10B	3.14700	1.88500	-0.55500
H11A	0.88700	0.65200	-1.95000
H11B	0.86600	2.23900	-1.19200
H12A	-0.26500	-1.28600	2.02900
H12B	1.42000	-1.48200	2.52700
H12C	0.58700	0.06400	2.81900

Tabelle 8-10: Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Spartein.

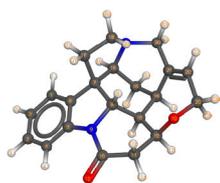
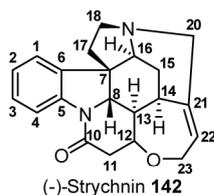


Kernpaar	$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C6/H6	66.7	1.70	127.0
C11/H11	64.6	1.94	130.4
C10/H10e	62.1	2.51	136.2
C10/H10a	62.1	1.97	127.5
C2/H2e	56.4	2.67	136.3
C2/H2a	56.4	1.94	126.1
C15/H15e	55.6	2.77	135.6
C15/H15a	55.6	1.97	127.3
C17/H17a	53.7	2.66	135.5
C17/H17e	53.7	2.33	131.6
C9/H9	36.2	1.44	129.8
C12/H12e	34.8	1.49	126.3
C12/H12a	34.8	1.29	127.1
C7/H7	33.2	1.81	130.8
C5/H5a	29.5	1.35	124.3
C5/H5e	29.5	1.21	126.0
C8/H8e	27.8	2.04	132.5
C8/H8a	27.8	1.03	127.9

Atom	x	y	z
N1	1.55236	0.57288	-0.53610
N16	-1.16953	-0.68405	-0.25868
C2	2.83914	0.75143	-1.20713
H2A	3.44581	1.52641	-0.69233
H2E	2.64573	1.12432	-2.21783
C3	3.63741	-0.55028	-1.27137
H3A	3.10309	-1.26567	-1.90647
H3E	4.60705	-0.35862	-1.74254
C4	3.82026	-1.14002	0.12992
H4A	4.47501	-0.48391	0.71796
H4E	4.31551	-2.11499	0.07894
C5	2.46276	-1.26467	0.82940
H5A	1.85845	-2.01669	0.31194
H5E	2.59357	-1.60466	1.86264
C6	1.70707	0.07175	0.83832
H6	2.33004	0.78976	1.41797
C7	0.35908	0.00324	1.59626
H7	0.59990	-0.28612	2.62570
C8	-0.29200	1.38986	1.58395
H8A	0.38480	2.14107	2.00587
H8E	-1.20010	1.39699	2.19377
C9	-0.59157	1.71638	0.11578
H9	-1.04866	2.70913	0.03771
C10	0.74431	1.78786	-0.63907
H10A	1.30192	2.66332	-0.24523
H10E	0.56661	1.98269	-1.70246
C11	-1.59824	0.70728	-0.48056
H11	-1.59944	0.84860	-1.57210
C12	-3.04418	0.97925	0.00146
H12A	-3.09375	0.92800	1.09505
H12E	-3.33116	1.99879	-0.28040
C13	-4.03136	-0.03464	-0.59459
H13A	-4.09610	0.11867	-1.68040
H13E	-5.03723	0.13208	-0.19570
C14	-3.56508	-1.46986	-0.31779
H14A	-3.62631	-1.67758	0.75733
H14E	-4.21754	-2.19416	-0.81791
C15	-2.11774	-1.65176	-0.80718
H15A	-2.10639	-1.55089	-1.90178
H15E	-1.75344	-2.65815	-0.57863
C17	-0.67571	-1.01142	1.07692
H17A	-1.47911	-1.06100	1.83708
H17E	-0.24303	-2.01554	1.02942

Atom	x	y	z
N1	1.54000	0.72434	-0.26664
N16	-1.69629	-0.82124	0.24343
C2	2.73696	1.27833	-0.90441
H2A	3.34094	1.84608	-0.16748
H2E	2.41173	1.99660	-1.66353
C3	3.61305	0.19957	-1.53758
H3A	3.06595	-0.27438	-2.36071
H3E	4.50485	0.66643	-1.96793
C4	3.99629	-0.85510	-0.49573
H4A	4.64621	-0.39788	0.26165
H4E	4.56951	-1.66655	-0.95508
C5	2.73398	-1.40547	0.17516
H5A	2.16237	-1.98129	-0.56018
H5E	2.99750	-2.09281	0.98625
C6	1.85222	-0.28963	0.75453
H6	2.42645	0.18502	1.57846
C7	0.54507	-0.83026	1.38181
H7	0.83695	-1.57139	2.13215
C8	-0.19553	0.33007	2.05536
H8A	0.45820	0.82685	2.78068
H8E	-1.07908	-0.02356	2.58957
C9	-0.58055	1.30139	0.93457
H9	-1.08069	2.17817	1.35890
C10	0.70235	1.80556	0.25880
H10A	1.26629	2.41524	0.99271
H10E	0.44941	2.46948	-0.57521
C11	-1.55794	0.61406	-0.06722
H11	-1.14193	0.72461	-1.08727
C12	-2.94129	1.27948	-0.04849
H12A	-3.33231	1.24239	0.97601
H12E	-2.82697	2.33696	-0.31102
C13	-3.92337	0.59341	-1.00315
H13A	-3.59514	0.75542	-2.03803
H13E	-4.91919	1.03974	-0.91586
C14	-3.97637	-0.91122	-0.71936
H14A	-4.44526	-1.08753	0.25543
H14E	-4.58443	-1.42727	-1.46960
C15	-2.56893	-1.50714	-0.70930
H15A	-2.14503	-1.46160	-1.73336
H15E	-2.60921	-2.56520	-0.43198
C17	-0.39839	-1.50081	0.34185
H17A	-0.59880	-2.53611	0.63226
H17E	0.09037	-1.53243	-0.64544

Tabelle 8-11: Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Strychnin.



Kernpaar	$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C3/H3	128.7	7.26	158.5
C22/H22	127.9	5.93	158.6
C2/H2	124.3	7.10	159.7
C1/H1	122.3	7.17	158.3
C4/H4	116.3	8.09	168.3
C12/H12	77.6	4.29	148.9
C23/H23a	64.6	4.16	145.3
C23/H23b	64.6	4.07	137.0
C16/H16	60.3	3.99	146.5
C8/H8	60.0	3.87	144.8
C20/H20a	52.7	3.74	138.3
C20/H20b	52.7	2.77	138.1
C18/H18a	50.4	3.25	146.7
C18/H18b	50.4	2.89	130.8
C13/H13	46.2	1.28	124.8
C17/H17a	42.7	1.91	133.0
C17/H17b	42.7	1.91	133.0
C11/H11a	42.5	3.13	135.2
C11/H11b	42.5	2.67	125.6
C14/H14	31.6	3.16	131.0
C15/H15a	26.7	2.37	130.9
C15/H15b	26.7	1.48	129.7

Atom	x	y	z
O10	5.245346	-0.167644	12.026097
O12	9.849454	-0.090382	11.006911
N9	8.217212	1.003884	9.836469
N19	4.465435	3.451042	8.805220
C16	5.839694	3.831074	9.248096
C15	5.874527	4.156190	10.737313
C14	5.421061	2.915433	11.520501
C13	6.538402	1.869014	11.350757
C8	6.816099	1.495866	9.886402
C5	9.016816	1.928991	9.129324
C4	10.396776	1.922197	8.950244
C3	10.964775	2.971839	8.231327
C2	10.183186	3.994160	7.703280
C1	8.799897	3.975993	7.876726
C6	8.216810	2.940229	8.589145
C7	6.756055	2.645654	8.830766
C17	6.024906	2.186699	7.546500
C18	4.556030	2.258269	7.944084
C20	3.494458	3.312584	9.900022
C21	4.046785	2.474822	11.028101
C22	3.440211	1.386005	11.497153
C23	4.068291	0.479954	12.520888
C12	6.459585	0.567896	12.167882
C11	7.578358	-0.405886	11.726258
C10	8.672056	0.177185	10.841299
H16	6.157676	4.711484	8.680058
H15a	5.237946	5.017482	10.948368
H15b	6.888579	4.439252	11.026902
H14	5.349271	3.159061	12.587131
H13	7.445030	2.367612	11.714589
H8	6.140520	0.690119	9.593914
H4	10.999004	1.132777	9.369913
H3	12.037755	2.987230	8.085351
H2	10.647356	4.801415	7.151290
H1	8.191457	4.766209	7.452906
H17a	6.236259	2.908359	6.753831
H17b	6.339039	1.203025	7.196782
H18a	3.888826	2.344778	7.082957
H18b	4.267503	1.349594	8.490838
H20b	2.580546	2.872307	9.499828
H20a	3.223475	4.309801	10.260581
H22	2.477138	1.091060	11.092152
H23b	4.313224	1.030364	13.439997
H23a	3.383950	-0.323194	12.794769
H12	6.584944	0.821367	13.228711
H11a	8.075233	-0.862545	12.578666
H11b	7.091047	-1.209628	11.167702

8.3 RDC-Analysen verschiedener Analyten in PPIC-L/D-AlaDec *poly*-L/D-26-[105]_{anisotrop}

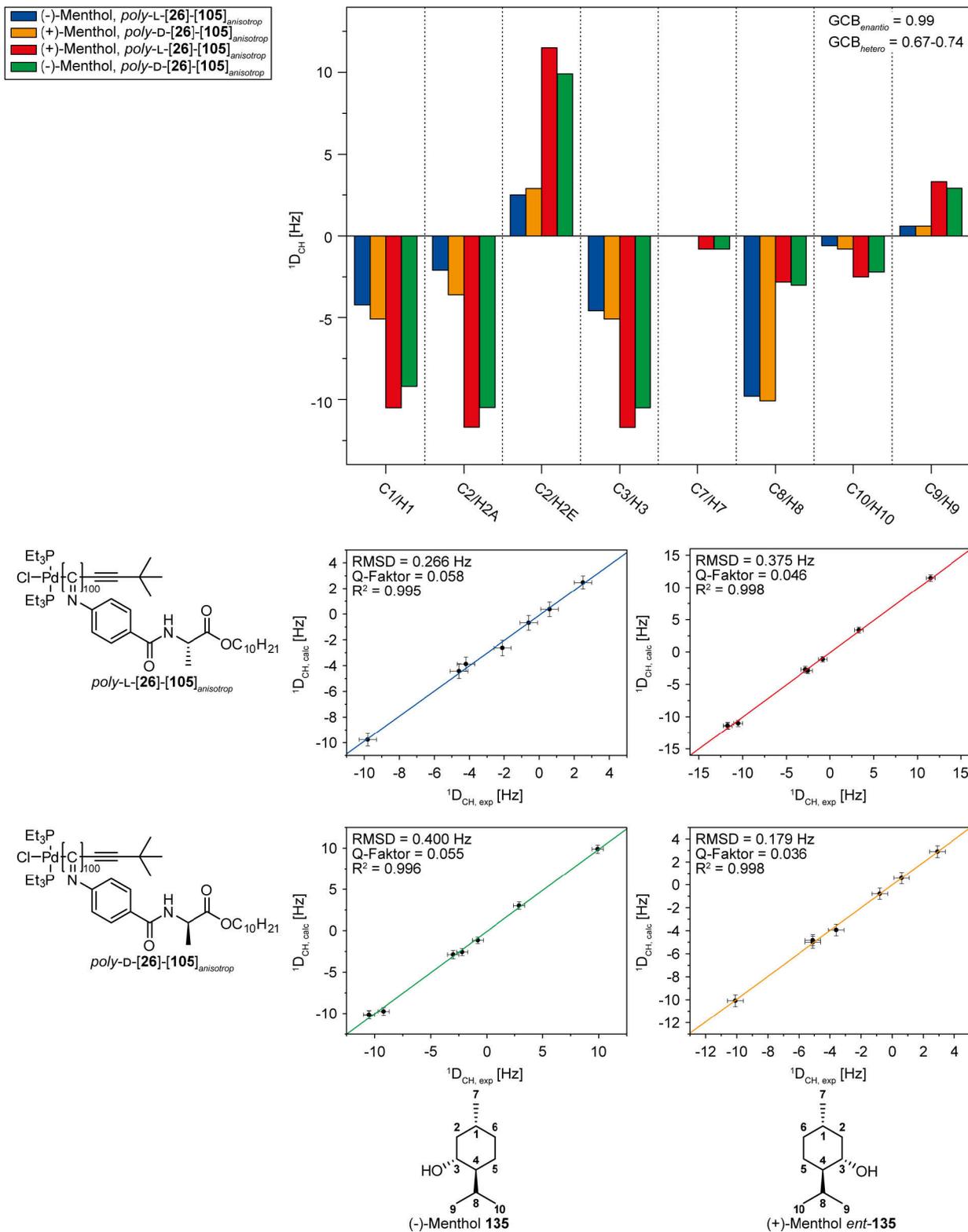


Abbildung 8-5: Extrahierte RDCs von Menthol aus LLC-Phasen. (-)-Menthol **135** in PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105]_{anisotrop} 12.6% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), (+)-Menthol *ent*-**135** in PPIC-L-AlaDec *poly*-L-26-[105]_{anisotrop} 12.3% (*w/w*) in CDCl₃ (rot), (-)-Menthol **135** in PPIC-D-AlaDec *poly*-D-26-[105]_{anisotrop} 12.4% (*w/w*) in CDCl₃ (grün), (+)-Menthol *ent*-**135** in PPIC-D-AlaDec *poly*-D-26-[105]_{anisotrop} 12.7% (*w/w*) in CDCl₃ (orange).

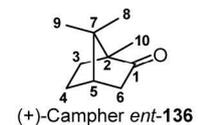
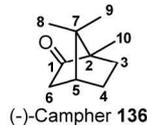
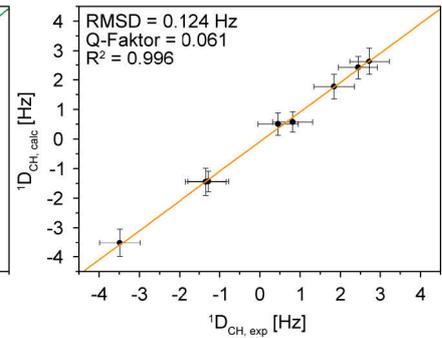
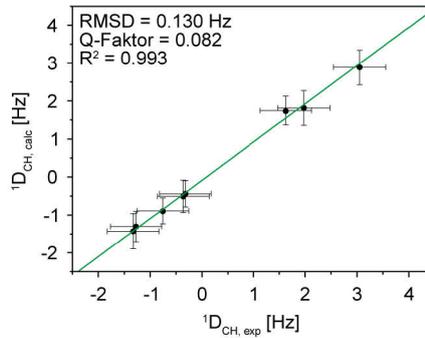
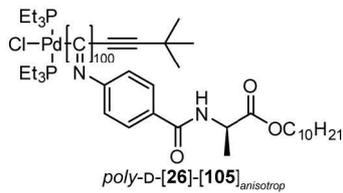
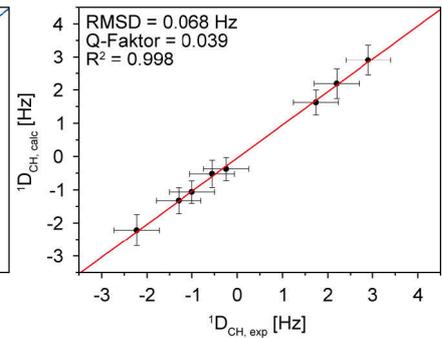
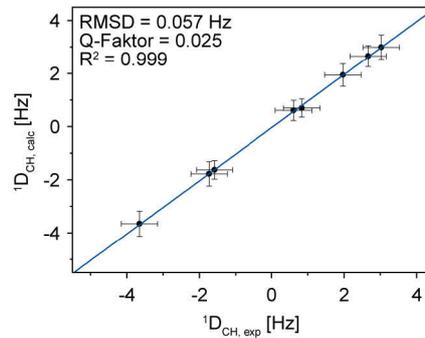
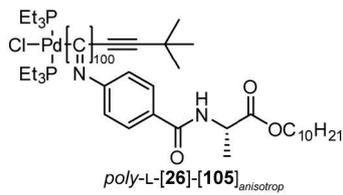
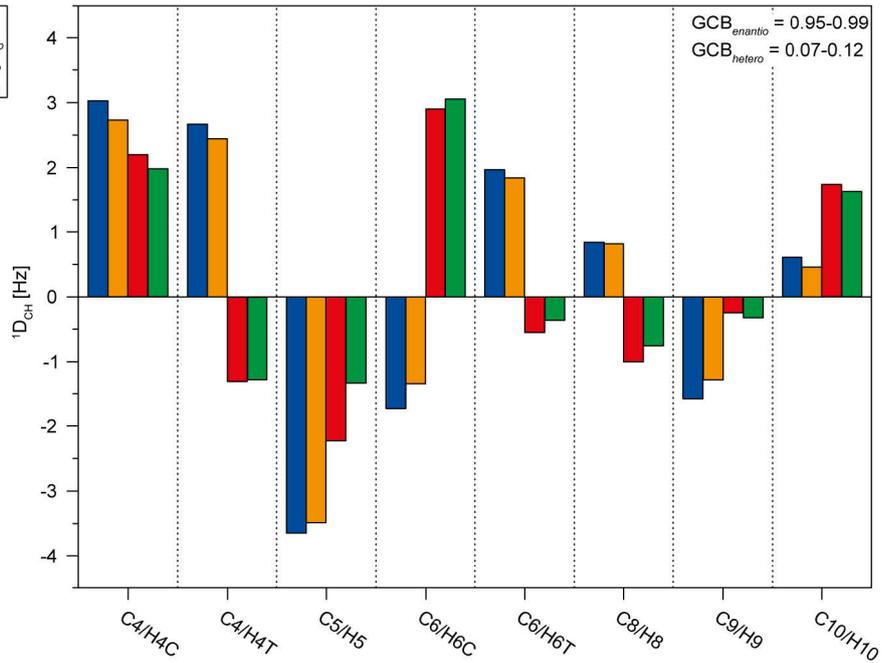
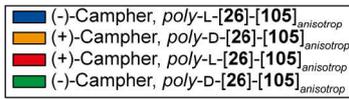


Abbildung 8-6: Extrahierte RDCs von Campher aus LLC-Phasen. (-)-Campher 136 in PPIC-L-AlaDec *poly-L*-26-[105]_{anisotrop} 12.6% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), (+)-Campher *ent*-136 in PPIC-L-AlaDec *poly-L*-26-[105]_{anisotrop} 12.5% (*w/w*) in CDCl₃ (rot), (-)-Campher 136 in PPIC-D-AlaDec *poly-D*-26-[105]_{anisotrop} 12.6% (*w/w*) in CDCl₃ (grün), (+)-Campher *ent*-136 in PPIC-D-AlaDec *poly-D*-26-[105]_{anisotrop} 12.0% (*w/w*) in CDCl₃ (orange).

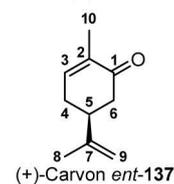
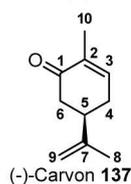
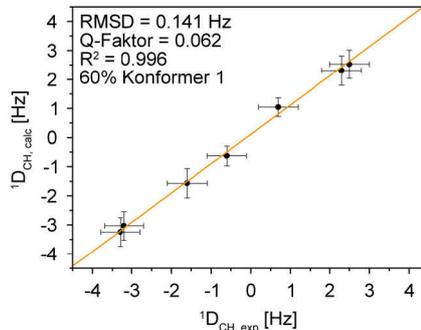
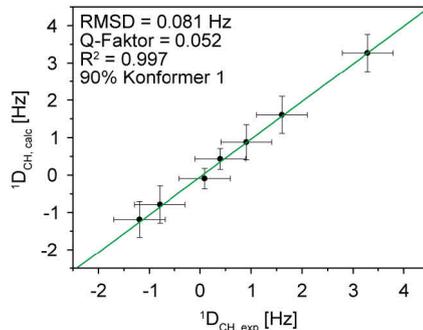
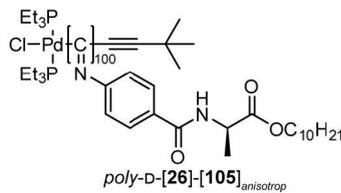
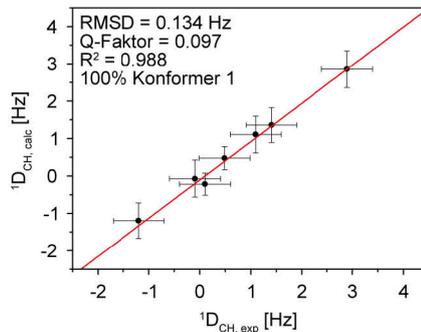
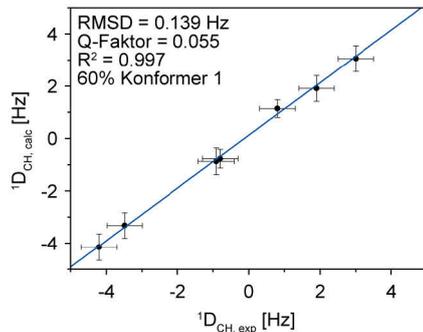
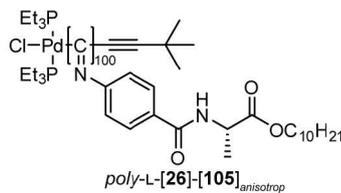
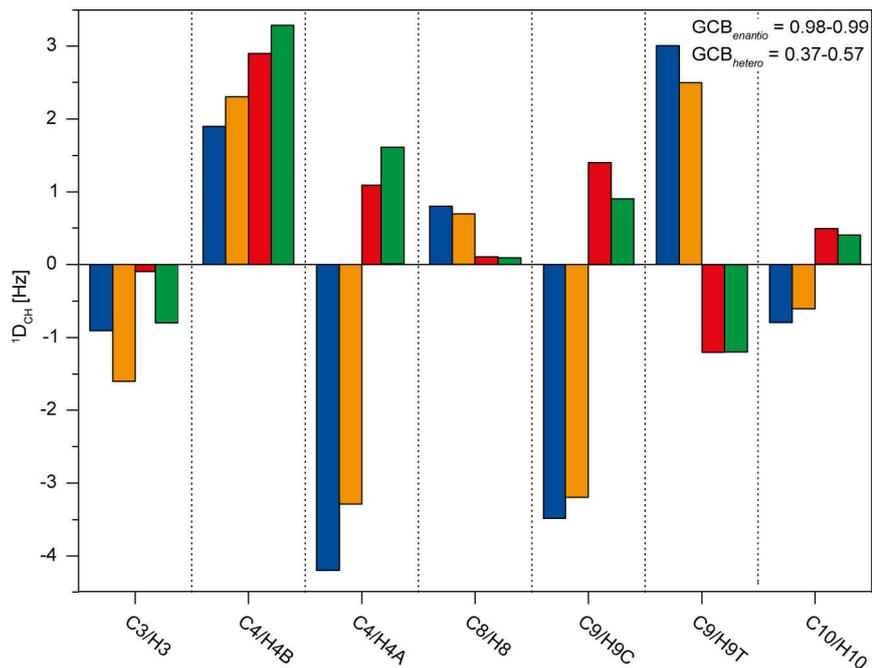
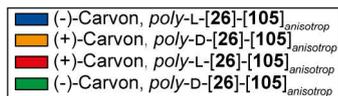


Abbildung 8-7: Extrahierte RDCs von Carvon aus LLC-Phasen. (-)-Carvon 137 in PPIC-L-AlaDec *poly-L*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.6% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), (+)-Carvon *ent*-137 in PPIC-L-AlaDec *poly-L*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.4% (*w/w*) in CDCl₃ (rot), (-)-Carvon 137 in PPIC-D-AlaDec *poly-D*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.9% (*w/w*) in CDCl₃ (grün), (+)-Carvon *ent*-137 in PPIC-D-AlaDec *poly-D*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.5% (*w/w*) in CDCl₃ (orange).

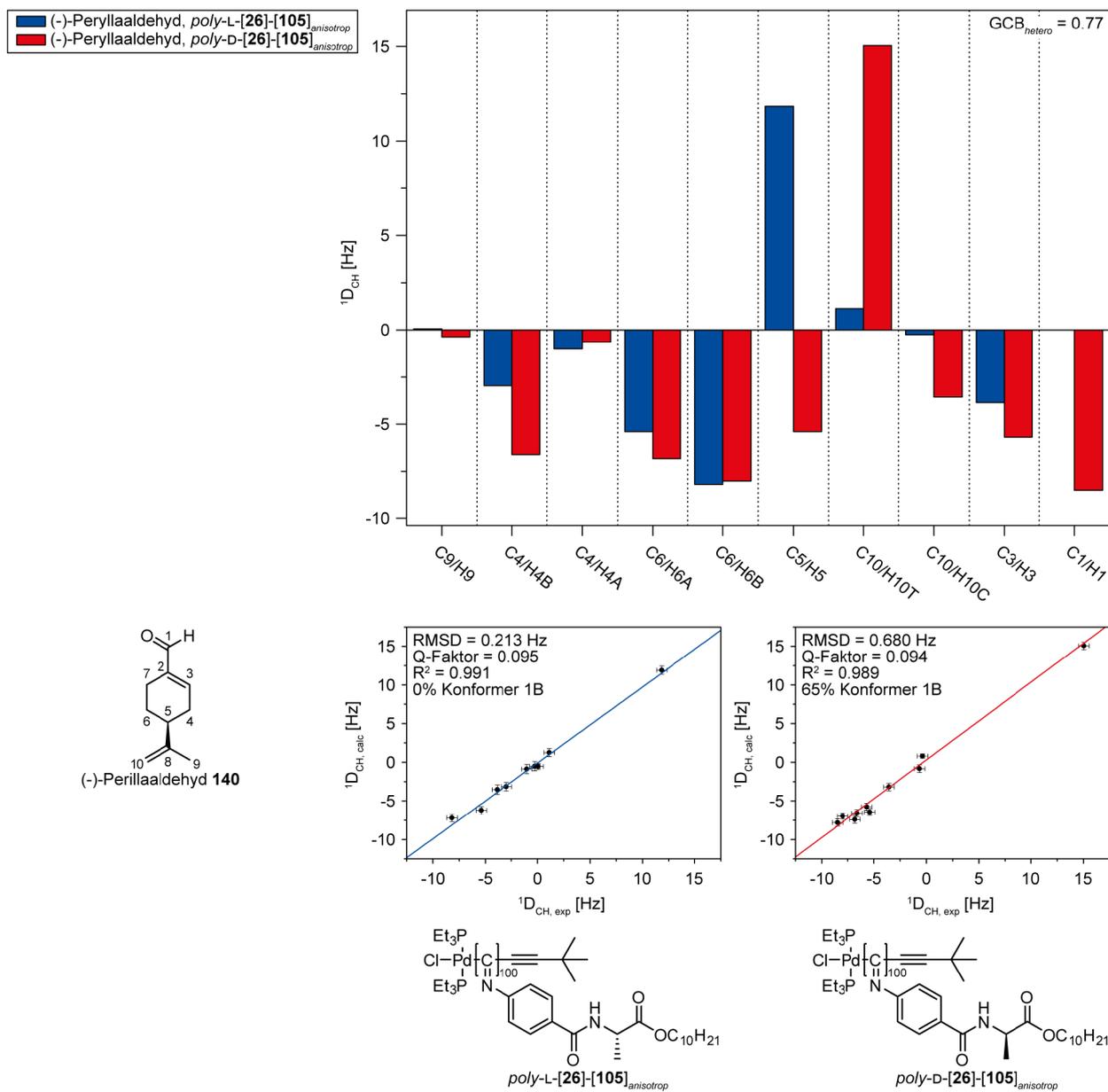


Abbildung 8-8: Extrahierte RDCs von (-)-Peryllaaldehyd aus LLC-Phasen. (-)-Peryllaaldehyd **140** in PPIC-L-AlaDec $poly-L-26-[105]_{anisotrop}$ 12.9% (*w/w*) in $CDCl_3$ (blau), sowie in PPIC-D-AlaDec $poly-D-26-[105]_{anisotrop}$ 12.6% (*w/w*) in $CDCl_3$ (rot).

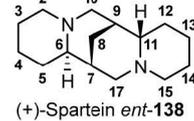
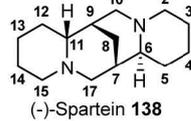
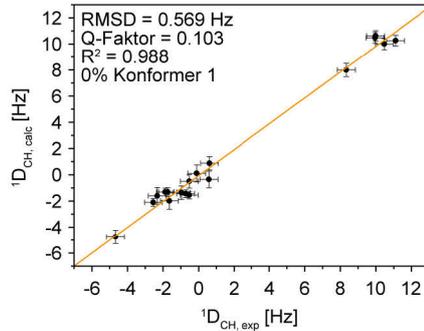
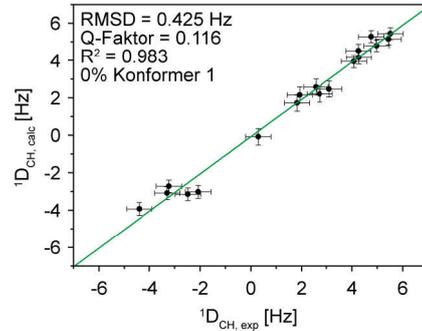
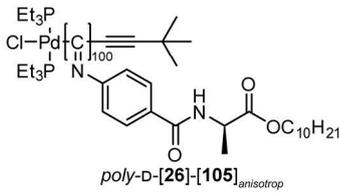
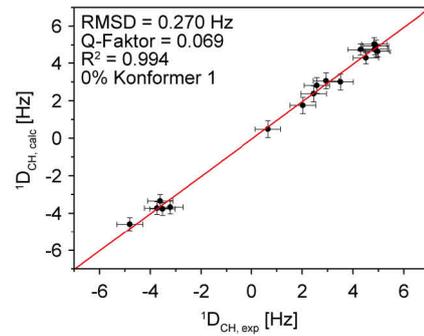
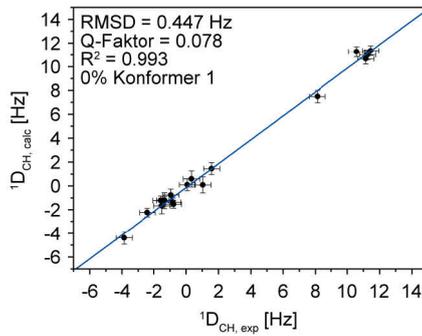
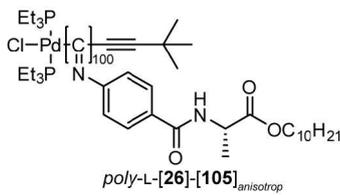
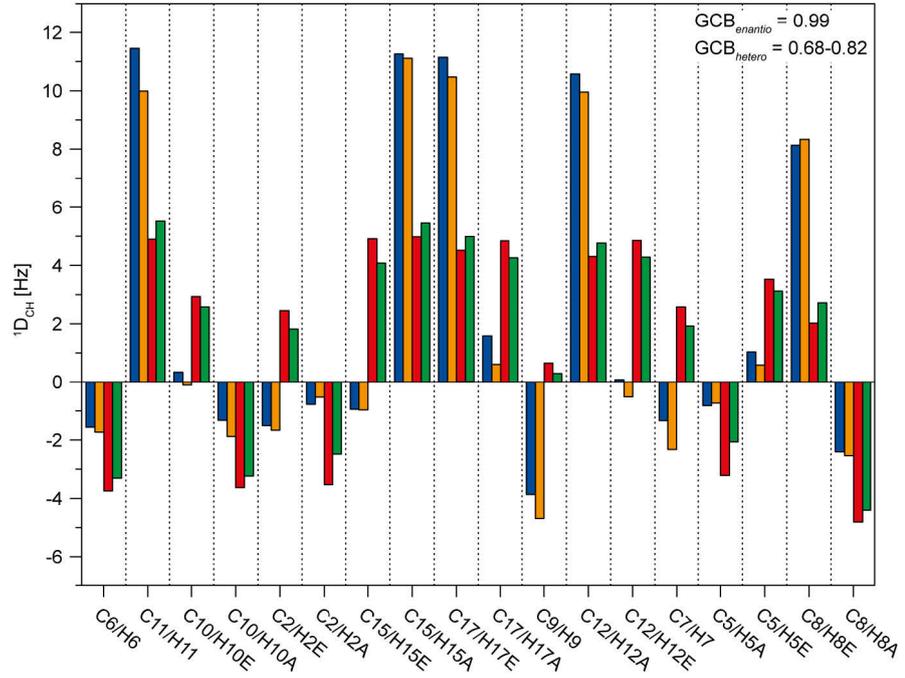
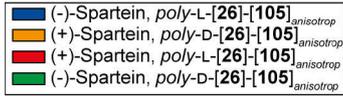


Abbildung 8-9: Extrahierte RDCs von Sparteine aus LLC-Phasen. (-)-Sparteine **138** in PPIC-L-AlaDec *polyL*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.7% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), (+)-Sparteine *ent*-**138** in PPIC-L-AlaDec *polyL*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.8% (*w/w*) in CDCl₃ (rot), (-)-Sparteine **138** in PPIC-D-AlaDec *polyD*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.7% (*w/w*) in CDCl₃ (grün), (+)-Sparteine *ent*-**138** in PPIC-D-AlaDec *polyD*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.5% (*w/w*) in CDCl₃ (orange).

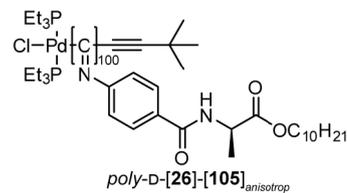
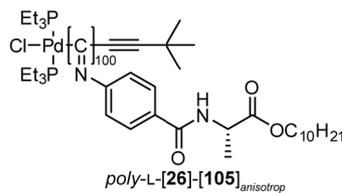
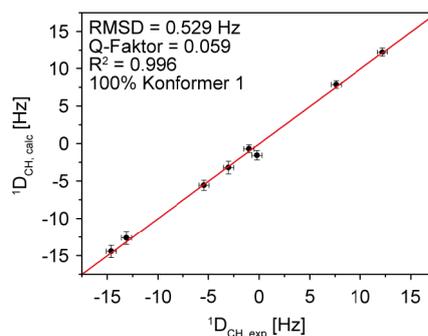
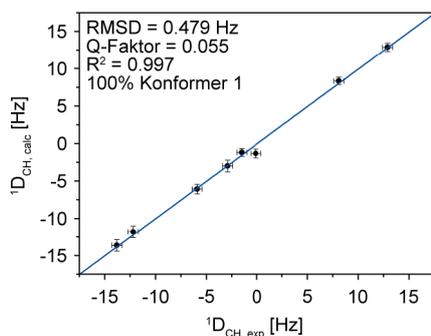
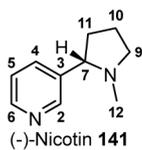
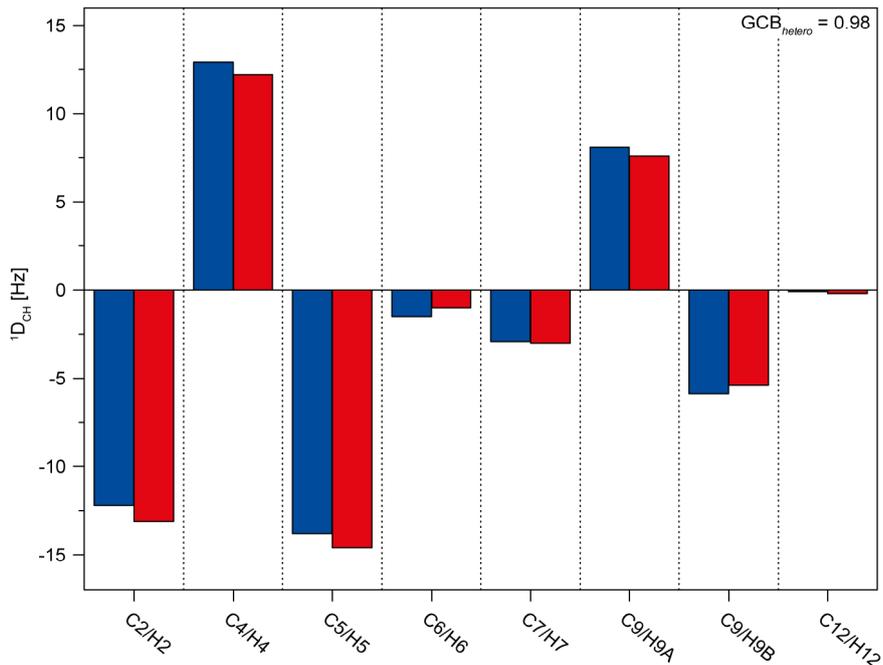
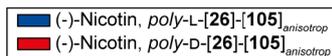


Abbildung 8-10: Extrahierte RDCs von (-)-Nicotin aus LLC-Phasen. (-)-Nicotin 141 in PPIC-L-AlaDec *poly-L*-26-[105]_{anisotrop} 12.4% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), sowie in PPIC-D-AlaDec *poly-D*-26-[105]_{anisotrop} 12.7% (*w/w*) in CDCl₃ (rot).

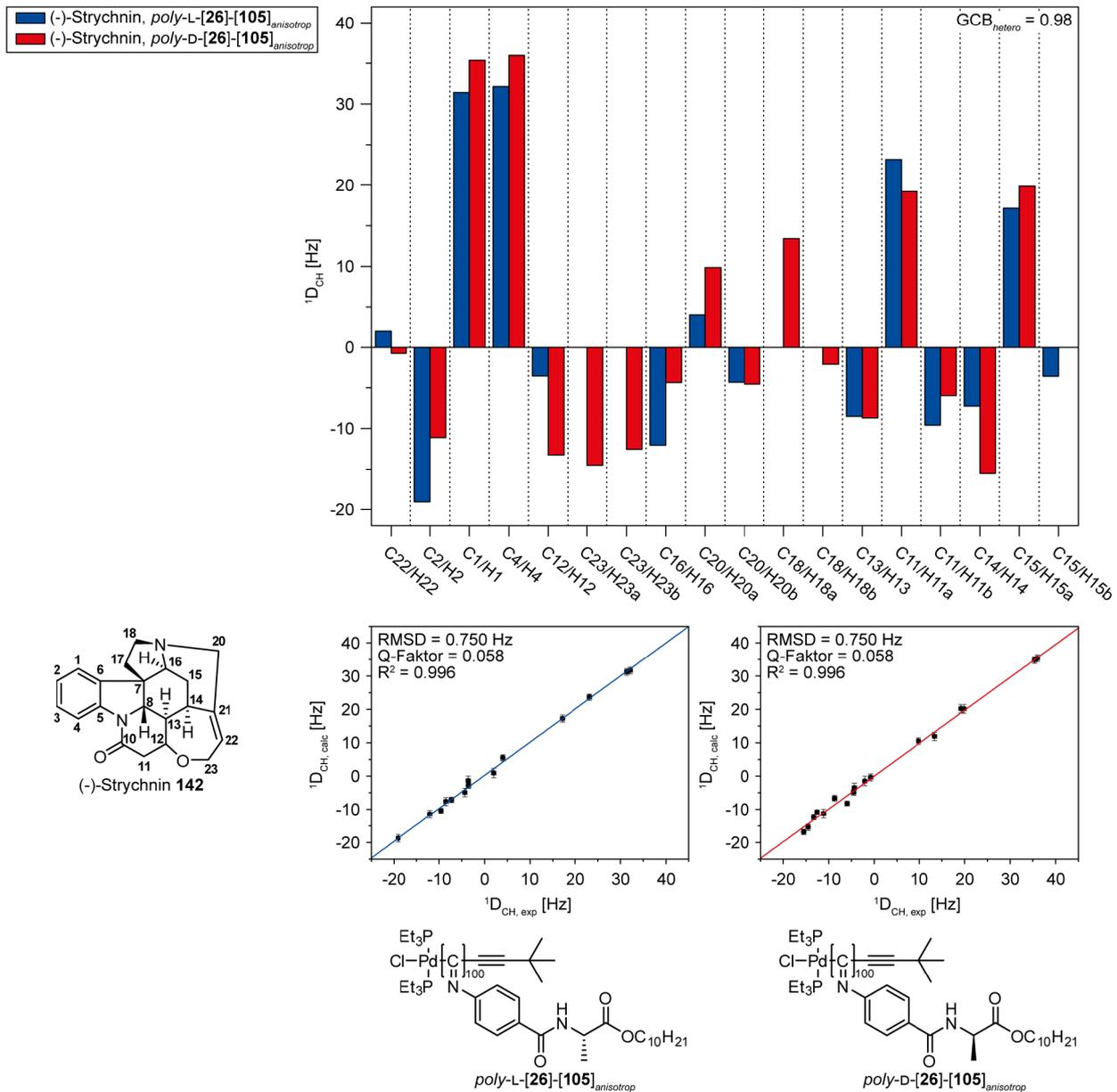


Abbildung 8-11: Extrahierte RDCs von (-)-Strychnin aus LLC-Phasen. (-)-Strychnin **142** in PPIC-L-AlaDec *poly-L*-[26]-[105]_{anisotrop} 13.1% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), sowie in PPIC-D-AlaDec *poly-D*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.5% (*w/w*) in CDCl₃ (rot).

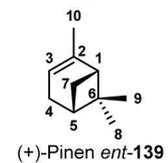
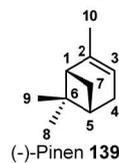
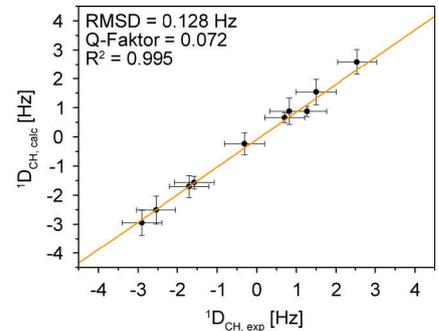
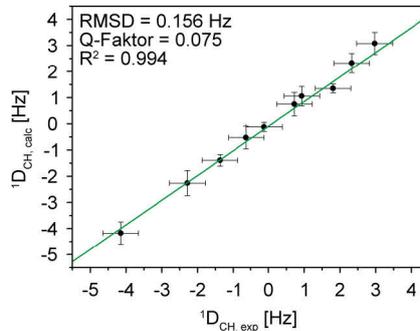
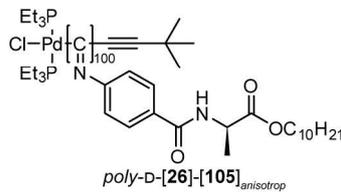
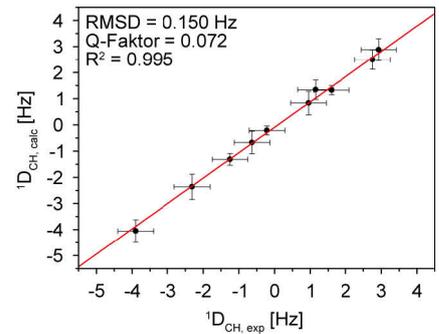
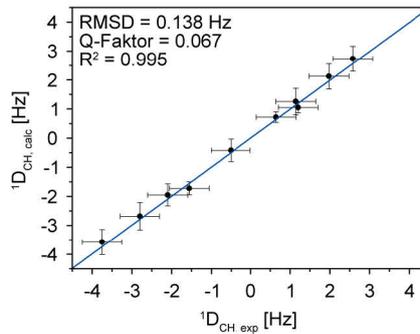
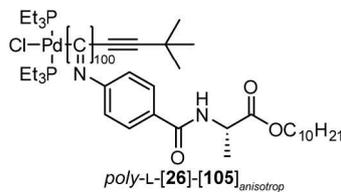
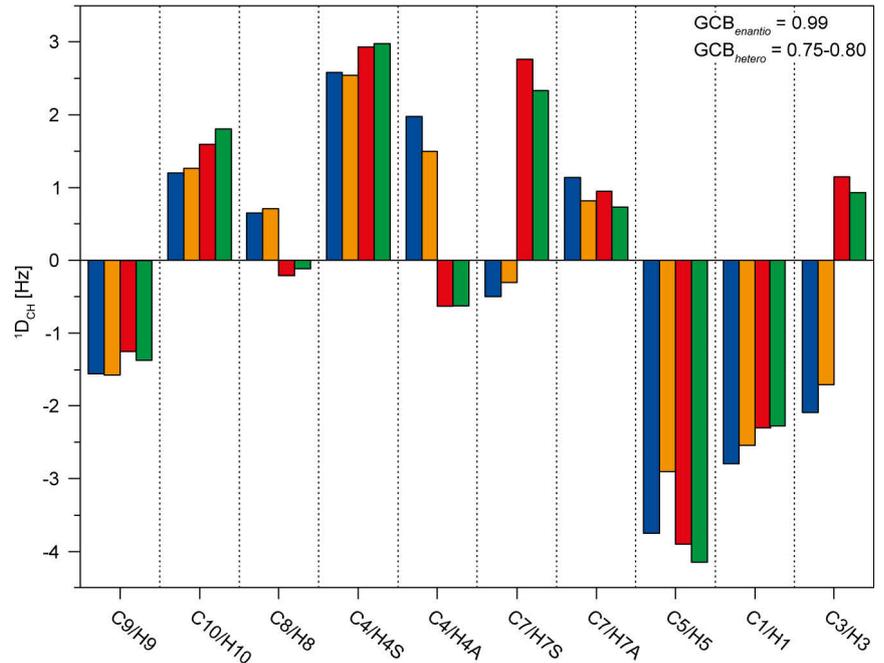
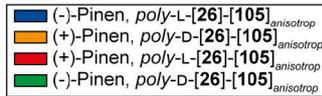


Abbildung 8-12: Extrahierte RDCs von Pinen aus LLC-Phasen. (-)-Pinen 139 in PPIC-L-AlaDec *poly-L*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.7% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), (+)-Pinen *ent*-139 in PPIC-L-AlaDec *poly-L*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.5% (*w/w*) in CDCl₃ (rot), (-)-Pinen 139 in PPIC-D-AlaDec *poly-D*-[26]-[105]_{anisotrop} 13.1% (*w/w*) in CDCl₃ (grün), (+)-Pinen *ent*-139 in PPIC-D-AlaDec *poly-D*-[26]-[105]_{anisotrop} 12.7% (*w/w*) in CDCl₃ (orange).

■ (-)-Menthol, *poly*-L-[29]-[105]
■ (+)-Menthol, *poly*-L-[29]-[105]

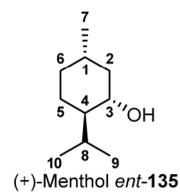
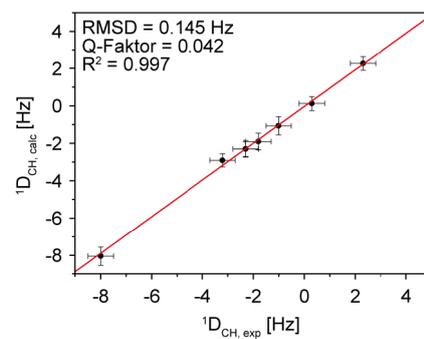
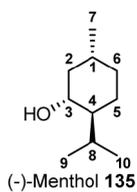
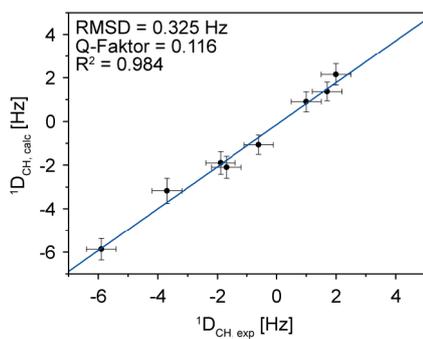
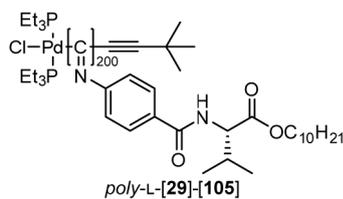
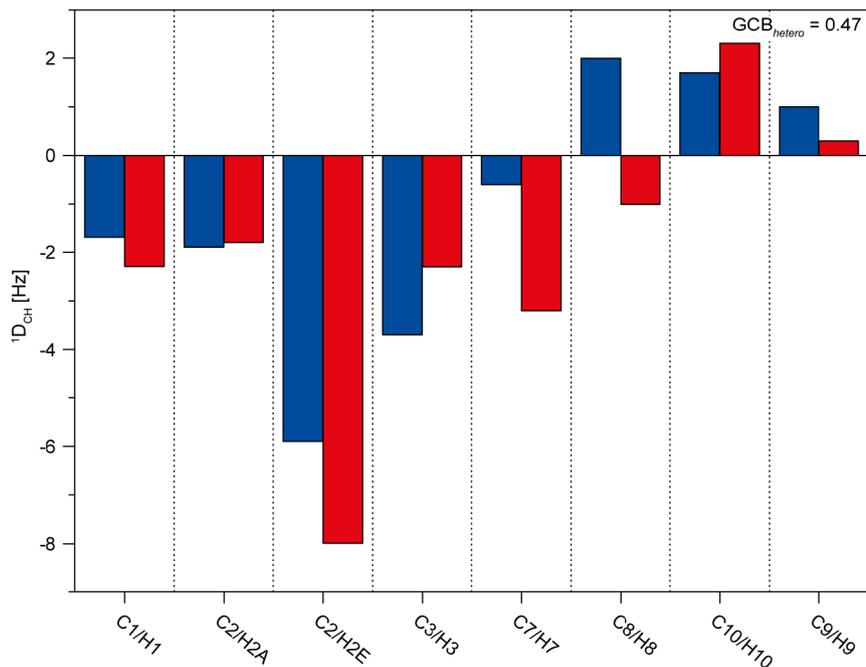


Abbildung 8-14: Extrahierte RDCs von Menthol aus LLC-Phasen. (-)-Menthol **135** in PPIC-L-ValDec *poly*-L-**29**-[**105**] 12.9% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), sowie (+)-Menthol *ent*-**135** in PPIC-L-ValDec *poly*-L-**29**-[**105**] 12.4% (*w/w*) in CDCl₃ (rot).

■ (-)-Campher, *poly-L*-[29]-[105]
■ (+)-Campher, *poly-L*-[29]-[105]

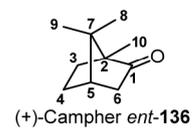
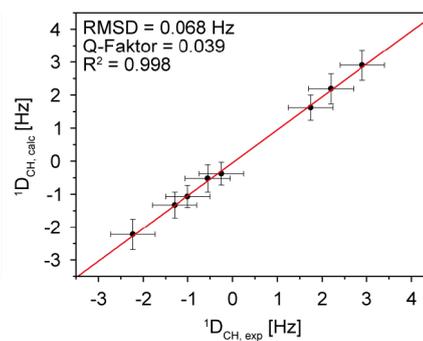
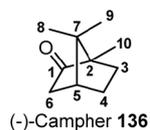
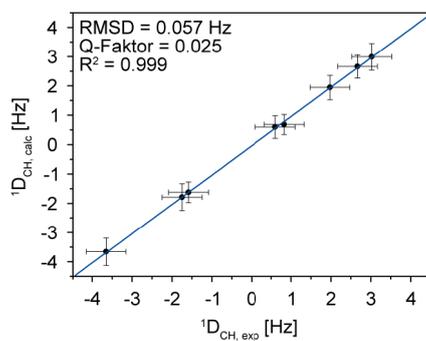
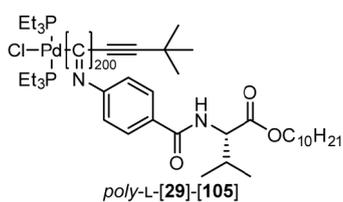
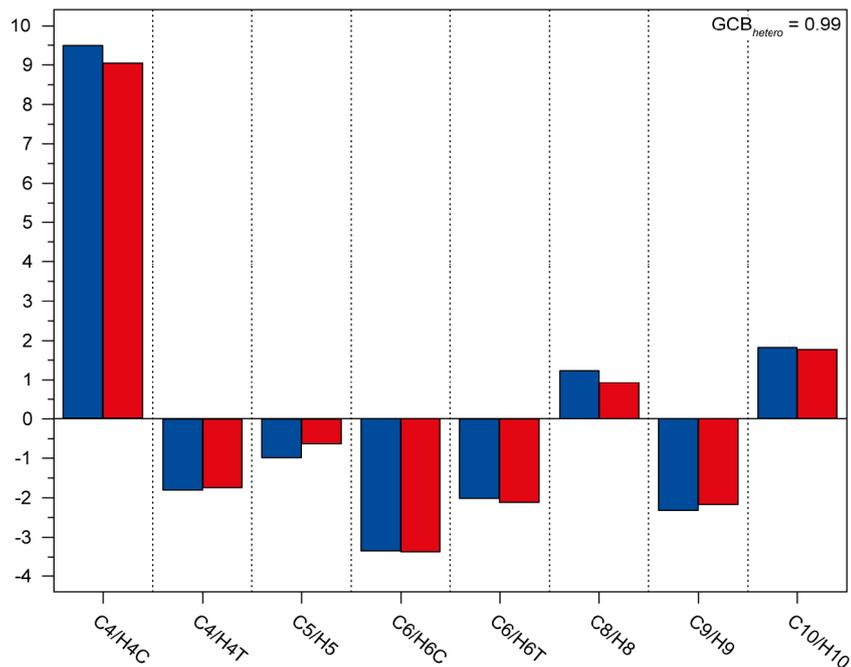


Abbildung 8-15: Extrahierte RDCs von Campher aus LLC-Phasen. (-)-Campher **136** in PPIC-L-ValDec *poly-L*-[29]-[105] 12.3% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), sowie (+)-Campher *ent*-**136** in PPIC-L-ValDec *poly-L*-[29]-[105] 12.4% (*w/w*) in CDCl₃ (rot).

■ (-)-Carvon, *poly-L-[29]-[105]*
■ (+)-Carvon, *poly-L-[29]-[105]*

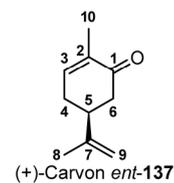
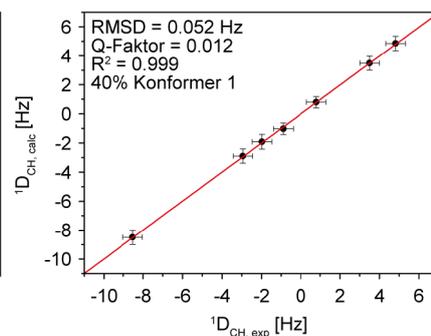
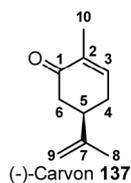
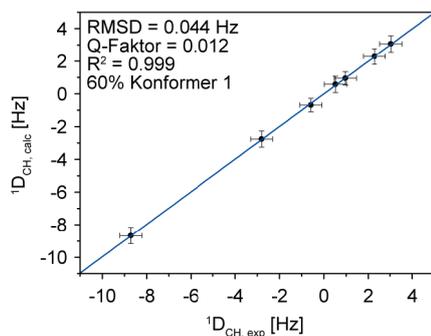
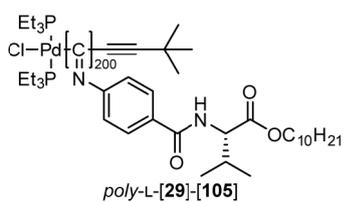
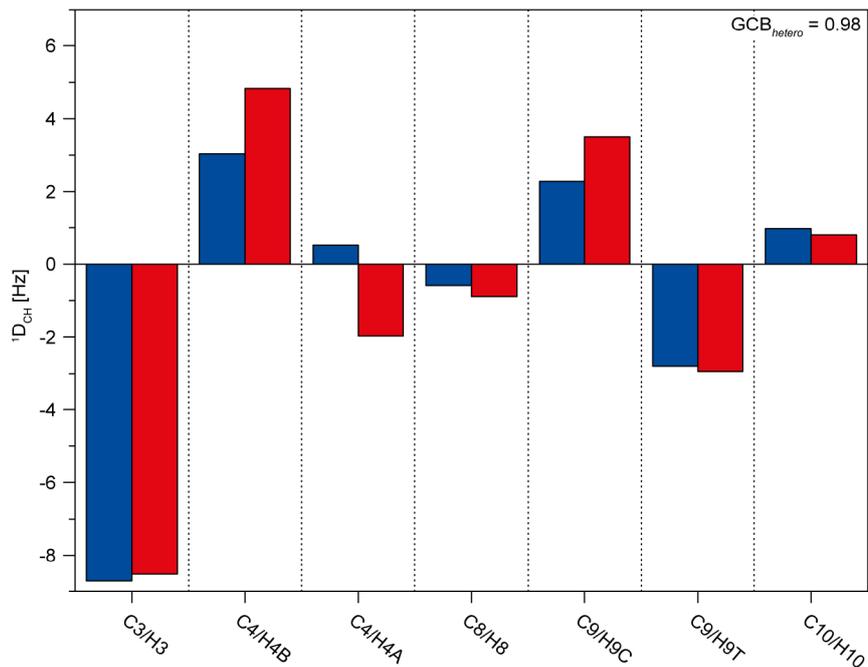


Abbildung 8-16: Extrahierte RDCs von Carvon aus LLC-Phasen. (-)-Carvon **137** in PPIC-L-ValDec *poly-L-29-[105]* 12.3% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), sowie (+)-Carvon *ent*-**137** in PPIC-L-ValDec *poly-L-29-[105]* 12.4% (*w/w*) in CDCl₃ (rot).

■ (-)-Sparteine, *poly-L*-[29]-[105]
■ (+)-Sparteine, *poly-L*-[29]-[105]

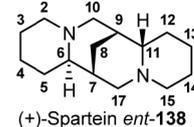
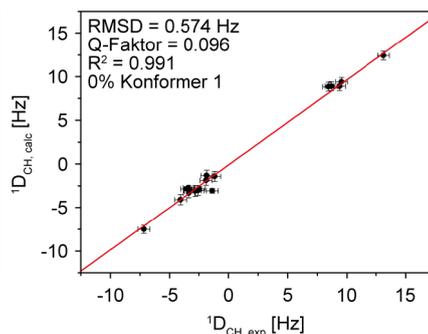
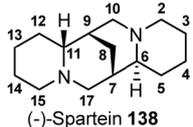
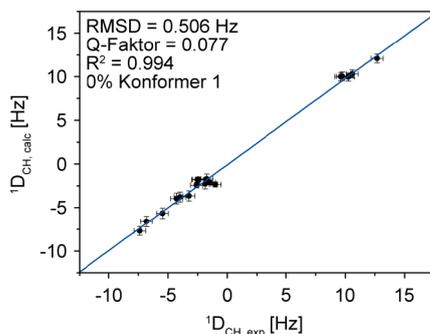
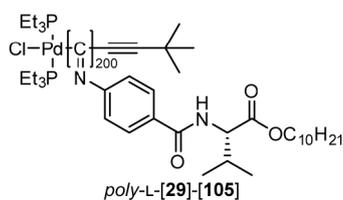
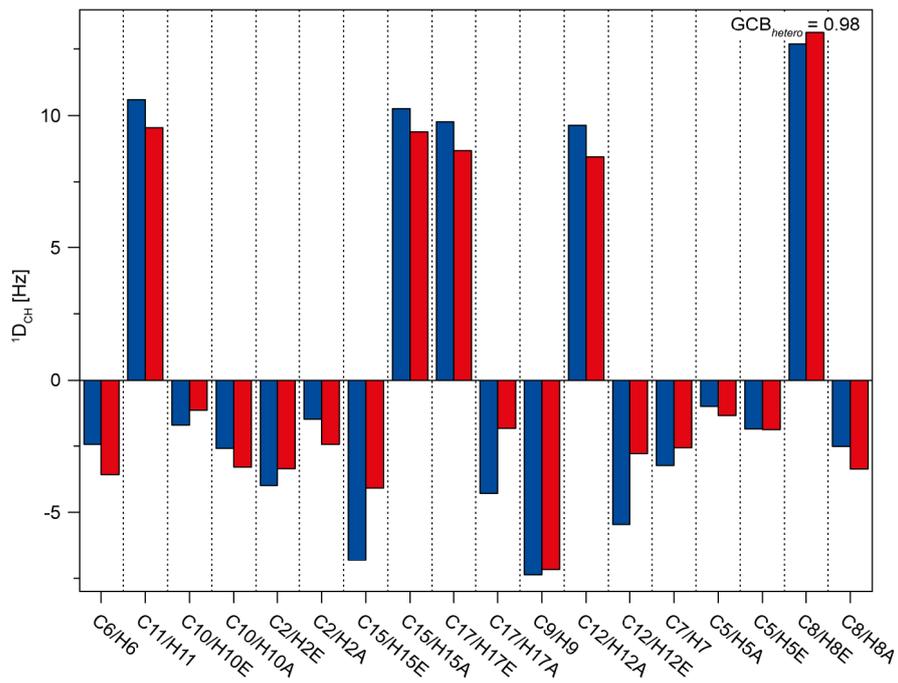


Abbildung 8-17: Extrahierte RDCs von Sparteine aus LLC-Phasen. (-)-Sparteine **138** in PPIC-L-ValDec *poly-L*-29-[105] 12.3% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), sowie (+)-Sparteine *ent*-**138** in PPIC-L-ValDec *poly-L*-29-[105] 12.5% (*w/w*) in CDCl₃ (rot).

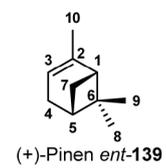
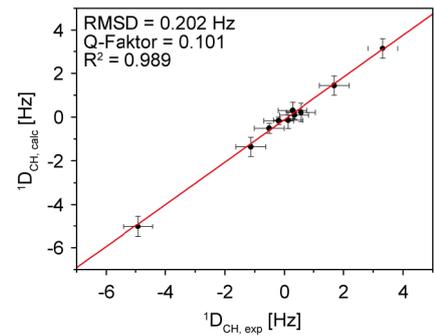
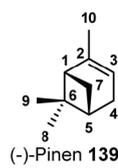
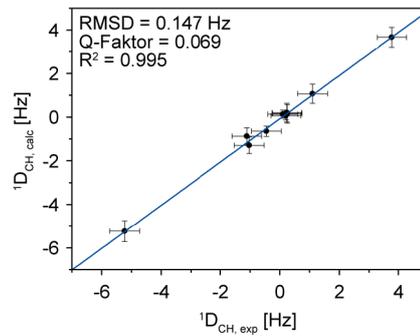
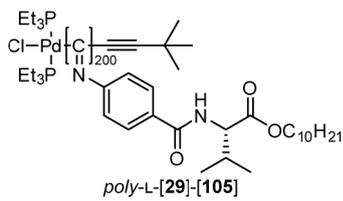
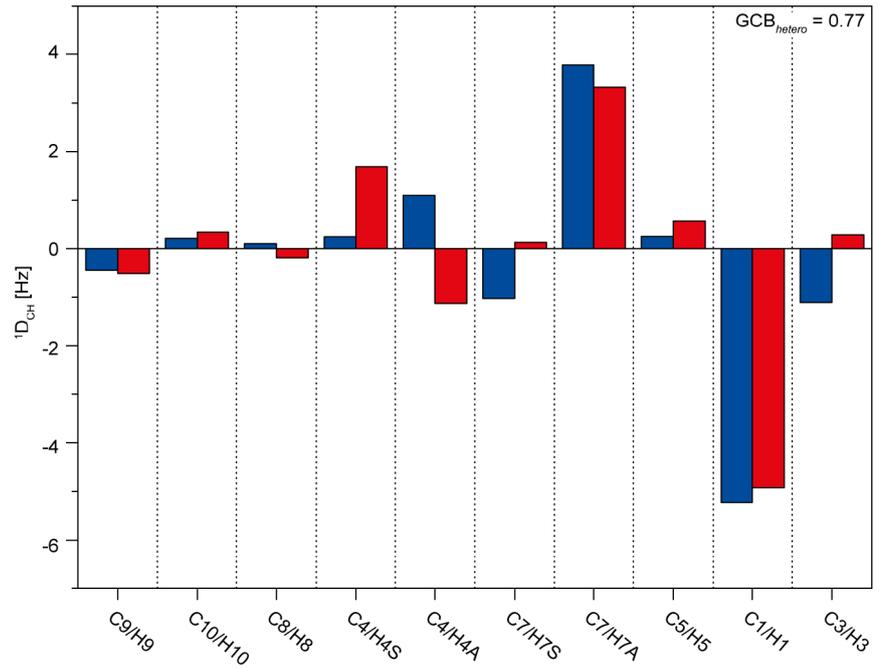
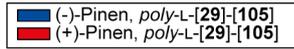


Abbildung 8-18: Extrahierte RDCs von Pinen aus LLC-Phasen. (-)-Pinen **139** in PPIC-L-ValDec *poly-L-29-[105]* 12.3% (*w/w*) in CDCl₃ (blau), sowie (+)-Pinen *ent*-**139** in PPIC-L-ValDec *poly-L-29-[105]* 12.4% (*w/w*) in CDCl₃ (rot).

8.5 Verzeichnisse

8.5.1 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1:** Links: Diederwinkel zwischen zwei Protonen (rot), die an Heteroatome binden. Rechts: Größe der 3J -Kopplung in Abhängigkeit des Diederwinkels beschrieben durch die KARPLUS-Gleichung 1. Abbildung angelehnt an die Literatur.^[41]3
- Abbildung 2-2:** Übersicht der wichtigsten NMR-Parameter zur Gewinnung von 3D-Strukturinformationen durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. In isotroper Umgebung kann hierfür die indirekte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in Form der skalaren Kopplung (rot) oder der NOE als Dipol-Dipol-Relaxation genutzt werden. In anisotroper Umgebung ist die Bestimmung von Winkeln und Abständen von internuclearen Vektoren durch direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich. Abbildung angelehnt an die Literatur.^[41]4
- Abbildung 2-3:** Schematische Darstellung der Aufspaltung der Energieniveaus eines Deuteriumkerns ($I=1$) durch den ZEEMAN-Effekt in isotroper Umgebung (blau) und den Einfluss des EFG in anisotroper Umgebung (grün), der zur Aufhebung der Entartung und somit zur Aufspaltung im ^2H -NMR-Spektrum führt, wobei hier eine positive Quadrupolaufspaltung angenommen wird.^[50-51]5
- Abbildung 2-4:** Schematische Darstellung der dipolaren Wechselwirkung zwischen den Kernspins I und S. **A,B:** Das durch den Spin I induzierte Magnetfeld addiert sich zum äußeren Magnetfeld B_0 und führt so zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz des Spin S. Wegen der gleichverteilten Population von parallelen und antiparallelen Spins kann die dipolare Kopplung als Splitting $2DIS$ beobachtet werden (**C**). Bei konstantem r_{IS} ist die dipolare Kopplung proportional zu $3\cos 2\theta - 1$ (Gleichung 9) und kann zur Winkelbestimmung relativ zum äußeren Magnetfeld B_0 genutzt werden (**D**). Abbildung leicht modifiziert nach Literatur.^[12]8
- Abbildung 2-5:** Anomere von 4,6-O-Ethyliden-D-glucose. Die C-H-Bindungen mit gleicher Ausrichtung des Bindungsvektors sind schwarz hinterlegt, die sich unterscheidenden rot. Den Protonen sind jeweils die extrahierten RDCs zugeordnet.^[54, 61]9
- Abbildung 2-6:** Schematische Darstellung der softwarebasierten RDC-Analyse. Zunächst wird mittels experimenteller Daten und einem Strukturvorschlag der Alignmentstensor **A** berechnet (blauer Pfad). Mit diesem und dem Strukturvorschlag werden theoretische RDCs berechnet (roter Pfad), die dann mit den experimentellen Werten verglichen werden können (grüner Pfad) und zu einem guten (blaue Punkte) oder schlechtem Fit (rote Punkte) führen.11

Abbildung 2-7:	Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Analyten und einem helikal-chiralem Alignmentmedium und die jeweiligen Beziehungen der erhaltenen Tensoren zueinander.	13
Abbildung 2-8:	Schematische Darstellung des Quellvorgangs eines Polymergels im NMR-Röhrchen. Das Gel quillt zunächst isotrop, wobei sich das Analytmolekül uneingeschränkt in den Kavitäten bewegen kann. Sind die Wände des NMR-Röhrchens erreicht, kann das Gel nur noch nach oben quellen, sodass die Kavitäten gestreckt werden und eine Vorzugsorientierung auf den Analyten induziert wird.	15
Abbildung 2-9:	Schematische Darstellung verschiedener flüssigkristalliner Phasen für kalamitische (nematisch, cholesterisch, smektisch) und diskotische Mesogene (kolumnar). Der Übergang zwischen den Phasen kann fließend sein, sodass mehrere dieser Phasen nebeneinander vorliegen. Die smektischen Phasen sind unterteilt in A, C, B, F und L, wobei hier die Phase A dargestellt ist.	16
Abbildung 2-10:	Auswahl an Verbindungen, die supramolekulare Überstrukturen ausbilden. Dargestellt sind BTAs und Oligopeptide.	18
Abbildung 2-11:	Überblick synthetischer helikal-chiraler Polymere und Einordnung nach Größe der Inversionsbarriere der Helix. Abbildung angelehnt an die Literatur. ^[130]	19
Abbildung 2-12:	Übersicht einiger Orientierungsmedien auf Basis von Polypeptiden. Dargestellt sind PBLG <i>poly-L-17</i> , PELG <i>poly-L-18</i> , PBPLMG ^[20] <i>poly-L-19</i> , PBLA ^[21] <i>poly-L-20</i> , PpFABLA ^[23] <i>poly-L-21</i> , PPLA ^[22] <i>poly-L-22</i> und PCBL ^[24-25] <i>poly-L-23</i> .	20
Abbildung 2-13:	Überblick der in der Gruppe um REGGELIN verwendeten Orientierungsmedien. ^[27-28, 133, 135, 137-138] Die PPAs und PICs sind an die Strukturen von YASHIMA <i>et al.</i> angelehnt. ^[32-33, 139] Die Polymere <i>poly-L-25</i> und <i>poly-L-26-[27]</i> wurden zudem von BERGER <i>et al.</i> auf ihre Orientierungseigenschaften untersucht. ^[26, 134]	21
Abbildung 2-14:	Schematisch dargestellte zweiphasige Polymerprobe. In diesem Fall ist die anisotrope Phase oben, die isotrope Phase unten. Im Messfenster des NMR-Spektrometers sind beide Phasen vorhanden, sodass sowohl das Dublett des ² H in anisotroper als auch das Singulett in isotroper Umgebung im Spektrum zu erkennen ist (links). Aufgelöst werden kann dies durch ein ² H-Image-Experiment (rechts). ^[140]	22
Abbildung 2-15:	Übersicht der gängigen Initiatoren der Polymerisation von Isocyaniden. Abbildung modifiziert nach Literatur. ^[29, 141]	23

Abbildung 2-16: <i>merry-go-round</i> -Mechanismus der durch Nickelsalze initiierten Polymerisation von Isocyaniden. ^[144]	24
Abbildung 2-17: Polyphenylisocyanide mit verschiedenen Funktionellen Gruppen in der Seitenkette, die die helikale Überstruktur durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren. ^[33, 139]	25
Abbildung 2-18: Schematische Darstellung der fraktionierten Fällung von <i>poly-L-26</i> -[34]. Die so getrennten diastereomeren Polymere konnten als Makroinitiatoren zur Synthese von Blockcopolymeren verwendet werden, wobei der Drehsinn der Helix erhalten wurde. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. ^[34]	29
Abbildung 2-19: Übersicht bekannter Palladium-Alkin-Komplexe, die synthetisiert und zur Polymerisation von PICs verwendet wurden. ^[36-37, 146-147]	30
Abbildung 2-20: Mit den chiralen Reagentien 86 , 87 und 88 wird eine chirale Induktion bei der Polymerisation von PIC-AibDec 73 beobachtet. ^[167-170]	31
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angestrebten Ziele	32
Abbildung 4-1: GPC-Chromatogramme der Polymere (links) sowie die dazugehörigen CD-Spektren bei 20°C (rechts).	36
Abbildung 4-2: Zeitabhängige CD-Spektren während des <i>annealing</i> von <i>poly-L-26</i> -[66] in Toluol bei 100°C.	37
Abbildung 4-3: CD-Spektren der erhaltenen Polymere bei 20°C in Chloroform.....	41
Abbildung 4-4: Einkristallstrukturen der Aryl-substituierten Palladium-Alkin-Komplexe 107 , 65 ^[37] und 108	42
Abbildung 4-5: Schematische Darstellung der relativen Lagen der LUMOs bei elektronenziehendem Rest R ¹ bzw. elektronenschiebendem Rest R ¹ am Aromaten (links). Ungestörte π-Rückbindung vom Metall auf das Acetylen (rechts oben) sowie der gestörte Fall durch das transständig koordinierte Isocyanid (rechts unten).	43
Abbildung 4-6: CD-Spektren von PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105], PPIC-L-PheDec <i>poly-L-121</i> -[105], PPIC-L-SerDec <i>poly-L-127</i> -[105], PPIC-L-TyrDec <i>poly-L-129</i> -[105], PPIC-L-TrpDec <i>poly-L-131</i> -[105] und PPIC-L-MetSerphenolDec <i>poly-L-114</i> -[105] gemessen bei 20°C in Chloroform.....	48

Abbildung 4-7: GPC-Chromatogramme der Polymere (links) sowie die dazugehörigen CD-Spektren bei 20°C (rechts).	51
Abbildung 4-8: GPC-Chromatogramme der Polymere <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> und <i>poly-L-26-b-D-26-[105]</i> (links) sowie die dazugehörigen CD-Spektren bei 20°C (rechts).	53
Abbildung 4-9: In dieser Arbeit verwendete Analyten zur Extraktion von RDCs. Diese wurden von WESP untersucht, sodass ein Vergleich der Daten möglich ist. ^[28, 172] Alle hier gezeigten Analyten wurden in <i>poly-D-26-[105]_{anisotrop}</i> und <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> gemessen, wegen der Verfügbarkeit beider Enantiomere wurde nur die linken sechs Analyten in <i>poly-L-29-[105]</i> vermessen.	54
Abbildung 4-10: HSQC-CLIP-Spektren (500 MHz, 300 K) von (-)-IPC 3 (blau) und (+)-IPC <i>ent-3</i> (rot) in LLC-Phasen von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> sowie (-)-IPC 3 in isotroper Umgebung (schwarz).	55
Abbildung 4-11: Extrahierte RDCs von IPC 3 aus LLC-Phasen. (-)-IPC 3 in PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (blau), (+)-IPC <i>ent-3</i> in PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26-[105]_{anisotrop}</i> 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (orange), (+)-IPC <i>ent-3</i> in PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> 13.8% (w/w) in CDCl ₃ (rot), (-)-IPC 3 in PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26-[105]_{anisotrop}</i> 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (grün).	56
Abbildung 4-12: Korrelationen aus experimentellen und mittels <i>ConArch⁺</i> berechneten RDCs aus Phasen von (-)-IPC 3 in PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (blau), (+)-IPC <i>ent-3</i> in PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26-[105]_{anisotrop}</i> 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (orange), (+)-IPC <i>ent-3</i> in PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> 13.8% (w/w) in CDCl ₃ (rot), (-)-IPC 3 in PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26-[105]_{anisotrop}</i> 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (grün).	57
Abbildung 4-13: GCB-Matrix der Tensorvergleiche von (-)-IPC 3 und (+)-IPC <i>ent-3</i> in PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> und PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26-[105]_{anisotrop}</i> . Die enantiomorphen Tensoren aufsteigender Vergleiche befinden sich auf der Diagonalen.	58
Abbildung 4-14: Mittels DFT berechnete Konformere von Carvon 137 , die für die MCST-Methode verwendet wurden.	60
Abbildung 4-15: Mittels DFT berechnete Konformere von (-)-Perillaaldehyd 140 . Für die MCST-Methode wurden aufgrund der Vorarbeit von KRUPP nur Konformere 1B und 2B verwendet. ^[181]	61
Abbildung 4-16: Mittels DFT berechnete Konformere von Spartein 138 , die für die MCST-Methode verwendet wurden.	61

Abbildung 4-17: Mittels DFT berechnete Konformere von Nicotin 141 , die für die MCST-Methode verwendet wurden.	62
Abbildung 4-18: Übersicht der GCB-Werte aus der Breitbandstudie mit PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[105] _{anisotrop} (blau) und Gegenüberstellung mit den von WESP erhaltenen Werte mit PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[27] (rot). ^[28]	63
Abbildung 4-19: Übersicht der GCB-Werte aus der Breitbandstudie mit PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] (blau) und Gegenüberstellung mit den von WESP erhaltenen Werte mit PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[27] (rot). ^[28]	65
Abbildung 4-20: Extrahierte RDCs von IPC aus LLC-Phasen. (-)-IPC 3 in PPIC-L-AlaDec- <i>b-D</i> -AlaDec <i>poly-L-26-b-D-26</i> -[105] 13.0% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie (+)-IPC <i>ent-3</i> in PPIC-L-AlaDec- <i>b-D</i> -AlaDec <i>poly-L-26-b-D-26</i> -[105] 12.0% (w/w) in CDCl ₃ (rot).	66
Abbildung 4-21: GCB-Matrix der homo- und heterochiralen Tensorvergleiche von (-)-IPC 3 und (+)-IPC <i>ent-3</i> in PPIC-L-AlaDec- <i>b-D</i> -AlaDec <i>poly-L-26-b-D-26</i> -[105] und PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[27].	67
Abbildung 5-1: In dieser Arbeit synthetisierte Palladium-Alkin-Komplexe zur Polymerisation von Phenylisocyaniden. Die grün dargestellten Strukturen sind im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierte Komplexe.	68
Abbildung 5-2: In dieser Arbeit synthetisierte chirale Phenylisocyanidmonomere. Die grün dargestellten Strukturen sind im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierte Monomere.	69
Abbildung 5-3: Gegenüberstellung von insgesamt 9 Analyten, die in LLC-Phasen von <i>poly-L-26</i> -[105] _{anisotrop} und <i>poly-L-29</i> -[105] untersucht wurden.	70
Abbildung 5-4: Mögliche Palladium-Alkin-Komplexe, die zu erhöhter Diastereoselektivität in der Polymerisation von PPIC-L-AlaDec 26 führen.	71
Abbildung 5-5: Initiatorsystem aus Palladium-Alkin-Komplex 66 und chiralem bidentatem Phosphanligand 88 . ^[127, 169]	72
Abbildung 6-1: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[70].	107
Abbildung 6-2: GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[80].	108

Abbildung 6-3:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[105] (PS-486).	109
Abbildung 6-4:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[105] (PS-521).	110
Abbildung 6-5:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[106].	111
Abbildung 6-6:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[109].	112
Abbildung 6-7:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[66] (PS-462).	113
Abbildung 6-8:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[66] (PS-464).	114
Abbildung 6-9:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[66] (PS-470).	114
Abbildung 6-10:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[66] (PS-481).	114
Abbildung 6-11:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[107].	115
Abbildung 6-12:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[108].	116
Abbildung 6-13:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26</i> -[105] (PS-520).	117
Abbildung 6-14:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26</i> -[105] (PS-528).	118
Abbildung 6-15:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] (PS-497).	119
Abbildung 6-16:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] (PS-526).	119

Abbildung 6-17:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-PheDec <i>poly-L-121</i> -[105] (PS-519).....	120
Abbildung 6-18:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-PheDec <i>poly-L-121</i> -[105] (PS-527).....	120
Abbildung 6-19:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-SerDec <i>poly-L-127</i> -[105].	121
Abbildung 6-20:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-TyrDec <i>poly-L-129</i> -[105].	122
Abbildung 6-21:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-TrpDec <i>poly-L-131</i> -[105].	123
Abbildung 6-22:	GPC-Chromatogramm von PPIC-AibDec <i>poly-73</i> -[66].	124
Abbildung 6-23:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-MetSerphenolDec <i>poly-L-114</i> -[105].	125
Abbildung 6-24:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec-co-L-ValDec <i>poly-L-26-co-L-29</i> -[105].	126
Abbildung 6-25:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec-b-L-ValDec <i>poly-L-26-b-L-29</i> -[105].	127
Abbildung 6-26:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-ValDec-b-L-ValDec <i>poly-L-29-b-L-29</i> -[105].	128
Abbildung 6-27:	GPC-Chromatogramm (links) und temperaturabhängiges CD-Spektrum (rechts) von PPIC-L-AlaDec-b-D-AlaDec <i>poly-L-26-b-D-26</i> -[105].	129
Abbildung 8-1:	Kristallstrukturen von Komplex 109 (PS-381, links) und 70 (PS-383, rechts). .	145
Abbildung 8-2:	Elementarzellen von Komplex 109 (PS-381, links) und 70 (PS-383, rechts). ...	146
Abbildung 8-3:	Kristallstrukturen von Komplex 107 (PS-393, links) und 108 (PS-427, rechts).	147
Abbildung 8-4:	Elementarzellen von Komplex 107 (PS-393, links) und 108 (PS-427, rechts). .	148
Abbildung 8-5:	Extrahierte RDCs von Menthol aus LLC-Phasen. (-)-Menthol 135 in PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[105] _{anisotrop} 12.6% (w/w) in CDCl ₃ (blau), (+)-Menthol <i>ent-135</i> in PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26</i> -[105] _{anisotrop} 12.3% (w/w) in CDCl ₃ (rot), (-)-Menthol 135 in PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26</i> -	

[105] _{anisotrop} 12.4% (w/w) in CDCl ₃ (grün), (+)-Menthol <i>ent</i> -135 in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-	
[105] _{anisotrop} 12.7% (w/w) in CDCl ₃ (orange).....	156
Abbildung 8-6: Extrahierte RDCs von Campher aus LLC-Phasen. (-)-Campher 136 in PPIC-L-AlaDec	
<i>poly</i> -L-26-[105] _{anisotrop} 12.6% (w/w) in CDCl ₃ (blau), (+)-Campher <i>ent</i> -136 in PPIC-L-AlaDec	
<i>poly</i> -L-26-[105] _{anisotrop} 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (rot), (-)-Campher 136 in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-	
26-[105] _{anisotrop} 12.6% (w/w) in CDCl ₃ (grün), (+)-Campher <i>ent</i> -136 in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-	
26-[105] _{anisotrop} 12.0% (w/w) in CDCl ₃ (orange).	157
Abbildung 8-7: Extrahierte RDCs von Carvon aus LLC-Phasen. (-)-Carvon 137 in PPIC-L-AlaDec	
<i>poly</i> -L-26-[105] _{anisotrop} 12.6% (w/w) in CDCl ₃ (blau), (+)-Carvon <i>ent</i> -137 in PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -	
L-26-[105] _{anisotrop} 12.4% (w/w) in CDCl ₃ (rot), (-)-Carvon 137 in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-	
[105] _{anisotrop} 12.9% (w/w) in CDCl ₃ (grün), (+)-Carvon <i>ent</i> -137 in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-	
[105] _{anisotrop} 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (orange).....	158
Abbildung 8-8: Extrahierte RDCs von (-)-Perillaaldehyd aus LLC-Phasen. (-)-Perillaaldehyd 140 in	
PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-[105] _{anisotrop} 12.9% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -	
D-26-[105] _{anisotrop} 12.6% (w/w) in CDCl ₃ (rot).	159
Abbildung 8-9: Extrahierte RDCs von Spartein aus LLC-Phasen. (-)-Sparte in PPIC-L-AlaDec	
<i>poly</i> -L-26-[105] _{anisotrop} 12.7% (w/w) in CDCl ₃ (blau), (+)-Sparte in PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -	
L-26-[105] _{anisotrop} 12.8% (w/w) in CDCl ₃ (rot), (-)-Sparte in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-	
[105] _{anisotrop} 12.7% (w/w) in CDCl ₃ (grün), (+)-Sparte in <i>ent</i> -138 in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-	
[105] _{anisotrop} 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (orange).....	160
Abbildung 8-10: Extrahierte RDCs von (-)-Nicotin aus LLC-Phasen. (-)-Nicotin 141 in PPIC-L-	
AlaDec <i>poly</i> -L-26-[105] _{anisotrop} 12.4% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-	
[105] _{anisotrop} 12.7% (w/w) in CDCl ₃ (rot).....	161
Abbildung 8-11: Extrahierte RDCs von (-)-Strychnin aus LLC-Phasen. (-)-Strychnin 142 in PPIC-L-	
AlaDec <i>poly</i> -L-26-[105] _{anisotrop} 13.1% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-	
[105] _{anisotrop} 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (rot).....	162
Abbildung 8-12: Extrahierte RDCs von Pinen aus LLC-Phasen. (-)-Pinen 139 in PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -	
L-26-[105] _{anisotrop} 12.7% (w/w) in CDCl ₃ (blau), (+)-Pinen <i>ent</i> -139 in PPIC-L-AlaDec <i>poly</i> -L-26-	
[105] _{anisotrop} 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (rot), (-)-Pinen 139 in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-[105] _{anisotrop}	
13.1% (w/w) in CDCl ₃ (grün), (+)-Pinen <i>ent</i> -139 in PPIC-D-AlaDec <i>poly</i> -D-26-[105] _{anisotrop} 12.7%	
(w/w) in CDCl ₃ (orange).	163

Abbildung 8-13: Extrahierte RDCs von IPC aus LLC-Phasen. (-)-IPC 3 in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.2% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie (+)-IPC <i>ent-3</i> in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.4% (w/w) in CDCl ₃ (rot).....	164
Abbildung 8-14: Extrahierte RDCs von Menthol aus LLC-Phasen. (-)-Menthol 135 in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.9% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie (+)-Menthol <i>ent-135</i> in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.4% (w/w) in CDCl ₃ (rot).....	165
Abbildung 8-15: Extrahierte RDCs von Campher aus LLC-Phasen. (-)-Campher 136 in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.3% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie (+)-Campher <i>ent-136</i> in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.4% (w/w) in CDCl ₃ (rot).....	166
Abbildung 8-16: Extrahierte RDCs von Carvon aus LLC-Phasen. (-)-Carvon 137 in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.3% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie (+)-Carvon <i>ent-137</i> in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.4% (w/w) in CDCl ₃ (rot).....	167
Abbildung 8-17: Extrahierte RDCs von Spartein aus LLC-Phasen. (-)-Spartein 138 in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.3% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie (+)-Spartein <i>ent-138</i> in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.5% (w/w) in CDCl ₃ (rot).....	168
Abbildung 8-18: Extrahierte RDCs von Pinen aus LLC-Phasen. (-)-Pinen 139 in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.3% (w/w) in CDCl ₃ (blau), sowie (+)-Pinen <i>ent-139</i> in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29</i> -[105] 12.4% (w/w) in CDCl ₃ (rot).....	169

8.5.2 Schemataverzeichnis

Schema 2-1: Kupfer-katalysierte Synthese der Palladium-Alkin-Komplexe mit möglichen Nebenreaktionen. ^[148]	25
Schema 2-2: Reaktionen von Phenylisocyanid 61 mit verschiedenen Palladium-Alkin-Komplexen. Das Phenylisocyanid koordiniert zunächst an das Palladium, um einen kationischen Komplex zu bilden und insertiert dann in die Palladium-Kohlenstoffbindung zum Imin 63 . a) PhNC, KPF ₆ b) NR ₄ Cl. ^[153]	27
Schema 2-3: Polymerisation von PhNC 61 durch Komplex 34 . Nach Isolation von <i>poly-61</i> -[34] kann das Polymer als Makroinitiator für die Polymerisation von TolNC 69 genutzt werden. So wird das Blockcopolymer <i>poly-61-b-69</i> -[34] erhalten. Bei den Komplexen 115 und 70 ist nur eine einfache Insertion zu beobachten. ^[153-158]	27

Schema 2-4:	Vergleich der durch Nickel bzw. Palladium initiierten Polymerisation von PIC-L-Menthyl L-72. Während bei <i>poly</i> -L-72-[27] nach der Polymerisation ein thermisches Nachbehandeln zur Ausbildung einer helikalen Überstruktur notwendig ist, weist <i>poly</i> -L-72-[34] direkt einen ausgeprägten COTTON-Effekt auf. ^[159-165]	28
Schema 4-1:	Retrosynthetische Zerlegung von PIC-l-AlaDec L-26.....	33
Schema 4-2:	Synthese der Formamidobenzoesäure 93.	33
Schema 4-3:	Amidkupplung der Formamidobenzoesäure 93 mit L-Alanindecylester L-95 zum Formamid L-94.	34
Schema 4-4:	Dehydratisierung des Formamids L-94 zum Monomer PIC-L-AlaDec L-26.	34
Schema 4-5:	Retrosynthetische Zerlegung des Palladium-Alkin-Komplexes 66.....	35
Schema 4-6:	Synthese des Palladium-Alkin-Komplex 66.....	35
Schema 4-7:	Kupferkatalysierte Synthese der Palladium-Alkin-Komplexe mit verschiedenen Resten am Alkin. 38	
Schema 4-8:	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylpropionsäureamid 104.....	39
Schema 4-9:	Zweistufige Synthese von <i>p-N,N</i> -Dimethylaminophenylacetylen 103.	39
Schema 4-10:	Synthese der Valin-, Phenylalanin- und Serin-basierten Formamide mittels EDC·HCl vermittelter Amidkupplung.	44
Schema 4-11:	Synthese der PIC-Monomere PIC-L-ValDec L-29 und PIC-L-PheDec L-121.	44
Schema 4-12:	Veresterung der Serinderivats L-120 mit 4-Methoxybenzoesäurechlorid 122 durch die EINHORN-Variante der SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion.	45
Schema 4-13:	Dehydratisierung des Formamids L-123 zum Monomer PIC-L-MetSerphenol L-114. 45	
Schema 4-14:	Zweistufige Synthese des Aktivesteres PIC-PFP 124 ausgehend von Formamidobenzoesäure 93 und PFP 125.	46
Schema 4-15:	Reaktion von PIC-PFP 124 mit L-Serindecylester-Tosylat L-128 zum Monomer PIC-L-SerDec L-127.....	46
Schema 4-16:	Reaktion von PIC-PFP 124 mit L-Tyrosindecylester L-130 zum Monomer PIC-L-TyrDec L-129. 47	

Schema 4-17:	Zweistufige Synthese des L-Tryptophandecylester-Hydrochlorids L-132 ausgehend von N-Boc-L-Tryptophan L-133. Der N-Boc-L-Tryptophandecylester L-134 wird sauer entschützt um die Zielverbindung L-132 zu erhalten.....	47
Schema 4-18:	Reaktion von PIC-PFP 124 mit L-Tryptophandecylester-Hydrochlorid L-132 zum Monomer PIC-L-TrpDec L-131.....	47

8.5.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1:	Polymerisation von Monomer PIC-L-AlaDec L-26 mit Komplex 66 in Benzol, THF und Chloroform (oben) sowie Ausbeuten, optische Rotation und CD-Werte bei 364 nm von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[66]</i> in Abhängigkeit der Lösungsmittel (unten).	36
Tabelle 4-2:	Ergebnisse der Polymerisation von PIC-L-AlaDec L-26 mit den in Kapitel 4.2.1 synthetisieren Palladium-Alkin-Komplexen.	40
Tabelle 4-3:	Bindungslängen der Palladium-Alkin-Komplexe 70, 107, 108 und 109, sowie des Literaturkomplex 65.	42
Tabelle 4-4:	Ergebnisse der Polymerisation von PIC-L-ValDec L-29, PIC-L-PheDec L-121, PIC-L-SerDec L-127, PIC-L-TyrDec L-129, PIC-L-TrpDec L-131 und PIC-L-MetSerphenolDec L-114 mit dem Palladium-Alkin-Komplex 105.....	48
Tabelle 4-5:	Ausbeuten, optische Rotation und Minima der CD-Spektren von PPIC-L-AlaDec- <i>b-L-ValDec poly-L-26-b-L-29-[105]</i> und PPIC-L-AlaDec- <i>stat-L-ValDec poly-L-26-stat-L-29-[105]</i>	50
Tabelle 4-6:	Ergebnisse der Trennung von <i>poly-L-26-[105]_{gesamt}</i> in den isotropen und anisotropen Anteil.....	52
Tabelle 4-7:	Vergleich der chiroptischen Eigenschaften von <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> , <i>poly-D-26-[105]_{anisotrop}</i> und <i>poly-L-26-[27]</i> sowie der NMR-Daten von (-)-IPC 3 und (+)-IPC <i>ent-3</i> aus LLC-Phasen dieser Polymere. a) Der CD-Wert wurde aus Graphen aus der Literatur ^[172] abgelesen und ist deshalb nicht genau.	57
Tabelle 4-8:	Ergebnisse der Breitbandstudie mit den zuvor beschriebenen Analyten in PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[105]_{anisotrop}</i> und PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26-[105]_{anisotrop}</i> .in CDCl ₃	59
Tabelle 4-9:	Ergebnisse der Breitbandstudie mit den zuvor beschriebenen Analyten in PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29-[105]</i> in CDCl ₃	64

Tabelle 4-10:	Vergleich der chiroptischen Eigenschaften und Orientierungseigenschaften von <i>poly-L-26-b-D-26-[105]</i> und <i>poly-L-26-[27]</i> . a) Der CD-Wert wurde aus Graphen aus der Literatur ^[172] abgelesen und ist deshalb nicht genau.67	67
Tabelle 6-1:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[70]</i> . 107	107
Tabelle 6-2:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlalDec <i>poly-L-26-[80]</i> . 108	108
Tabelle 6-3:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlalDec <i>poly-L-26-[105]</i> . 109	109
Tabelle 6-4:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[106]</i> . 111	111
Tabelle 6-5:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[109]</i> . 112	112
Tabelle 6-6:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec <i>poly-L-26-[66]</i> . 113	113
Tabelle 6-7:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlalDec <i>poly-L-26-[107]</i> . 115	115
Tabelle 6-8:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlalDec <i>poly-L-26-[108]</i> . 116	116
Tabelle 6-9:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26-[105]</i> . 117	117
Tabelle 6-10:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-ValDec <i>poly-L-29-[105]</i> . 118	118
Tabelle 6-11:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-PheDec <i>poly-L-121-[105]</i> . 120	120
Tabelle 6-12:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-SerDec <i>poly-L-127-[105]</i> . 121	121
Tabelle 6-13:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-TyrDec <i>poly-L-129-[105]</i> . 122	122

Tabelle 6-14:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-TrpDec <i>poly-L-131-</i> [105].	123
Tabelle 6-15:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-AibDec <i>poly-73-</i> [66]..	124
Tabelle 6-16:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-MetSerphenolDec <i>poly-</i> <i>L-114-</i> [105].	125
Tabelle 6-17:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec- <i>stat-L-ValDec</i> <i>poly-L-26-stat-L-29-</i> [105].	126
Tabelle 6-18:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec- <i>b-L-ValDec</i> <i>poly-</i> <i>L-26-b-L-29-</i> [105].	127
Tabelle 6-19:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-ValDec- <i>b-L-ValDec</i> <i>poly-</i> <i>L-29-b-L-29-</i> [105].	128
Tabelle 6-20:	Einwaagen, Ausbeuten und analytische Daten von PPIC-L-AlaDec- <i>b-D-AlaDec</i> <i>poly-</i> <i>L-26-b-D-26-</i> [105].	129
Tabelle 6-21:	Probenzusammensetzungen der flüssigkristallinen Phasen aus PPIC-L-AlaDec <i>poly-</i> <i>L-26-</i> [105] _{anisotrop} , PPIC-D-AlaDec <i>poly-D-26-</i> [105] _{anisotrop} , PPIC-LValDec <i>poly-L-29-</i> [105] und PPIC-L-AlaDec- <i>b-D-AlaDec</i> <i>poly-L-26-b-D-26-</i> [105].	130
Tabelle 6-22:	Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von IPC. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.	132
Tabelle 6-23:	Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Pinen. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.	132
Tabelle 6-24:	Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Campher. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.	133
Tabelle 6-25:	Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Carvon. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.	133
Tabelle 6-26:	Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Menthol. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.	133
Tabelle 6-27:	Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Spartein. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.	134

Tabelle 6-28:	Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Nicotin (links) und Perillaaldehyd (rechts). Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.	134
Tabelle 6-29:	Experimentelle und berechnete dipolare Kopplungen von Strychnin. Die Proben sind entsprechend der Nummer Tabelle 6-21 zu entnehmen.	135
Tabelle 8-1:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplexe 109 (PS-381) und 70 (PS-383).	145
Tabelle 8-2:	Atomkoordinaten und <i>isotropic displacement parameters</i> von 109 (PS-381, links) und 70 (PS-383, rechts).....	146
Tabelle 8-3:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex 107 (PS-393) und 108 (PS-427).	147
Tabelle 8-4:	Atomkoordinaten und <i>isotropic displacement parameters</i> von 107 (PS-393, links) und 108 (PS-427, rechts).....	148
Tabelle 8-5:	Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von IPC und Menthol.....	149
Tabelle 8-6:	Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Campher und Pinen.	150
Tabelle 8-7:	Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Carvon. 151	151
Tabelle 8-8:	Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Perillaaldehyd.....	152
Tabelle 8-9:	Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Nicotin. 153	153
Tabelle 8-10:	Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Spartein. 154	154
Tabelle 8-11:	Chemische Verschiebungen, isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen und Strukturkoordinaten von Strychnin.	155





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 vorherrigen 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

Peter Laser, M.Sc.