

Entwicklung neuer, quervernetzter Polyphenylacetylene für die anisotrope NMR- Spektroskopie



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Dissertation
von
Jochen Kornett
aus Freiburg im Breisgau

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


Darmstadt 2023

Kornett, Jochen : Entwicklung neuer, quervernetzter Polyphenylacetylene für die anisotrope NMR-Spektroskopie
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2023
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-237815
Tag der mündlichen Prüfung: 17.04.2023

Veröffentlicht unter CC-BY-SA 4.0 International - Creative Commons, Namensnennung, Weitergabeunter gleichen Bedingungen.
<https://creativecommons.org/licenses/>







Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn *Prof. Dr. Michael Reggelin* seit dem 01. Oktober 2017 im Fachbereich Chemie am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht ohne die fachliche, persönliche und emotionale Unterstützung einer Vielzahl von Menschen entstanden. An erster Stelle sei hier mein Doktorvater *Prof. Dr. Michael Reggelin* genannt, für die Freiheit, die ich bei der Bearbeitung meines Themas hatte und dafür, dass seine Tür für mich immer offen war bei Fragen jeder Art.

Besonderer Dank gilt außerdem den Korrekturlesern meiner Arbeit: *Markus Noll*, *Sonja Fleckenstein* und *Katja Klump*, für die enorme Mühe und die wertvollen Ratschläge.

Auch allen anderen Mitgliedern des *AK Reggelin* gilt mein Dank. Nicht nur war die Zusammenarbeit in der Gruppe exzellent, es war auch immer lustig und auf jeden Fall nie langweilig.

Auch Mitglieder anderer Arbeitskreise haben meine Arbeit immens unterstützt. Ich danke den Mitgliedern des *AK Thiele*, zuallerzuerst *Volker Schmidts*, für die Einsichten in Sachen NMR-Spektroskopie und die Durchführung spezieller GPC-Messungen. Besonderer Dank gilt außerdem *Martina Plank* aus dem *AK Rehahn*, für die Beantwortung vieler Fragen rund um das Thema Polymerdynamiken und die Durchführung der TEM-Messungen.

Meinen Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten *Michael Gölz*, *Manuel Karrer*, *Franziska Theiß*, *Jonas Kaffenberger* und *Julija Reitenbach* danke ich für das Interesse an meiner Forschung und den tatkräftigen Einsatz dafür. Ihr habt meine Forschung enorm unterstützt.

Mein Dank gilt außerdem den Mitgliedern der analytischen Abteilung, *Ulrike Rosenträger* und *Philipp Czekowski* für die Durchführung der vielen, vielen Messungen an meinen Substanzen.

Meinen Freunden innerhalb und außerhalb der Chemie danke ich für eure Unterstützung über diese lange Zeit und dafür, dass ihr mir immer zugehört habt. Sei es meine Begeisterung für unverständliche Nischenthemen oder mein Frust über Dinge die nicht funktionierten, ich habe bei euch immer ein offenes Ohr gefunden.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinen Schwestern und meiner Familie. Eure Unterstützung hat mich bis hierher getragen, auf so viele verschiedene Arten, dass ich sie hier nicht alle aufzählen kann. Danke für alles.

Mein allergrößter Dank gilt meiner Frau *Kassandra* und meiner Tochter *Josefine*. Ohne euch wäre diese Arbeit vielleicht früher fertig geworden, doch mein Leben wäre um einiges ärmer. Danke, dass ihr mir den Rücken gestärkt und mich abgelenkt habt. Ich liebe euch.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	
Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iii
Schemataverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xv
1.....Einleitung	1
2.....Stand der Forschung	4
2.1 Strukturaufklärung durch NMR-Spektroskopie in isotroper Lösung	4
2.1.1 Der Nuclear Overhauser Effect	5
2.2 Anisotrope NMR-Observablen	10
2.2.1 Dipolare Kopplung	10
2.2.2 Quadrupolare Kopplung	13
2.2.3 Andere anisotrope Observablen	15
2.3 Alignment Medien	16
2.3.1 Flüssigkristalline Phasen	18
2.3.2 Gestreckte und gestauchte Polymergele	23
2.3.3 Chirale SAG-Medien	27
2.3.4 Kompressions- und Streckapparate	30
2.4 Experimentelle Akquisition anisotroper Observablen	33
2.4.1 ² H-Image	33
2.4.2 CLIP-HSQC	34
2.4.3 CLIP-HSQC-Image und CLIP-HSQC-Slice	37
2.5 Der Alignment-Tensor	39
2.5.1 Softwarebasierte Auswertung	43
2.6 Der <i>generalised degree of order</i> (GDO)	48
3.....Zielsetzung	50
4.....Ergebnisse	52
4.1 Quervernetzte, helikal-chirale Polyphenylacetylene	52
4.1.1 Monomersynthese und Etablierung eines Polymerisations-Protokolls	52

4.1.2	Untersuchung der Parametereinflüsse auf die Geleigenschaften	63
4.1.3	Zwischenfazit	88
4.2	PPA/PDMS-Copolymergele	91
4.2.1	Synthese und Quelleigenschaften	91
4.2.2	Orientierungs- und Differenzierungseigenschaften	108
4.2.3	Synthese und Untersuchung von multi-Zonen Sticks	182
4.3	Copolymergele durch Vernetzung und Polymerisation in zwei Schritten	183
4.4	DMSO-kompatible PPA-Copolymergele	207
4.4.1	Zwischenfazit	255
5.....	Zusammenfassung und Ausblick	256
5.1	Zusammenfassung	256
5.1.1	Synthese und Eigenschaften chiraler PPA-Copolymergele	258
5.1.2	Vernetzung von Olefin- und Silan-tragenden PPAs und PDMS durch Hydrosilylierung	266
5.2	Ausblick	268
5.2.1	Testen der Fähigkeit <i>multi-alignment</i> Datensätze zu generieren	268
5.2.2	Verwendung anderer Polymerklassen für die DMSO-kompatiblen Copolymere	269
6.....	Experimenteller Teil	271
6.1	Allgemeine Methoden	271
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	276
6.3	Synthesen	281
7.....	Literaturverzeichnis	322
8.....	Anhang	327
8.1	Zusammensetzung, Beladung, Orientierung und Differenzierung aller vermessenen Stickpaare	327
8.2	Vollständige GCB-Matrizen der Temperaturscreenings	330
8.3	Isotrope NMR-Parameter der untersuchten Analyten (in CDCl ₃)	336
8.4	Strukturkoordinaten der verwendeten Analyten	343
8.5	RDCs aller vermessenen Sticks nach Analyt	351

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Schematische Darstellung der wechselwirkenden Spins. Das magnetische Moment eines Kerns beeinflusst die magnetischen Momente der Elektronen der benachbarten Bindungen. Dies überträgt sich auf den nächsten Kern usw.4
- Abbildung 2:** Schematische Darstellung eines Ensembles von Kernen, deren Kopplung zur Bestimmung des Diederwinkels herangezogen werden kann.5
- Abbildung 3:** Energiediagramm des einfachsten NOE-Systems von 2 Spin-1/2-Kernen, die nicht durch skalare Kopplung interagieren.6
- Abbildung 4:** Schematische Darstellung der im NOESY auftretenden Peaks. Links: *extreme narrowing* mit negativen Kreuz-Peaks; Rechts: *slow tumbling* mit positiven Kreuz-Peaks. Abbildung adaptiert nach Literatur.^[28]8
- Abbildung 5:** Beim Wechsel des Systems zwischen zwei Konformationen wird der gemessene Abstand gemittelt. Da der NOE nicht linear skaliert werden kleinere Abstände dabei überrepräsentiert.9
- Abbildung 6:** Darstellung der dipolaren Kopplung zweier Kerne I und S, mit den beiden möglichen Orientierungen der Spins zueinander und zum äußeren Magnetfeld. Abbildung angelehnt an die Literatur.^[23]11
- Abbildung 7:** Darstellung der Aufspaltung des Resonanzsignals eines Kerns I um den Betrag von $2D_{IS}$ in anisotroper Umgebung.12
- Abbildung 8:** Oben: Energiediagramm eines Quadrupolkerns mit $I=1$ im Magnetfeld B_0 . Links: Isotroper Fall, der Kern wird nur durch die ZEEMAN-Wechselwirkung mit B_0 beeinflusst. Rechts: Anisotroper Fall mit dem energetischen Beitrag der Wechselwirkung des EFG mit dem Kern-Quadrupolmoment. Unten: Resultierende Aufspaltung des Resonanzsignals im NMR-Spektrum.14
- Abbildung 9:** Zusammensetzung der Gesamtkopplung T aus der skalaren Kopplung J und der dipolaren Kopplung D, sowie die entsprechende Änderung im Spektrum.16
- Abbildung 10:** **Links:** Kristalliner Feststoff mit Orientierungs- und Distanzordnung; **Mitte:** Flüssigkristall mit Orientierungsordnung, aber ohne Distanzordnung. **Rechts:** Isotrope Lösung ohne Ordnung.18
- Abbildung 11:** **Links:** Von Yashima synthetisiertes, helikal-chirales PIN. **Rechts:** AFM-Aufnahmen der PIN-Helices. Die Helixgängigkeit ist abhängig von Lösemittel und Temperatur. Abbildung entnommen aus Literatur.^[55]20
- Abbildung 12:** Ausschnitt von $^1H^{13}C$ -CLIP-HSQC Spektren der Enantiomere von IPC (Blau und Rot) in einer PPA-LLC-Phase, sowie in isotroper Lösung (schwarz). Abbildung entnommen aus der Literatur.^[61]21
- Abbildung 13:** **A:** Stufenweise Herstellung einer GO-LLC-Phase in Wasser. **B:** GO-LLC-Phase zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern. Abbildung aus der Literatur entnommen.^[76]23
- Abbildung 14:** Schematische Darstellung der Ver Streckung des Polymernetzwerks beim Quellen. **Links:** Ungequollenes Gel im Röhrchen mit Lösemittel. **Mitte:** Bis zur Röhrchenwand isotrop gequollenes Gel mit weitmaschigerem Netzwerk. **Rechts:** Entlang einer Achse weitergequollenes Gel mit anisotrop verzerrtem Netzwerk.24
- Abbildung 15:** Darstellung eines PS-Sticks in verschiedenen Zuständen. **Links:** Trocken, in NMR-Röhrchen. **Mitte:** Trocken und isotrop gequollen. **Rechts:** Anisotrop gequollen in NMR-Röhrchen. Abbildung aus der Literatur entnommen.^[92]26
- Abbildung 16:** Schematische Darstellung des, von GIL eingesetzten Kompressionsapparates. **A:** Trockenes PMMA-Gel in Lösemittel; **B:** komprimiert gequollenes Gel; **C:** halb entspanntes

Gel mit halber Quadrupolaufspaltung; D : zur Isotropie entspanntes Gel ohne Quadrupolaufspaltung. Abbildung aus Literatur entnommen. ^[96]	30
Abbildung 17 : Der von Luy eingesetzte Streckapparat. A : Elastischer Schlauch; B : Glasrohr; C : PTFE-Schraube zur Fixierung des Schlauchs; D : Aufsatz mit Schrauben zum Einstellen der Verstreckung. Abbildung aus Literatur entnommen. ^[109]	32
Abbildung 18 : Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des 2H-Image. a) anisotrope Probe, welche in diskrete Segmente unterteilt ist; b) unten: Die gemessenen ² H-Spektren werden orts aufgelöst zu einem 2D-Spektrum zusammengesetzt. oben: resultierendes 1D- ² H-Spektrum; c) Signalverbreiterung durch Magnetfeldinhomogenitäten; d) Signalverbreiterung durch inhomogene Anisotropie; e) gerissenes Gel mit isotropem Lösemittel im Riss. Abbildung analog zur Literatur ^[110]	34
Abbildung 19 : Ausschnitt aus einem F2-gekoppelten HSQC-Spektrum von Strychnin in CDCl ₃ . <i>Links</i> : delay angepasst für $\Delta=1/(2 \times 150 \text{ Hz})$; <i>Mitte</i> : s: delay angepasst für $\Delta =1/(2 \times 100 \text{ Hz})$ mit starken antiphase Signalen; <i>Rechts</i> : delay angepasst für $\Delta =1/(2 \times 100 \text{ Hz})$ mit einem 90° Puls auf Kohlenstoff vor der Detektion. Abbildung modifiziert nach Literatur. ^[111]	35
Abbildung 20 : Schematische Darstellung der RDC-Extraktion aus einem CLIP-HSQC-Spektrum. ...	36
Abbildung 21 : CLIP-HSQC-Image eines Zweiphasen-Systems aus Saccharose in D ₂ O (oben) und Menthol in CDCl ₃ (unten). Mögliche Ebenen für Konturplots sind farbig markiert. Abbildung modifiziert nach Literatur. ^[57]	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 22 : Als Ellipsoide veranschaulichte, charakteristische Probability-Tensoren P . A : Axial symmetrischer Ellipsoid mit einer Vorzugsorientierung entlang der z-Achse. B : Rhomboedrischer Ellipsoid mit drei unterschiedlich langen Achsen. C : Kugelförmiger Ellipsoid eines vollständig isotrop orientierten Moleküls. Abbildung entnommen aus Literatur. ^[118]	40
Abbildung 23 : Schematische Darstellung des Vorgehens bei der RDC-basierten Verifikation bzw. Falsifikation von einzelnen, vorgeschlagenen Molekülstrukturen.	44
Abbildung 24 : Schematische Darstellung des Gel-Syntheseprozesses. Links : fertig vorbereitetes Reaktionsgefäß. Mitte : Prozess der Initiierung. Die Katalysator- und Monomerlösungen müssen aktiv durchmischt werden (linkes Röhrchen), da sie sonst nach der Zugabe in Schichten verbleiben (mittleres Röhrchen). Rechts : Fertig vergelte Lösungen mit dunklerer Farbe.	58
Abbildung 25 : Fertig gequollener Stick 6 in CDCl ₃ . mit abgeplatzter oberer Lage. Rechts : zugehöriges ² H-Image.	62
Abbildung 26 : Erste Ergebnisse der zweiten Synthesereihe nach 21 Tagen Quellzeit. Links : Stick 8 in geplatztem Röhrchen. Mitte : ² H-Image von Stick 10 (Aufspaltung: ca. 166 Hz oben; ca. 106 Hz unten). Rechts : ² H-Image von Stick 16 (Aufspaltung ca. 48 Hz).	65
Abbildung 27 : Ausschnitt aus dem ¹ H ¹³ C CLIP-HSQC-Spektrum von 36.5 mg (+)-IPC in 345 mg Stick 15 in CDCl ₃ . mit der Struktur des Analyten. Signale, die nicht zum Analyten gehören, sind farblich markiert.	68
Abbildung 28 : Die aus Stick 15 und 16 erhaltenen RDCs, im Enantiomeren-Vergleich dargestellt. .	69
Abbildung 29 : D _{exp} /D _{calc} -Plot der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (-)-IPC in Stick 16	70
Abbildung 30 : RDCs der beiden Enantiomere von IPC in Stick 17 und Stick 18 in CDCl ₃ . bei einer Quadrupolkopplung von 62 Hz.....	70
Abbildung 31 : Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren des L-ValDecyl Monomers 5 (rot) und des Rückstandes des DCM-Extrakts eines PPA-Gels (blau), zusammen mit der Struktur des Monomers. Das Acetylen-Signal bei 3.2 ppm fehlt im unteren Spektrum. Zusammen mit den verbreiterten Signalen lässt dies auf Oligomere im Rückstand schließen.....	73

Abbildung 32: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Messreihen mit variablem Vernetzeranteil und festen 25 w% Monomerkonzentration. Oben: Gele mit dem C10-Vernetzer; Unten: Gele mit dem TEG-Vernetzer.....	76
Abbildung 33: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Messreihen mit variabler Monomerkonzentration und festen 10 mol% Vernetzeranteil. Oben: Gele mit dem C10-Vernetzer; Unten: Gele mit dem TEG-Vernetzer.	78
Abbildung 34: Im homogenen Zustand erreichte Quadrupolaufspaltung des CDCl_3 - ^2H -Signals in C10-basierten Sticks mit 25 w% Konzentration und variablem Vernetzeranteil.	79
Abbildung 35: Im homogenen Zustand erreichte Quadrupolaufspaltung des CDCl_3 - ^2H -Signals in C10-basierten Sticks mit 10 mol% Vernetzeranteil und variabler Monomerkonzentration.....	81
Abbildung 36: Schematische Darstellung eines Netzwerkabschnitts beim isotropen Quellen (oben) und beim anisotropen Verformen des Gels (unten).	83
Abbildung 37: Ausschnitte aus drei CLIP-HSQC-Spektren von (-)-IPC in C10/L-ValDecyl Sticks: Stick 43 ($x(\text{V})=0.1$; $w\%(\text{M})=25$), Stick 49 ($x(\text{V})=0.1$; $w\%(\text{M})=10$), Stick 51 ($x(\text{V})=0.04$; $w\%(\text{M})=25$).....	86
Abbildung 38: Schematische Darstellung der Konversion verschiedener PPA-Konformere ineinander (links), mit den zugehörigen, modellierten Geometrien der Konformere (rechts). Abbildung entnommen und modifiziert nach TABATA et. al. ^[141]	89
Abbildung 39: Struktur der PDMS-Makroquervernetzer.....	92
Abbildung 40: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von DMS-A21 (blau) und A21-V (rot) in CDCl_3 . Die Spektren wurden bei einer Repetitionszeit von $D1 = 10\text{s}$ an einem 500 MHz-Spektrometer aufgenommen um präzise integrierbare Spektren zu erhalten.....	94
Abbildung 41: PPA/PDMS-Sticks in verschiedenen Phasen der Vergelung. 1: Monomerlösung. 2: Frisch initiierte, noch flüssige Lösung. 3: Vollständig vergeltes Ansatz mit dunklerer Farbe..	98
Abbildung 42: Vergleich von reinen PPA- und PPA/PDMS-Copolymersticks vor und nach der Quellung. Links: L-ValDecyl/C10. Rechts: L-ValDecyl/A21-V. Alle vier Sticks haben eine Zusammensetzung von $x(\text{V})=0.1$ und $w\%(\text{M})=25$; gleich wie Stick 43 (C10) bzw. Stick 95 (A21-V).....	100
Abbildung 43: $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC-Spektrum von 35.2 mg (-)-IPC in CDCl_3 in Stick 96 . Es sind sichtbar weniger und weniger starke Oligomersignale erkennbar, zusätzlich zum PDMS-Rückgratsignal.	103
Abbildung 44: CLIP-HSQC-Spektrum von 3.0 mg (-)-IPC in Stick 184 . Die Strukturen der, den Stick ausmachenden Polymere sind schematisch dargestellt. Die vom PPA-Polymer verursachten Signale sind farbig markiert. Die Zuordnung der Fremdsignale erfolgte ausschließlich anhand ihrer chemischen Verschiebung.	105
Abbildung 45: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum des Soxhlet-Extrakts von Stick 184 . Der gemessene Abstand der Masse der Wiederholungseinheiten ist in Rot dargestellt.	106
Abbildung 46: RDCs der Enantiomere von IPC in Stick 89A ((+)-IPC) und Stick 89B ((-)-IPC) (A21-V; $x(\text{V})=0.2$; $w\%(\text{M})=50\%$).	109
Abbildung 47: Dexp/Dcalc-Plot der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (+)-Campher in Stick 88A	110
Abbildung 48: RDCs der Enantiomere von Campher in Stick 88A ((+)-Campher) und Stick 88B ((-)-Campher) (A21-V; $x(\text{V})=0.1$; $w\%(\text{M})=50\%$).	111
Abbildung 49: RDCs der Enantiomere von IPC in Stick 95 ((+)-IPC) und Stick 96 ((-)-IPC) (A21-V; $x(\text{V})=0.1$; $w\%(\text{M})=25\%$).	112
Abbildung 50: RDCs der Enantiomere von IPC in Stick 97 und Stick 98 (A32-V; $x(\text{V})=0.05$; $w\%(\text{M})=25\%$).	113

Abbildung 51: RDCs von (+)-IPC in den PPA/PDMS-Copolymersticks der Synthesereihe mit variablem M:I-Verhältnis.	117
Abbildung 52: GCB-Matrix der Tensoren der Enantiomere von IPC in verschiedenen Gelen auf Basis von A21-V und L-ValDecyl. Homochirale Vergleiche sind grün markiert.	121
Abbildung 53: GCB-Matrix für die Tensoren von (-)-IPC in Sticks mit variablem Anteil von A21-V.	123
Abbildung 54: RDCs von (-)-IPC in drei Sticks der Synthesereihe mit variablem A21-V-Anteil: Stick 363 mit 5 mol%, Stick 365 mit 10 mol% und Stick 367 mit 15 mol%.	124
Abbildung 55: GCB-Matrix des Vernetzer-Vergleichs. Homochirale Vergleiche sind markiert.	125
Abbildung 56: RDCs der Enantiomere von α -Pinen in Stick 153 und Stick 154 (A21-V; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$).	127
Abbildung 57: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von Campher im Stickpaar 149/150	128
Abbildung 58: RDCs der Enantiomere von Campher in Stick 149 und Stick 150 (A21-V; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$)	129
Abbildung 59: In der LLC-Phase von Poly-LValDecyl orientierte Analyten mit den zugehörigen GCB-Werten. Abbildung aus Literatur entnommen. ^[66]	130
Abbildung 60: RDCs von (-)-Strychnin in CDCl_3 in Stick 173 (D-ValDecyl) und Stick 185 (L-ValDecyl) (A21-V; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$). Bei der Bezeichnung der RDCs wurden aus Platzgründen nur die Protonen genannt.	131
Abbildung 61: Oben: Struktur von (-)-Strychnin. Unten: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (-)-Strychnin im Stickpaar 173/185	132
Abbildung 62: Ausschnitt des ^2H -Image-Spektrums von Stick 180	133
Abbildung 63: Ausschnitt des CLIP-HSQC-Slice-Spektrums von 27.7 mg (-)-Sparte in CDCl_3 in Stick 180 . Alle relevanten Signale des Analyten sind abgebildet.	134
Abbildung 64: RDCs von (-)-Sparte in CDCl_3 in Stick 176 (D-ValDecyl) und Stick 180 (L-ValDecyl) (A21-V; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$).	135
Abbildung 65: Konformere von Spartein, die in der MCST-Optimierung zum Einsatz kamen.	136
Abbildung 66: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (-)-Sparte in im Stickpaar 176/180	137
Abbildung 67: RDCs von (+)-Menthol und (-)-Menthol in CDCl_3 in Stick 155 und Stick 156 (A21-V; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$). Bei der Bezeichnung der RDCs wurden nur die Protonen genannt.	138
Abbildung 68: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Menthol im Stickpaar 155/156	139
Abbildung 69: Struktur von Cholesterin mit der, in dieser Arbeit verwendeten Nummerierung der Kohlenstoff-Kerne.	140
Abbildung 70: Ausschnitte aus zwei CLIP-HSQC-Spektren von Cholesterin in Stick 187 . Links: 64 Scans bei 300 K; Rechts: 16 Scans bei 310 K. Neben der intensiven Signalverbreiterung sind im linken Spektrum auch starke Antiphasenanteile (rot) mancher Signale zu erkennen.	141
Abbildung 71: RDCs von Cholesterin in CDCl_3 in Stick 187 (L-ValDecyl; rot) und Stick 190 (D-ValDecyl, blau) (A32-V; $x(V)=0.05$; $w\%(M)=30.0\%$). Die Datentabelle befindet sich im Anhang.	142
Abbildung 72: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von Cholesterin im Stickpaar 187/190	143

Abbildung 73: RDCs von (-)-Perillasäure in CDCl_3 in Stick 188 (L-ValDecyl; rot) und Stick 191 (D-ValDecyl, blau) (A32-V; $x(V)=0.05$; $w\%(M)=30.0\%$).....	144
Abbildung 74: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (-)-Perillasäure im Stickpaar 188/191 . mit der Struktur des Analyten.	145
Abbildung 75: In der MCST-Optimierung berücksichtigte Konformere von (-)-Perillasäure.....	146
Abbildung 76: Übersicht über die, in ValDecyl/PDMS-Sticks orientierten Analyten mit den zugehörigen GCB-Werten und Fehlerbalken. Der verwendete Vernetzer ist mitangegeben.	147
Abbildung 77: Struktur des L-ValDecyl-Monomers mit markiertem H-Brücken-Akzeptor (rot) und H-Brücken-Donor (blau).	148
Abbildung 78: Strukturen der literaturbekannten Monomere, die in dieser Arbeit zur Herstellung von Gelen verwendet wurden.....	149
Abbildung 79: Quadrupolaufspaltung und zwischen den Enantiomeren gemittelte GDOs von IPC in den Gelen auf Basis verschiedener Monomere. Alle Gele wurden mit A21-V hergestellt ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $M:I=250$). Alle Sticks wurden nach dem gleichen Verfahren aufgearbeitet und in CDCl_3 mit IPC gequollen.	152
Abbildung 80: Quadrupolaufspaltung und zwischen den Enantiomeren gemittelte GDOs von Campher in den Gelen auf Basis verschiedener Monomere. Alle Gele wurden mit A21-V hergestellt ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $M:I=250$). Alle Sticks wurden nach dem gleichen Verfahren aufgearbeitet und in CDCl_3 mit Campher gequollen.	154
Abbildung 81: GCB-Werte mit Fehlerbalken für die Tensoren der Enantiomere von IPC in den Gelen auf Basis verschiedener Monomere. Alle Gele wurden mit A21-V hergestellt ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $M:I=250$). Alle Sticks wurden nach dem gleichen Verfahren aufgearbeitet und in CDCl_3 mit IPC gequollen.....	155
Abbildung 82: GCB-Werte mit Fehlerbalken für die Tensoren der Enantiomere von Campher in den Gelen auf Basis verschiedener Monomere. Alle Gele wurden mit A21-V hergestellt ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $M:I=250$). Alle Sticks wurden nach dem gleichen Verfahren aufgearbeitet und in CDCl_3 mit IPC gequollen.....	157
Abbildung 83: GCB-Matrix der Tensoren der Enantiomere von IPC in identischen A21V-Sticks, in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Homochirale Vergleiche sind grün markiert.	163
Abbildung 84: Verlauf der Quadrupolaufspaltung von CDCl_3 in Sticks auf Basis von verschiedenen Aminosäuren mit der Temperatur. Der Heizzyklus ist jeweils in Rot, der Kühlzyklus in blau dargestellt.	165
Abbildung 85: Verlauf der Quadrupolaufspaltung von CDCl_3 mit der Temperatur. Oben: Spartein in D-ValDecyl/A21-V (Stick 180) Unten: Cholesterin in L-ValDecyl/A32-V (Stick 187). Der Heizzyklus ist in Rot, der Kühlzyklus in Blau dargestellt.	166
Abbildung 86: $\Delta\nu_Q$ von CDCl_3 in Stick 239 (AlaDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung).	167
Abbildung 87: Oben: $\Delta\nu_Q$ von CDCl_3 in Stick 241 (SerDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung). Unten: $\Delta\nu_Q$ von CDCl_3 in Stick 245 (MetSerPhenol/A21-V; Standardzusammensetzung).	168
Abbildung 88: Verlauf der Quadrupolaufspaltung von CDCl_3 , Toluol, Tetrachlorethan (TCE), DCM und THF in den Sticks 282-289 (L-ValDecyl/A21-V, Standardzusammensetzung) mit der Temperatur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit haben hier Heiz- und Kühlzyklus die gleiche Farbe.....	169
Abbildung 89: $\Delta\nu_Q$ von DCM- d_2 in Stick 282 (ValDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung).	170
Abbildung 90: Oben: $\Delta\nu_Q$ von THF- d_8 in Stick 284 (ValDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung). Unten: $\Delta\nu_Q$ von Toluol- d_8 in Stick 286 (ValDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung).....	171

Abbildung 91: Δv_Q von TCE- <i>d</i> 2 in Stick 289 (ValDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung).....	172
Abbildung 92: GCBs und GDOs der Enantiomere von IPC in Stick 179 und Stick 181 (L-ValDecyl, A21-V) in Abhängigkeit von der Temperatur.	174
Abbildung 93: RDCs von (+)-IPC in Stick- 179 bei verschiedenen Temperaturen.....	175
Abbildung 94: GCB-Werte der Alignmenttensoren von IPC in den Sticks 179 und 181 bei verschiedenen Temperaturen. Homochirale Vergleiche sind markiert, mit einem Farbspektrum von grün bei Kolinearität, zu Rot bei Orthogonalität.....	177
Abbildung 95: GCBs und GDOs der Enantiomere von IPC in Stick 245 und Stick 246 (L-MetSerPhenol, A21-V) in Abhängigkeit von der Temperatur.	179
Abbildung 96: GCB-Werte der Alignmenttensoren von IPC in den Sticks 245 und 246 bei verschiedenen Temperaturen. Homochirale Vergleiche sind markiert, mit einem Farbspektrum von grün bei Kolinearität, zu Rot bei Orthogonalität.....	180
Abbildung 97: ^2H -Image Spektrum eines ValDecyl/A21-V-Sticks mit zwei Zonen, die gleiche Zusammensetzung aber unterschiedliche Monomere haben.	182
Abbildung 98: Schematische Darstellung der Vernetzung von Polymeren mittels Hydrosilylierung mit dem KARSTEDT-Katalysator.....	184
Abbildung 99: Strukturen der, für die Herstellung der PDMS-Sticks durch Hydrosilylierung eingesetzte Polymere. 40 und 41 sind dabei statistische Copolymere.	185
Abbildung 100: Struktur des Copolymers aus L-ValDecyl 5 und 42 : <i>poly-5-co-42</i>	189
Abbildung 101: GPC-Eluogramm von <i>poly-5-co-42</i> (JG-285).	190
Abbildung 102: TEM-Aufnahme eines mit OsO ₄ kontrastierten L-ValDecyl/A21-V- Sticks (Stick 177) mit Standardzusammensetzung bei einer Vergrößerung um den Faktor 5000. Der schwarze Bereich liegt außerhalb des vermessenen Schnitts.....	194
Abbildung 103: Struktur der zwei initial synthetisierten Methylsiloxan-tragenden PA-Monomere. ...	195
Abbildung 104: Links: Temperaturabhängige CD-Spektren von <i>poly-46</i> in CHCl ₃ . Rechts: GPC-Eluogramm von <i>poly-46</i> in THF; der Peak bei ca. 24 ml stammt von Toluol.....	200
Abbildung 105: Struktur des Siloxan-modifizierten, vernetzbaren PPAs <i>poly-42-co-46</i>	201
Abbildung 106: Links: Temperaturabhängige CD-Spektren von <i>poly-42-co-46</i> in CHCl ₃ . Rechts: GPC-Eluogramm von <i>poly-42-co-46</i> in THF; der Peak bei ca. 24 ml stammt von Toluol.....	202
Abbildung 107: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum einer Reaktionsprobe des PEG4000-Vernetzer-Ansatzes.	209
Abbildung 108: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des PEG4000-Vernetzers 64 . mit allen beobachteten Signalen. Die nicht nummerierten Signale sind ^{13}C -Satellitensignale bzw. das Lösemittelsignal.....	210
Abbildung 109: Struktur des Triethylenglykol-tragenden Valin-Monomers 65	211
Abbildung 110: CD-Spektrum von <i>poly-66</i> bei 20°C in DMSO.	214
Abbildung 111: Zwei L-ValSulfon-basierte Gele. Links: klarer Stick mit P4K-V ; Rechts: trüber Stick mit P8K-V	216
Abbildung 112: ^2H -Image-Spektren zweier identischer PPA/PEG-Sticks mit 43w% PPA nach der Quellung bei unterschiedlichen Temperaturen.....	218
Abbildung 113: Ausschnitt aus dem CLIP-HSQC-Spektrum von (+)-IPC in Stick- 223 (L-ValSulfon 66 ; P4K-V ; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=43\%$). Nicht zum Analyten gehörende Signale sind markiert.	219

Abbildung 114: RDCs von (+)-IPC in Stick- 223 und (-)-IPC in Stick- 224 (L-ValSulfon 66 ; P4K-V ; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=43\%$) in DMSO- <i>d</i> 6.....	220
Abbildung 115: D_{exp}/D_{calc} -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von IPC im Stickpaar 223/224	221
Abbildung 116: RDCs von (+)-Campher in Stick- 226 und (-)-Campher in Stick- 227 (L-ValSulfon 66 ; P4K-V ; $x(V)=0.15$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=33\%$) in DMSO- <i>d</i> 6.....	222
Abbildung 117: D_{exp}/D_{calc} -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Campher im Stickpaar 226/227	223
Abbildung 118: Struktur von (+)-Carvon.....	224
Abbildung 119 RDCs von (+)-Carvon in Stick- 260 und (-)-Carvon in Stick- 261 (L-ValSulfon 66 ; P4K-V ; $x(V)=0.15$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=33\%$) in DMSO- <i>d</i> 6.....	225
Abbildung 120: D_{exp}/D_{calc} -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Carvon im Stickpaar 260/261	226
Abbildung 121: Konformere des (+)-Carvons.....	226
Abbildung 122: RDCs von (-)-Perillasäure in Stick- 263 (L-ValSulfon 66 ; P4K-V) und Stick- 265 (D-ValSulfon; P4K-V ; beide Sticks $x(V)=0.15$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=33\%$) in DMSO- <i>d</i> 6.....	227
Abbildung 123: D_{exp}/D_{calc} -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der von (-)-Perillasäure im Stickpaar 263/265	228
Abbildung 124: Struktur des β -D-Glucose-substituierten Monomers L-ValGluc 71	229
Abbildung 125: CD-Spektrum von <i>poly-71</i> bei 20°C in DMSO.....	232
Abbildung 126: RDCs von (+)-IPC in Stick- 274 und (-)-IPC in Stick- 275 (L-ValGluc 71 ; P4K-V ; $x(V)=0.10$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=46.5\%$) in DMSO- <i>d</i> 6.....	234
Abbildung 127: D_{exp}/D_{calc} -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von IPC im Stickpaar 274/275	235
Abbildung 128: $\Delta\nu Q$ von DMSO- <i>d</i> 6 in Stick 275 (L-ValGluc 71/P4K-V ; $x(V)=0.10$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=46.5\%$). Der Heizzyklus ist in rot dargestellt, der Kühlzyklus in blau.....	236
Abbildung 129: Verlauf der RDCs von (+)-IPC in Stick 274 bei verschiedenen Temperaturen.....	237
Abbildung 130: GCB-Werte der Enantiomere von IPC im Stickpaar 274/275 bei verschiedenen Temperaturen.....	237
Abbildung 131: D_{exp}/D_{calc} -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Campher im Stickpaar 290 ((+)-Campher) und 291 ((-)-Campher).....	239
Abbildung 132: D_{exp}/D_{calc} -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Menthol im Stickpaar 292 ((+)-Menthol) und 293 ((-)-Menthol).....	240
Abbildung 133: CD-Spektrum von <i>poly-73</i> bei 20°C in DMSO, mit der Struktur des zugehörigen Monomers.....	241
Abbildung 134: RDCs von (+)-IPC in Stick- 338 und (-)-IPC in Stick- 339 (L-ValinolAmid 73 ; P4K-V ; $x(V)=0.10$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=27.4\%$) in DMSO- <i>d</i> 6.....	243
Abbildung 135: D_{exp}/D_{calc} -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von IPC im Stickpaar 338/339	244
Abbildung 136: D_{exp}/D_{calc} -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Campher im Stickpaar 340 ((+)-Campher) und 341 ((-)-Campher).....	245
Abbildung 137: CD-Spektrum von <i>poly-78</i> bei 20°C in DMSO.....	250
Abbildung 138: RDCs von (+)-IPC in Stick- 380 und (-)-IPC in Stick- 381 (L-MethSulf 78 ; P4K-V ; $x(V)=0.15$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=34\%$) in DMSO- <i>d</i> 6.....	251

Abbildung 139: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von IPC im Stickpaar 380/381	252
Abbildung 140: RDCs von (+)-IPC in Stick- 380 und (-)-IPC in Stick- 381 (L-MethSulf 78 ; P4K-V ; $x(V)=0.15$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=34\%$) in DMSO- <i>d</i> ₆	253
Abbildung 141: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Campher im Stickpaar 382/383	254
Abbildung 142: Schematische Darstellung der Struktur der hergestellten Gele. Alle Gele enthalten PPA-Helices (Gelb) auf Basis der gezeigten, aminosäurebasierten Monomerstruktur. Diese wurden mit verschiedenen, bifunktionalen Quervernetzern polymerisiert um vernetzte Gele zu erhalten. Es wurden sowohl kleine Moleküle, als auch Polymere als Quervernetzer eingesetzt.....	258
Abbildung 143: Strukturen des Monomers 5 und der Vernetzer 7 , 8 und 9 , die erfolgreich zur Synthese von PPA-Gelen eingesetzt wurden. Aufgrund der Kürze des PEG-Spacers von 9 und den daraus resultierenden Geleigenschaften, die denen von 7 und 8 stärker ähneln als denen der „Typ 3“ Gele werden sie hier als „Typ 1“ behandelt.....	259
Abbildung 144: Für die Synthese von PPA/PDMS-Copolymergelen eingesetzte Monomere. Oben: achirale Makroquervernetzer 32 und 33 auf PDMS-Basis. Unten: Monofunktionale Monomere 5 und 34-37 als L-Enantiomere.....	261
Abbildung 145: Strukturen der eingesetzten, PEG-basierten Makroquervernetzer, sowie der polar lösungsvermittelten PA-Monomere.....	264
Abbildung 146: Angestrebte Struktur PPA/PDMS-Gele die durch Hydrosilylierung hergestellt werden sollten. Auf literaturbekannten Monomeren basierende PPA- Helices mit Olefin-Gruppen in der Seitenkette sollten durch Hydrosilylierung mit Vinyl- und Hydrid-tragenden PDMS-Ketten vernetzt werden.....	266
Abbildung 147: Struktur des initial eingesetzten PPA-Copolymers <i>poly-5-co-42</i> und der zur Vernetzung verwendeten, funktionalisierten PDMS-Ketten 38-41	266
Abbildung 148: Strukturen der Siloxan-vermittelten PA-Monomere.....	267
Abbildung 149: Struktur des DMSO-löslichen PINs PIN-L-Asp <i>poly-84</i>	269
Abbildung 150: Datentabelle der RDCs von Cholesterin in Stick- 187 (D-ValDecyl)und Stick- 190 (L-ValDecyl).....	359

Schemataverzeichnis

Schema 1: Struktur der verwendeten PG/PS-Gele. Links: PG wird in die PS-Matrix <i>eingebettet</i> . Rechts: PG wird kovalent in die PS-Matrix <i>eingebunden</i>	28
Schema 2: Struktur des statistischen PPA-Copolymers, welches als Makroquervernetzer in PS eingesetzt wurde.	29
Schema 3: Struktur des L-ValDecyl Monomers.	53
Schema 4: Strukturen der drei Vernetzer.	54
Schema 5: Retrosyntheschema der Vernetzer.	54
Schema 6: Herstellung der <i>p</i> -Ethinylbenzoesäure 19	55
Schema 7: Synthese der bifunktionalen Aminosäureester.	55
Schema 8: Synthese des NHS-Aktivesters 24	56
Schema 9: Synthese des Säurechlorids.	56
Schema 10: Finale Amidierung in der Vernetzersynthese. Die Varianten mit Aktivester und mit Säurechlorid sind vergleichend dargestellt.	57
Schema 11: Der von MASUDA und MISUMI entwickelte Vinyl-Rhodium Katalysator 29 . rechts mit wachsender PPA-Kette dargestellt.	57
Schema 12: Synthese der PDMS-Makroquervernetzer mit <i>p</i> -Acetylenbenzoylchlorid 25 unter SCHOTTEN-BAUMANN-Bedingungen.	93
Schema 13: Retrosynthese des Co-Monomers 42	187
Schema 14: Synthese von 10-Brom-1-Decen 44	188
Schema 15: Synthese des Valin-Derivats 43	188
Schema 16: Synthese des Olefin-funktionalisierten Co-Monomers 42	189
Schema 17: Retrosyntheschema für das Monomer 46	195
Schema 18: Synthese von 1-Brompropyl-3-pentamethyldisiloxan 48	196
Schema 19: Synthese des Monomers 46	196
Schema 20: Retrosyntheschema des Monomers 47	197
Schema 21: Synthese des Aminosäureesters 52 aus dem Oligomerengemisch 54-O	197
Schema 22: Synthese des freien Amins 51	198
Schema 23: Synthese des Monomers 47	198
Schema 24: Polymerisation der beiden Siloxan-funktionalisierten Monomere 46 und 47	199
Schema 25: Retrosyntheschema des Siloxan-tragenden Monomers 55	204
Schema 26: Synthese des Lösungsvermittlers 57	205
Schema 27: Synthese des Monomers 55	205
Schema 28: Synthese des PEG1500-Vernetzers 60	208
Schema 29: Retrosynthese des Monomers 66	212
Schema 30: Synthese von 3-Hydroxysulfolan 67 durch Hydrolyse von 3-Sulfolen 69	212
Schema 31: Synthese von 68 durch eine FISCHER-Veresterung von Valin 12 und 67	213

Schema 32: Synthese des Monomers 66 durch Amidierung von 68 mit <i>p</i> -Acetylenbenzoylchlorid 25	213
Schema 33: Retrosyntheseschema des L-ValGluc-Monomers 71	230
Schema 34: Synthese des L-Valinol- <i>p</i> -ethinylbenzoylamids 73 durch Schotten-Baumann-Amidierung.	230
Schema 35: Nukleophile Substitution von β -D-Glucose Pentaacetat 74 mit 73	231
Schema 36: Synthese des L-ValGluc-Monomers 71 durch Verseifung der Acetat-Gruppen von 72	231
Schema 37: Retrosyntheseschema des L-MethSulf-Monomers 78	246
Schema 38: Synthese von Methionin-Sulfoxid 77 durch Oxidation von Methionin 82 mit Wasserstoffperoxid 83	247
Schema 39: Synthese des <i>p</i> -Acetylenbenzoylamids 79 durch Amidierung von Methionin Sulfoxid 77 mit dem Aktivester 24	247
Schema 40: FISCHER-Veresterung von 77 mit Trimethylolethan 80	248
Schema 41: Synthese des Monomers 78 durch FISCHER-Veresterung des Amids 79	248
Schema 42: Synthese des Monomers 78 durch Amidierung des Esters 81 mit 25	249

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung der Monomerlösungen für die erste Polymerisations-Reihe.....	60
Tabelle 2: Zusammensetzung der Monomerlösungen für die zweite Polymerisations-Reihe.....	63
Tabelle 3: Zusammensetzungen der Monomerlösungen der ersten PDMS-basierten Synthesereihe, sowie der PPA-Anteil der fertigen Gele.	97
Tabelle 4: Zusammensetzungen der Monomerlösungen der ersten PDMS-basierten Synthesereihe, sowie die im homogenen Zustand erreichten Quadrupolaufspaltungen nach der Quellung mit CDCl_3 . Die Sticks 90-94 wiesen sichtbare Inhomogenitäten auf und wurden nicht verwendet.	102
Tabelle 5: Vergleich der GCB-Werte von IPC und Campher in einigen PDMS und PPA-vernetzten Stickpaaren unterschiedlicher Zusammensetzung. Alle Messungen wurden in CDCl_3 durchgeführt. Detailliertere Ausführungen zur Zusammensetzung und deren Benennung sind bei den Tabellen 3 und 4 zu finden.....	114
Tabelle 6: Ergebnisse der Synthesereihe mit variablem M:I-Verhältnis. Die Daten von Stick 136 fehlen aufgrund von Rissen in diesem Stick.	116
Tabelle 7: GCB-Werte der Alignment-Tensoren der L-ValDecyl (143 und 144) und D-ValDecyl (151 und 152) Sticks mit den (+) und (-)-Enantiomeren von IPC. Die GCB-Werte der vertauschbaren Paare sind grün markiert.	119
Tabelle 8: Zusammensetzung der Sticks für den A21-V/L-ValDecyl Tensorvergleich.....	120
Tabelle 9: Zusammensetzungen der Sticks der Synthesereihe mit variablem A21-V-Anteil.	122
Tabelle 10: Übersicht über die Sticks der Lösemittel-Reihe. Alle NMR-Experimente wurden bei 300 K durchgeführt.	161
Tabelle 11: Ergebnisse des Löslichkeitsvergleich des Siloxan-funktionalisierten Val-PPAs <i>poly-46</i> mit <i>poly-L-ValDecyl poly-5</i>	201
Tabelle 12: Verwendete Zusammensetzungen der P4K-V/L-ValSulfon -Sticks. Es wird zwischen den festeren, höher vernetzten Sticks (43w% PPA) und weicheren, niedrigvernetzten Sticks (33w% PPA) unterschieden.....	217
Tabelle 13: Überblick über die Zusammensetzung, Messparameter, Quadrupolaufspaltung und GCB-Werte aller NMR-Spektroskopisch vermessenen Sticks dieser Arbeit. Bei einer Differenz von weniger als 1 Hz wird pro Stickpaar nur eine Quadrupolaufspaltung angegeben. Ist kein spezifisches Enantiomer in der Tabelle angegeben wurden beide Enantiomere in identischen Gelen vermessen.	327
Tabelle 14: Überblick über alle ermittelten GDOs dieser Arbeit. GDO (+) stellt dabei den GDO des vermessenen (+)-Enantiomers dar, GDO (-) den des (-)-Enantiomers. Bei gleichen vorliegenden Enantiomeren ist GDO (+) der im D-Medium gemessene Wert und GDO (-) der im L-Medium gemessene Wert.....	329
Tabelle 15: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für die Enantiomere von IPC. s = <i>syn</i> zur Methylenbrücke; a = <i>anti</i>	336
Tabelle 16: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Campher. s = <i>syn</i> zur Dimethylmethylenbrücke; a = <i>anti</i>	336
Tabelle 17: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für die Enantiomere von α -Pinen. s = <i>syn</i> zur Methylenbrücke; a = <i>anti</i> ..	337
Tabelle 18: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Menthol. a = <i>axial</i> ; e = <i>äquatorial</i>	337

Tabelle 19: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{CH}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Perillasäure.....	338
Tabelle 20: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{CH}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Carvon a = <i>cis</i> ; b = <i>trans</i> zu H5.....	338
Tabelle 21: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{CH}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Strychnin. Zuordnung der diastereotopen Protonen nach Literatur. ^[180]	339
Tabelle 22: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{CH}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Spartein. a = <i>axial</i> ; e = <i>äquatorial</i> . Tabelle 23: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{CH}$ -Kopplungen für Cholesterin. a = <i>alpha</i> -, b = <i>beta</i> -Seite des Steroidgerüsts.....	340
Tabelle 24: RDCs von IPC in den angegebenen Sticks. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen. Bei Stickpaaren, bei denen beide Enantiomere vermessen wurden, wurde im erstgenannten Stick das (+)-Enantiomer, im zweitgenannten das (-)-Enantiomer vermessen (z.B. (+)-IPC in Stick 15 . (-)-IPC in Stick 16).	351
Tabelle 25: RDCs von Campher in den angegebenen Sticks. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen. Bei Stickpaaren, bei denen beide Enantiomere vermessen wurden, wurde im erstgenannten Stick das (+)-Enantiomer, im zweitgenannten das (-)-Enantiomer vermessen (z.B. (+)-Campher in Stick 88A , (-)-Campher in Stick 88B).	354
Tabelle 26: RDCs von (+)- α -Pinen in Stick 153 und (-)- α -Pinen in Stick 154 . Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen.	355
Tabelle 27: RDCs von Menthol in den angegebenen Sticks. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen. Im erstgenannten Stick wurde das (+)-Enantiomer, im zweitgenannten das (-)-Enantiomer vermessen (z.B. (+)-Menthol in Stick 155 . (-)-Menthol in Stick 156).	355
Tabelle 28: RDCs von (-)-Perillasäure in den angegebenen Sticks. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen. Im erstgenannten Stick wurde das (D)-Polymer, im zweitgenannten das (L)-Polymer verwendet.	356
Tabelle 29: RDCs von (+)-Carvon in Stick 260 und (-)-Carvon in Stick 261 . Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen.	356
Tabelle 30: RDCs von (-)-Strychnin in Stick 173 Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen.....	357
Tabelle 31: RDCs von (-)-Spartein in Stick 176 Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen.	358

Abkürzungsverzeichnis

AcOH	Essigsäure
ADEQUATE	engl. <i>adequate double quantum transfer experiment</i>
AS	Aminosäure
BTA	Benzoltricarboxamide
Cbz	Benzylcarbamat-Schutzgruppe
CD	Circulardichroismus
CDI	Carbonyldiimidazol
CEI	engl. <i>coulomb explosion imaging</i>
CLIP	engl. <i>clear in phase heteronuclear single quantum correlation</i>
COSY	engl. <i>correlation spectroscopy</i>
CSA	chemische Verschiebungsanisotropie (engl. <i>chemical shift anisotropy</i>)
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density function theory</i>)
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EE	Essigsäureethylester
EFG	elektronischer Feldgradient
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FH-Theorie	Flory-Huggins-Theorie
GCB	engl. <i>generalised cosine beta</i>
GDO	engl. <i>generalised degree of order</i>
GO	Graphenoxid
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMBC	engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSQC	engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>
IPC	Isopinocampheol
LCST	untere kritische Lösungstemperatur (engl. <i>lower critical solution temperature</i>)
LLC	lyotrop flüssigkristallin (engl. <i>lyotropic liquid crystal</i>)
MCMT	engl. <i>multiple conformer multiple tensor</i>
MCST	engl. <i>multiple conformer single tensor</i>
MeOH	Methanol
M _n	zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie

MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
M _w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NOE	Kern-Overhauser Effekt (engl. <i>nuclear overhauser effect</i>)
NOESY	engl. <i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i>
PA	Phenylacetylen
PAA	Polyacrylamid
PAN	Polyacrylonitril
PBLG	Poly- γ -benzyl-L-glutamat
PCS	engl. <i>pseudocontact shift</i>
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Petrolether
PEG	Polyethylenglykol
PG	Polyguanidin
PIN	Polyisonitril
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPA	Polyphenylacetylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
PVA	Polyvinylalkohol
PVAc	Polyvinylacetat
RCSA	<i>residuale chemische Verschiebungsanisotropie</i> (engl. <i>residual chemical shift anisotropy</i>)
RDC	residuale dipolare Kopplung
R _f	Retentionsfaktor
RMSD	mittlere quadratische Abweichung (engl. <i>root mean square deviation</i>)
RNA	Ribonukleinsäure (engl. <i>ribonucleic acid</i>)
ROESY	engl. <i>rotating frame overhauser enhancement spectroscopy</i>
RT	Raumtemperatur
RTV	Raumtemperatur-Vulkanisierung
SAG	engl. <i>strained alignment in a gel</i>
SCST	engl. <i>single conformer single tensor</i>
SVD	Singulärwertzerlegung (engl. <i>singular value decomposition</i>)
TCE	Tetrachlorethan
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TPV	Triphenylvinyl
UCST	obere kritische Lösungstemperatur (engl. <i>upper critical solution temperature</i>)
VASS	engl. <i>variable angle sample spinning</i>
$\Delta\nu_Q$	Quadrupolaufspaltung



1 Einleitung

Der Kern wissenschaftlicher Erkenntnisfindung ist die Ableitung kausaler Zusammenhänge aus Beobachtungen oder Messungen. Um also Wissenschaft zu betreiben ist, noch vor der Fähigkeit logisch schlussfolgern zu können, die Fähigkeit möglichst exakt beobachten zu können von größter Wichtigkeit.

Die wissenschaftliche Disziplin der Strukturaufklärung organischer Substanzen bildet die Basis vielfältiger wissenschaftlicher Arbeit. Sei es die Konstitution eines unbekanntes Reaktionsproduktes, die Konfiguration der Stereozentren eines neuen Naturstoffes oder die Konformation eines Wirkstoffes bei der Bindung an ein Protein, die Aufklärung der Struktur stellt die essentielle Grundlage der Arbeit mit diesen Molekülen dar. Dies illustriert den Bedarf an vielfältigen analytischen Methoden, um geeignete Messungen zur Ergründung der Strukturen zu ermöglichen.

Neben der Massenspektrometrie (MS) und der Elementaranalyse (EA), welche die Ermittlung der Summenformel einer organischen Substanz erlauben,^[1-2] ist die hochauflösende magnetische Kernresonanzspektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*: NMR) das mächtigste Werkzeug in der Hand eines Analytikers. Über die Jahrzehnte seit der Entwicklung der Puls-Methode zum Aufnehmen von NMR-Spektren sind eine Vielzahl von Experimenten entwickelt worden, die zusammen mit den „klassischen“ NMR-Parametern, wie der chemischen Verschiebung oder der Multiplizität eines Signals, Schlussfolgerungen über alle strukturellen Aspekte der untersuchten Substanzen erlauben.

Trotz ihrer Vielseitigkeit hat die isotrope NMR-Spektroskopie von Substanzen in Lösung jedoch blinde Flecken. Die chemische Verschiebung δ eines Signals, zusammen mit seiner skalaren Kopplung in ein- oder zweidimensionalen Experimenten, erlaubt es i.d.R. die zugehörigen funktionellen Gruppen und ihre direkten Nachbarn zu identifizieren.^[3-5] Die skalaren Kopplungskonstanten J erlauben es, über die KARPLUS-Beziehung, den Diederwinkel φ zwischen den Bindungen zweier benachbarter Kernpaare zu ermitteln^[6] und *nuclear overhauser effect* (NOE) Experimente gewähren Abstandsinformationen für räumlich benachbarte Kerne innerhalb von 5 Å.^[7-9] Alle diese Informationen sind jedoch an die geringen Abstände der interagierenden Partner gebunden. Solange in unmittelbarer Nähe Segmente eines Moleküls identifiziert werden können, kann sukzessive die Struktur des Moleküls erschlossen werden. Wird diese Kette von Segmenten jedoch durch NMR-inaktive Kerne oder flexible, gleichförmige

Bereiche unterbrochen, kann die Struktur nicht mehr vollständig erschlossen werden. Ebenso kann dieser Effekt durch sich überlagernde Signale hervorgerufen werden. Somit sind Konstitution und Konformation nicht mehr eindeutig zu ermitteln.

Darüberhinaus sind isotrope NMR-Experimente alleine nicht geeignet um eine *Enantiodifferenzierung* eines Moleküls zu erreichen. Die *relative Konfiguration* eines Moleküls kann oftmals durch NOE-Experimente und die KARPLUS-Beziehung ermittelt werden, allerdings ist hierfür die Bestimmung empirischer Parameter vonnöten. Die Konfiguration ist durch NMR in isotroper Lösung nur zugänglich, wenn sie in eine relative Konfiguration mit bekannten Stereozentren umgewandelt wird, entweder durch die Derivatisierung zu Diastereomeren mit einem bekannten Zentrum z.B. mit MOSHER-Amiden^[10] oder durch die Komplexbildung mit chiralen Shift-Reagenzien wie z.B. den Lanthanoid-Shift-Reagenzien.^[11-12] Selbst diese Methode, welche die Messung von unterschiedlichen Signalen für unterschiedliche Enantiomere zulässt, erlaubt ihre Unterscheidung nur mit einem Referenzdatensatz. Zudem sind diese Methoden an das Vorhandensein bestimmter funktioneller Gruppen geknüpft und führen ggf. zum Sensitivitätsverlust durch Linienverbreiterung im NMR-Spektrum.

Neben NMR-spektroskopischen Methoden zum Schließen dieser Lücken existiert noch eine Vielzahl anderer analytischer Methoden mit denen die fehlenden Strukturinformationen erhalten werden können, jede mit ihren Vorteilen und Grenzen. Allen voran muss dabei die Kristallstrukturanalyse durch Röntgenstreuung genannt werden, welche vollumfängliche Strukturinformationen liefert. Allerdings beschränkt sich die Methode i.d.R. auf gut kristallisierbare Analyten (mit Ausnahmen^[13-14]) und sie liefert Konformationsinformationen über den kristallinen Zustand, die z.B. die Konformation in Lösung nicht notwendigerweise abbilden.^[15-17] Das *coulomb explosion imaging* (CEI) ist eine weitere Methode zur direkten Messung der absoluten Konfiguration, bei der ein Molekül von seinen Valenzelektronen befreit wird, was zur explosiven Abstoßung der zurückbleibenden Ionen führt. Das Vermessen der expandierenden Ionenwolke ermöglicht die Ermittlung der Konfiguration, die Methode beschränkt sich bisher allerdings auf kleine Moleküle die in ausreichender Menge intakt in die Gasphase überführt werden können.^[18-20] Neben diesen Methoden zur direkten Ermittlung der Absolutkonfiguration existieren noch weitere indirekte Methoden, wie z.B. verschiedene Circular dichroismus-Methoden (CD),^[21-22] bei denen quantenchemische Modelle mit experimentellen Werten korreliert werden.

Eine Möglichkeit die Lücken der NMR-Spektroskopie zu schließen ist die Messung von anisotropen Observablen in anisotrop chiralen, enantiomerenreinen Orientierungsmedien. In diesen Observablen sind Winkelinformationen über die Orientierung einzelner Bindungen eines Moleküls relativ zum externen Magnetfeld enthalten und stellen damit globale Parameter dar, die unabhängig von den Nachbargruppen messbar sind. Sie erlauben es Konformationsinformationen in Lösung zu erhalten, auch für weit voneinander entfernte Molekülteile die nicht über NOE oder *J*-Kopplungen charakterisiert werden können.

Eine solche anisotrope Observable ist die dipolare Kopplung. Während sie in der Festkörper-NMR Werte im kHz-Bereich einnimmt, so können durch eine ausreichend schwache Orientierung eines Moleküls in Lösung Werte im Bereich der skalaren Kopplungen erhalten werden. Um diese *residualen dipolaren Kopplungen* (RDCs), als parametrisierungsfreie, globale Observablen zu erhalten sind Orientierungsmedien notwendig, die in der Lage sind die betrachteten Analyten in genau der richtigen Stärke zu orientieren. Sind diese Medien selbst chiral und nicht racemisch, so können stereospezifische Informationen über die betrachteten Analyten erhalten werden und sogar Enantiomere differenziert werden.^[23-25] Um diese, in der Analytik kleiner Moleküle noch recht junge Methode für möglichst viele verschiedene Analyten nutzbar zu machen, seien sie eher polar oder eher unpolar, starr oder flexibel, kugel- oder plättchenförmig, sind passende Orientierungsmedien mit unterschiedlichen Eigenschaften vonnöten.

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Entwicklung solcher Orientierungsmedien für kleine Moleküle auf Basis von helikal-chiralen Polyphenylacetylenen (PPAs). Diese sollten zur Herstellung von geeigneten Polymergelen eingesetzt werden.

2 Stand der Forschung

2.1 Strukturaufklärung durch NMR-Spektroskopie in isotroper Lösung

Bei der Identifikation von Art und Anzahl der vorhandenen Kerne spielt die NMR-Spektroskopie hinter MS und IR-Spektroskopie nur eine untergeordnete Rolle. Sie glänzt hingegen bei der Klärung der Konstitution. Das mächtigste Werkzeug hierfür sind zweidimensionale Experimente, welche den Magnetisierungstransfer zwischen Kernen über die *skalare Kopplung* oder auch *J-Kopplung* ausnutzen. Grundlage der skalaren Kopplung ist die Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment eines Kerns und denen der ihn umgebenden Elektronen. Dies erlaubt Kernen, welche über eine oder mehrere Bindungen verknüpft sind zu wechselwirken und führt zu einer Aufspaltung der Resonanzsignale.^[26] Die Stärke der Wechselwirkung nimmt dabei mit der Anzahl an Bindungen über die sie übertragen werden muss ab.^[27]

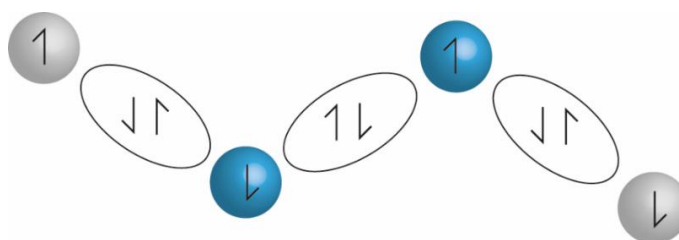


Abbildung 1: Schematische Darstellung der wechselwirkenden Spins. Das magnetische Moment eines Kerns beeinflusst die magnetischen Momente der Elektronen der benachbarten Bindungen. Dies überträgt sich auf den nächsten Kern usw.

Je nach Art des Experiments können Interaktionen zwischen verschiedenen Kernen gezielt gemessen werden, und so Nachbargruppen zweifelsfrei identifiziert werden. Aus der Stärke der skalaren Kopplung zwischen zwei Protonen, welche über drei Bindungen verknüpft sind (vicinale Kopplung; $^3J_{HH}$) können auch bereits erste Informationen über Konfiguration und Konformation abgeleitet werden, dem dritten Schritt der Strukturaufklärung. Sie hängt vom sog. Diederwinkel φ ab und kann nach Gleichung (1) berechnet werden. Der Diederwinkel ist der Winkel zwischen den zwei Flächen HCC' und CC'H', welche von den 4 Kernen des betreffenden Spinsystems aufgespannt werden, wie in Abbildung 2 gezeigt wird.^[6]

$$J(\varphi) = A\cos^2(\varphi) + B\cos(\varphi) + C \quad (1)$$

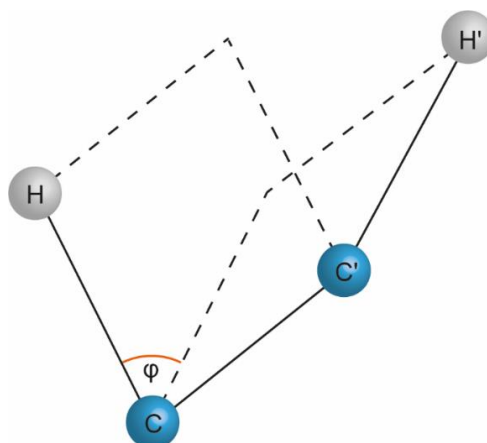


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Ensembles von Kernen, deren Kopplung zur Bestimmung des Diederwinkels herangezogen werden kann.

In Bio-makromolekülen, mit sich oft wiederholenden, sehr ähnlichen Strukturelementen ist diese Art der Konformationsbestimmung verbreitet, während sie in der Analytik kleiner Moleküle kaum Anwendung findet. Hinzu kommt, dass bei schneller Rotation um die CC-Bindung, auf der Zeitskala des NMR-Experiments, lediglich der Mittelwert aller auftretenden Winkel gemessen werden kann. Daher ist diese Wechselwirkung bei kleinen Molekülen nur für konformationell eingeschränkte Systeme wie z.B. Ringe interessant.

2.1.1 Der Nuclear Overhauser Effect

Eine weitere Wechselwirkung, welche für die Untersuchung von Konformation und Konfiguration herangezogen werden kann ist der *Nuclear Overhauser Effect* (NOE). Wie auch die skalare Kopplung ist der NOE ein quantenmechanischer Effekt, der den Magnetisierungstransfer zwischen Kernen erlaubt und über zweidimensionale NMR-Experimente (NOESY; ROESY) messbar ist. Allerdings basiert der NOE auf der direkten dipolaren Interaktion von kernmagnetischen Momenten und wirkt daher direkt über den Raum.^[8] Die selbe Interaktion leistet einen signifikanten Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation, die Effekte sind daher eng verwandt.^[27]

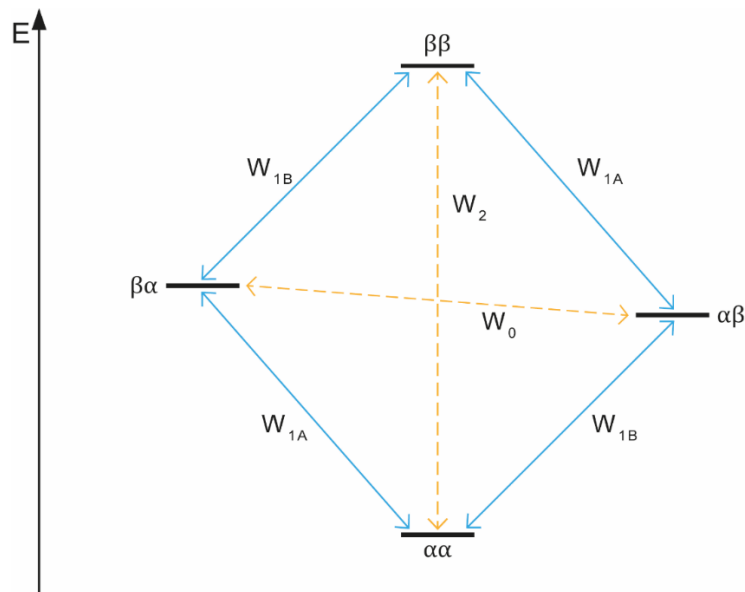


Abbildung 3: Energiediagramm des einfachsten NOE-Systems von 2 Spin-1/2-Kernen, die nicht durch skalare Kopplung interagieren.

Der einfachste Fall des NOE kann anhand eines 2-Spin-Systems mit zwei $I = \frac{1}{2}$ Kernen A und B betrachtet werden. Im externen Magnetfeld B_0 sind die Energien der zwei möglichen Zustände α und β jedes Kernspins aufgespalten, wie in Abbildung 3 zu sehen ist. Die Population der verschiedenen Zustände wird im Gleichgewicht durch die Boltzmann-Verteilung bestimmt. Es existieren zwei Arten von Übergängen zwischen den Zuständen. Übergänge bei denen nur ein Spin die Orientierung wechselt ($\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta$; $\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha$ usw.) sind sogenannte *single quantum* Übergänge. Übergänge bei denen beide Spins die Orientierung wechseln werden entweder als *double quantum* Übergang (W_2 bei $\beta\beta \leftrightarrow \alpha\alpha$), oder als *zero quantum* Übergang (W_0 bei $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$) bezeichnet. Durch die quantenmechanischen Auswahlregeln sind die ZQ und DQ Übergänge verboten und können dementsprechend mit einem kurzen Strahlungspuls nicht angeregt werden. In einem durch Vibration und Rotation bewegten Molekül, in dem das lokale Magnetfeld permanent moduliert wird, kann die dipolare *Relaxation* allerdings durch alle Übergänge stattfinden. Die beiden Übergänge W_2 und W_0 werden daher auch als *Kreuzrelaxations-Übergänge* bezeichnet.^[9]

Prinzipiell ist es also möglich die gegenseitige Relaxation der magn. Momente zweier Kerne NMR-spektroskopisch zu messen. Die Stärke dieser Interaktion hängt vor allem von Konstanten und Parametern ab, welche für das gesamte Molekül bzw. System gleich sind, mit Ausnahme des Abstands der Kerne r_{AB} . Daher kann der NOE zur gezielten Vermessung dieses Abstands

eingesetzt werden. Allerdings hat dieser Effekt nur eine sehr kurze Reichweite von $\sim 5.5 \text{ \AA}$, da der Effekt mit $1/r_{AB}^6$ skaliert.

Das einfachste NOE-2D-NMR-Experiment NOESY basiert auf einer simplen Folge von drei 90° Pulsen. Der erste Puls lenkt die Magnetisierung in die Transversale aus. Die Spins präzessieren eine gewisse Zeit t_1 . Anschließend generiert ein zweiter Puls wieder longitudinale Magnetisierung, aus dem Anteil der transversalen Magnetisierung welcher orthogonal zur Pulsrichtung ist. Anschließend folgt eine weitere Zeit τ_m , die sog. *Mischzeit*, in der die gegenseitige Relaxation stattfindet. Ein weiterer Puls lenkt die Magnetisierung wieder in die transversale und anschließend folgt die Detektion. Die Mischzeit muss der Beweglichkeit des Moleküls angepasst werden, da je nachdem ob das Molekül sehr schnell oder eher langsam rotiert unterschiedliche Pfade die Kreuzrelaxation dominieren. Generell wird eine höhere Mischzeit benötigt, je beweglicher das Molekül ist. Im Folgenden werden die dafür zugrundeliegenden Zusammenhänge erläutert.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Übergänge W_2 und W_0 sind in unterschiedlichem Maße von der Beweglichkeit des betrachteten Moleküls abhängig. Wie ERNST in seiner grundlegenden Publikation zum NOESY-Experiment zeigte ergeben sie sich nach den Gleichungen (2) und (3).^[28]

$$W_0^{AB} = q \cdot J(\omega_A - \omega_B) \quad (2)$$

$$W_2^{AB} = 6q \cdot J(\omega_A + \omega_B) \quad (3)$$

Wobei $J(\omega)$ die Spektraldichtefunktion ist und die Konstanten in q zusammengefasst sind:

$$J_{AB}(\omega) = \frac{\tau_c^{AB}}{1 + (\omega\tau_c^{AB})^2} \quad (4)$$

$$q = \frac{1}{10} \gamma_A^2 \gamma_B^2 \hbar^2 \frac{1}{r_{AB}^6} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \quad (5)$$

\hbar red. Plancksches Wirkungsquantum

γ gyromagnetisches Verhältnis

μ_0 Vakuumpermeabilität

Dabei ist die Korrelationszeit τ_c ein Maß für die Beweglichkeit des betrachteten Systems und gibt die Zeit an, welche das Molekül benötigt um sich um 1 Radian zu drehen.^[29] Aus den Gleichungen ist ersichtlich, dass für leicht bewegliche Moleküle mit geringer τ_c , also z.B. kleine Moleküle in isotroper Lösung, die Doppelquantenübergänge wahrscheinlicher werden. Mit abnehmender Beweglichkeit und steigender τ_c , z.B. bei Makromolekülen oder hochviskosen Lösungen, werden die Nullquantenübergänge immer wahrscheinlicher.^[28]

In einem 2D-NOESY tauchen zwei Arten von Peaks auf: die sog. *Auto-Peaks* auf der Diagonalen, und die *Kreuz-Peaks* bei den jeweiligen Verschiebungen der zwei sich gegenseitig relaxierenden Kerne. Die beiden Pfade der Relaxation zeigen sich im Spektrum in unterschiedlichen Phasen. Bei $W_0 > W_2$ entspricht die Phase der Kreuz-Peaks derjenigen der Auto-Peaks. Gilt $W_0 < W_2$ sind die Phasen unterschiedlich. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Nullquantenübergang $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ energieerhaltend ist und eine Energieübertragung zwischen zwei Spins vermittelt. Bei einem Doppelquantenübergang $\beta\beta \leftrightarrow \alpha\alpha$ kann ein Spin nur dann Energie abgeben, wenn ein anderer Spin dies ebenfalls tut. Der Übergang ist nicht energieerhaltend. Bei beweglichen Molekülen mit dominantem W_2 spricht man von *extreme narrowing*, bei eingeschränkter Beweglichkeit und dominantem W_0 wird von *slow tumbling* gesprochen. Im Grenzfall von gleich starken positiven wie negativen Relaxationen negieren sich die Effekte im Spektrum und die Kreuz-Peaks verschwinden.^[9, 28]

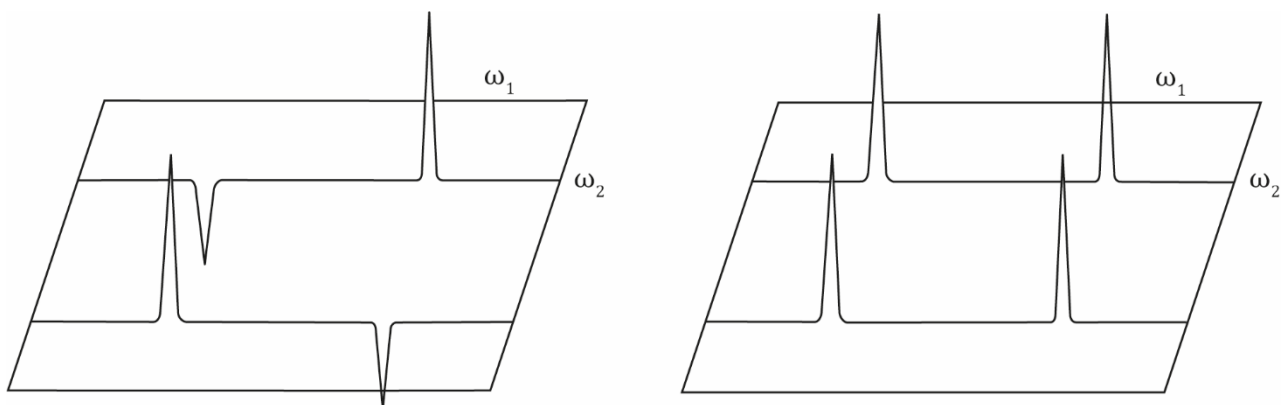


Abbildung 4: Schematische Darstellung der im NOESY auftretenden Peaks. Links: *extreme narrowing* mit negativen Kreuz-Peaks; Rechts: *slow tumbling* mit positiven Kreuz-Peaks. Abbildung adaptiert nach Literatur.^[28]

In der experimentellen Durchführung müssen die Parameter der Beweglichkeit des Moleküls angepasst werden. Da beim *slow tumbling* hauptsächlich energieerhaltende Übergänge für die Kreuzrelaxation sorgen ist es möglich, dass die von Kern A auf Kern B übertragene Energie von Kern B weiter auf Kern C übertragen wird usw. Dies führt im NOESY-Spektrum zu einem AC

Kreuzpeak, auch wenn keine direkte Kreuzrelaxation stattfindet. Diesen Vorgang nennt man *Spin-diffusion*. Für nur wenig bewegliche Moleküle muss die Mischzeit daher ausreichend kurz gewählt werden um diesen Vorgang zu unterbinden, auch wenn dies auf Kosten der Signalintensität geht. Da beim *extreme narrowing* die dominierenden Übergänge nicht energieerhaltend sind spielt *Spin-diffusion* dort keine Rolle.

Die Bestimmung von atomaren Abständen mittels des NOE ist ein mächtiges Werkzeug zur Bestimmung von Konfiguration und Konformation, besitzt aber gewisse Limitationen die bei der Interpretation der Ergebnisse bedacht werden müssen. Besitzt das betrachtete System eine gewisse konformationelle Freiheit werden gemittelte Abstände für das Konformer-Ensemble gemessen. Da der NOE mit $1/r_{AB}^6$ skaliert, dominieren die Konformere mit geringeren interatomaren Abständen den Mittelwert überproportional gegenüber dem Rest der Konformere. Ein direkter Rückschluss darauf, welches Konformer zu welchem Anteil vorliegt ist daher nicht möglich. Die Anreicherung stabiler Konformere bei geringen Temperaturen kann die Identifikation einzelner Konformere ermöglichen,^[30] lässt aber ebenfalls nur bedingt Rückschlüsse über das Konformerengemisch bei höheren Temperaturen zu.

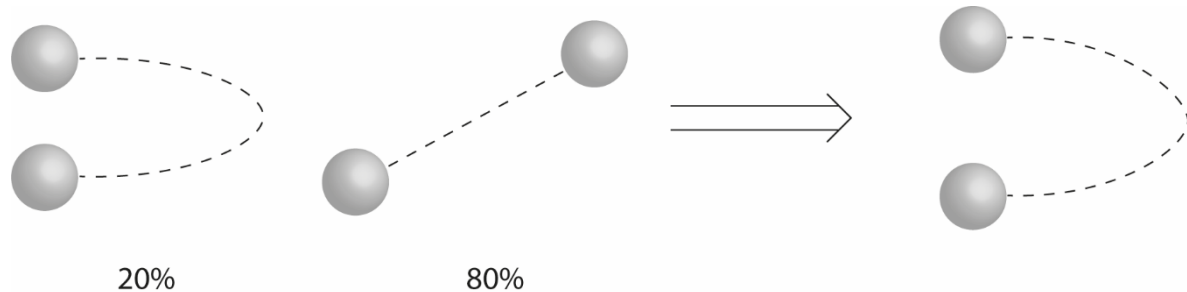


Abbildung 5: Beim Wechsel des Systems zwischen zwei Konformationen wird der gemessene Abstand gemittelt. Da der NOE nicht linear skaliert werden kleinere Abstände dabei überrepräsentiert.

2.2 Anisotrope NMR-Observablen

In der klassischen Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie von Molekülen in Lösung werden Wechselwirkungen betrachtet, welche unabhängig von der Orientierung des Moleküls zum externen Magnetfeld sind. Natürlich existieren auch Wechselwirkungen, welche orientierungsabhängig sind. Diese treten auch in isotroper Lösung auf, aufgrund der schnellen Translation und Rotation der Moleküle im gelösten Zustand sind jedoch alle Orientierungen gleich wahrscheinlich. Die Überlagerung aller existierenden Werte lässt die Effekte in klassischen NMR-Experimenten verschwinden. Sind aber bestimmte Orientierungen wahrscheinlicher als andere, wie in einem Festkörper, können diese Wechselwirkungen gemessen werden. Auch die Verwendung von sogenannten Orientierungsmedien (oder häufiger engl. *Alignment Medien*), wie z.B. LLC-Phasen und gestreckten oder gestauchten Polymergelen, erlaubt es diese Wechselwirkungen bei Molekülen in Lösung zu detektieren. Ihr Funktionsprinzip wird in Abschnitt 2.3 weiter erläutert. Im Folgenden werden die, für diese Arbeit wichtigen, anisotropen Observablen vorgestellt.

2.2.1 Dipolare Kopplung

Die Grundlage der NMR-Spektroskopie ist die Wechselwirkung des, vom Kernspin I verursachten, magnetischen Moments eines Atomkerns mit einem starken, externen Magnetfeld B_0 . Für einen Kern mit $I = \frac{1}{2}$, wie ^1H oder ^{13}C , ergeben sich zwei mögliche Orientierungen des magnetischen Moments, parallel oder antiparallel zu B_0 , deren Energien nun nicht mehr entartet sind. Die Anregung des Übergangs zwischen beiden Zuständen ist die Basis der Kernresonanzspektroskopie.^[27, 29]

Die magnetischen Momente der Kerne eines Moleküls bauen ihrerseits ein schwaches Magnetfeld auf und treten daher auch untereinander in Wechselwirkung. Das von einem Kern S aufgebaute Magnetfeld wirkt zusätzlich zum externen Feld B_0 auf einen zweiten Kern I , und verändert damit seine Resonanzfrequenz. Diese sogenannte *dipolare Kopplung* führt zu einer Aufspaltung des Resonanzsignals, da auch hier wieder eine parallele oder antiparallele Anordnung der magnetischen Momente möglich ist, wie in Abbildung 6 dargestellt ist.^[23]

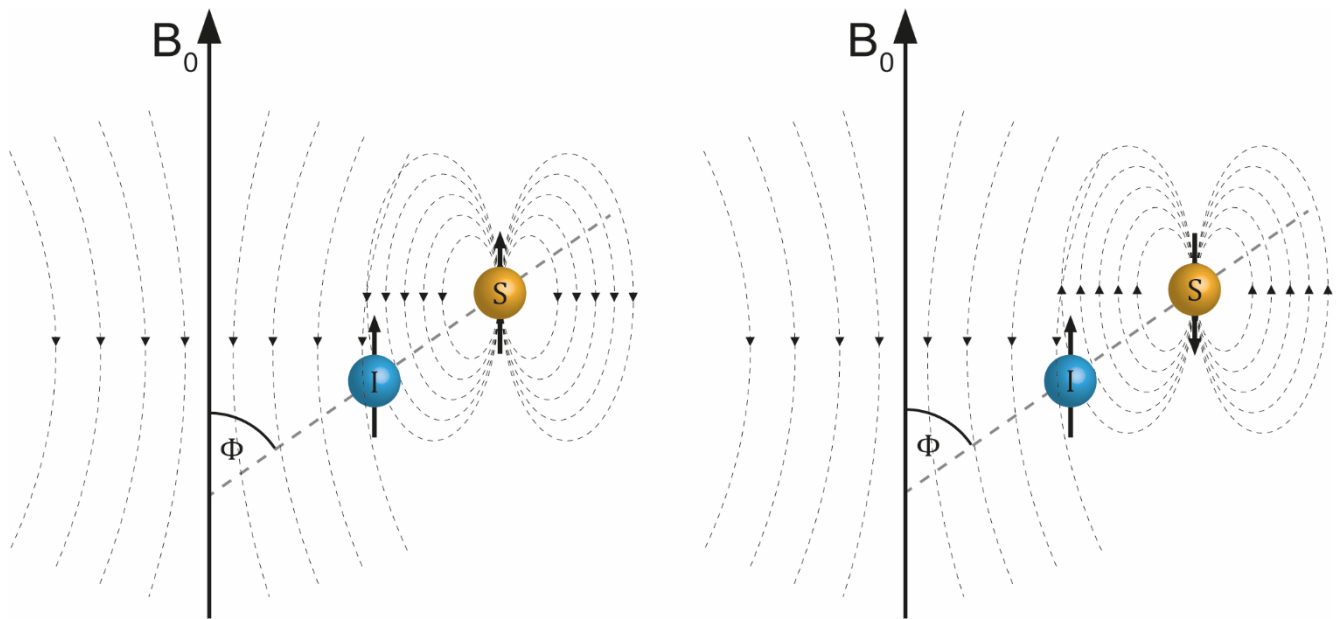


Abbildung 6: Darstellung der dipolaren Kopplung zweier Kerne I und S, mit den beiden möglichen Orientierungen der Spins zueinander und zum äußeren Magnetfeld. Abbildung angelehnt an die Literatur.^[23]

Die Stärke der Kopplung ist abhängig vom Abstand der beiden Kerne r_{IS} und dem Winkel Φ zwischen der Kernverbindungsachse und dem statischen Magnetfeld B_0 . Sie kann nach Gleichung (6) berechnet werden.^[23]

$$D_{IS} = \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2r_{IS}^3} (3\cos^2(\Phi) - 1) \quad (6)$$

Während die skalare Kopplung zweier Kerne CH, mit einem Abstand von ca. 110 pm,^[31] entlang ihrer Bindung Werte zwischen 120 Hz und 250 Hz annimmt^[31-32] ergibt die Lösung von Gleichung (1) für dieses System Werte im kHz-Bereich. Die Stärke des Effekts liegt dementsprechend um den Faktor 1000 über der der skalaren Kopplung. Im Falle von vollständig anisotropen Bedingungen, wie z.B. in der Festkörper-NMR, dominiert die dipolare Kopplung die gemessenen Spektren und führt zu komplexen Aufspaltungsmustern. Wie der NOE ist auch die dipolare Kopplung ein Effekt, der nicht entlang von Elektronenpaarbindungen, sondern direkt durch den Raum wirkt. Allerdings ist dieser Effekt deutlich weitreichender als der NOE, da er über steigende Distanz nur mit r^{-3} abfällt, statt mit r^{-6} . Dies macht die dipolare Kopplung zu einem interessanten Werkzeug für die Aufklärung von Konfiguration und Konformation.

Gleichung (1) beschreibt den statischen Fall, mit fixierten Winkeln und Abständen, wie er näherungsweise im Festkörper Auftritt. Der maximale Effekt tritt bei einem Winkel von 0° bzw. 180° ein, wenn also eine Kolinearität der Verbindungsachse mit B_0 vorliegt. Der minimale Effekt mit $D_{IS}=0$ wird bei einem Winkel von 54.74° erreicht, der gemeinhin als „magischer Winkel“ (engl. *magic angle*) bezeichnet wird.

In Lösung tritt eine Rotation der betrachteten Moleküle in allen drei Raumrichtungen auf, und auch Schwingungseffekte, welche den Abstand r_{IS} verändern werden relevanter. Der zeitlichen Überlagerung aller möglichen Winkel und Abstände muss Rechnung getragen werden, und Gleichung (6) geht in Gleichung (7) über.

$$D_{IS} = \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \left\langle \frac{3\cos^2(\Phi) - 1}{r_{IS}^3} \right\rangle \quad (7)$$

Die eckigen Klammern stehen dabei für die zeitliche Mittelung. In vollständig isotroper Lösung sind alle Orientierungen des Moleküls im Raum gleich wahrscheinlich und der Effekt wird zu 0 gemittelt. Im Sonderfall eines Alignment-Mediums sind manche Zustände wahrscheinlicher als andere. Nimmt man r_{IS} näherungsweise als Konstant an gibt der Betrag der dipolaren Kopplung D_{IS} Aufschluss über den mittleren Winkel der Kernverbindungsachsen zum externen Magnetfeld. Wird dabei eine mittlere Orientierung von ca. 0.1% erreicht, so liegen die Werte der dipolaren Kopplung im Bereich der skalaren Kopplung.

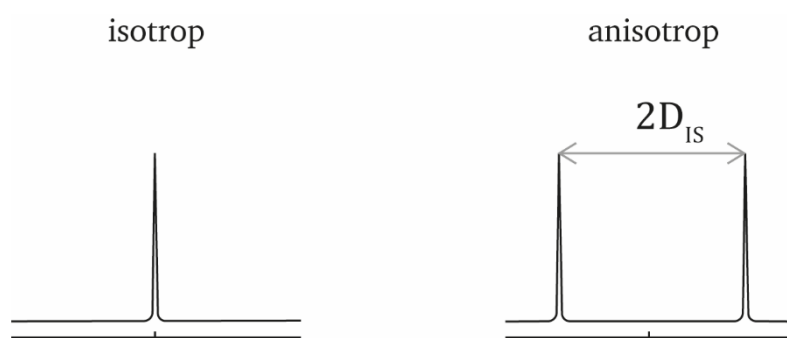


Abbildung 7: Darstellung der Aufspaltung des Resonanzsignals eines Kerns I um den Betrag von $2D_{IS}$ in anisotroper Umgebung.

2.2.2 Quadrupolare Kopplung

Atomkerne mit einer Spinquantenzahl $I > \frac{1}{2}$ besitzen keine kugelsymmetrische, sondern eine ellipsoide Ladungsverteilung, die eine zylindrische Symmetrie entlang der Spin-Achse aufweist. Diese verhält sich, im Vergleich zum kugelsymmetrischen Fall, wie zwei antiparallel angeordnete Dipole, die damit einen Quadrupol bilden.^[33] Die nicht kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung um einen Atomkern eines Moleküls und der daraus resultierende elektrische Feldgradient (EFG) sorgen daher für richtungsabhängige Wechselwirkungen mit dem Kern-Quadrupolmoment.^[27, 33]

In der NMR-Spektroskopie macht sich dieser Effekt als Beitrag zu den durch den ZEEMAN-Effekt^[34] aufgespaltenen Energieniveaus bemerkbar. Die energetische Aufspaltung durch die Wechselwirkung des Kernspins mit dem externen Magnetfeld ergibt sich nach Gleichung (8)^[27].

$$E_m = -\hbar\gamma m B \quad (8)$$

m Magnetquantenzahl

B Magnetfeldstärke

Für Quadrupol-Kerne muss diese Gleichung um einen elektronischen Term erweitert werden, der die Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung widerspiegelt. Damit ergibt sich Gleichung (9).^[27]

$$E_m = -\hbar\omega_0 m + \hbar\omega_Q(3\cos^2(\theta) - 1)(3m^2 - I(I + 1)) \quad (9)$$

ω_0 Larmorfrequenz

θ Winkel zwischen Kern-Quadrupolmoment und EFG

ω_Q Verschiebungsfrequenz

I Kernspinquantenzahl

Für Kerne mit $I=1$, wie den für die NMR-Spektroskopie äußerst interessanten Deuterium-Kern, ergeben sich drei Energieniveaus mit $m = -1, 0, 1$ mit zwei erlaubten Übergängen aufgrund der Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$. Anders als bei der Betrachtung eines Kerns mit $I = \frac{1}{2}$ sind die Energieniveaus nun nicht mehr äquidistant und besitzen folgende energetische Abstände:

$$\Delta E_{1,0} = \hbar\omega_0 - 3\hbar\omega_Q(3\cos^2(\theta) - 1)$$

$$\Delta E_{0,-1} = \hbar\omega_0 + 3\hbar\omega_Q(3\cos^2(\theta) - 1)$$

Dies führt zu einer Aufspaltung des Resonanzsignals des Kerns im NMR-Spektrum, wie in Abbildung 8 dargestellt ist. Der Abstand der Signale ergibt sich nach Gleichung (10), wie aus dem Energiediagramm ersichtlich wird.

$$\Delta\nu_Q = \frac{\Delta E_{0,-1} - \Delta E_{1,0}}{h} = \frac{3}{\pi} \omega_Q (3\cos^2(\theta) - 1) \quad (10)$$

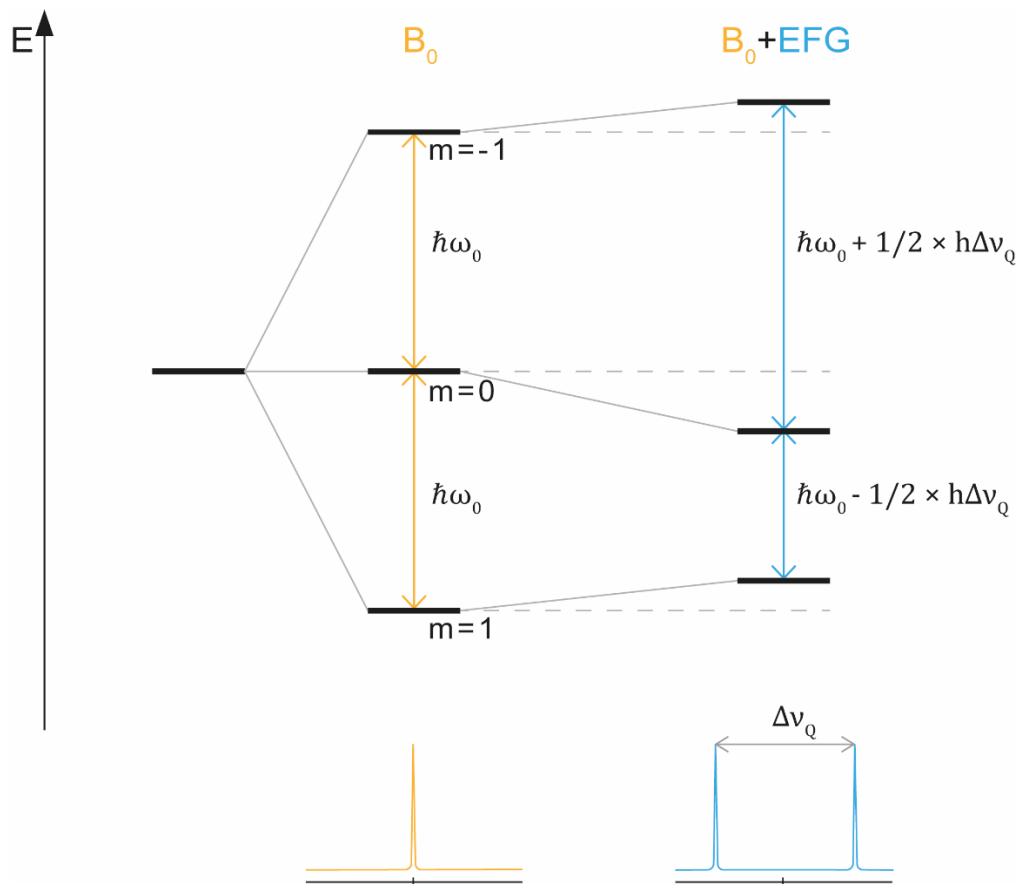


Abbildung 8: Oben: Energiediagramm eines Quadrupolkerns mit $I=1$ im Magnetfeld B_0 . Links: Isotroper Fall, der Kern wird nur durch die ZEEMAN-Wechselwirkung mit B_0 beeinflusst. Rechts: Anisotroper Fall mit dem energetischen Beitrag der Wechselwirkung des EFG mit dem Kern-Quadrupolmoment. Unten: Resultierende Aufspaltung des Resonanzsignals im NMR-Spektrum.

Im statischen Fall, wie z.B. bei Molekülen in einem Festkörper, nimmt θ diskrete Werte ein. In einer Lösung sind die betrachteten Moleküle beweglich und rotieren in allen drei Raumrichtungen. Daher muss θ als zeitliche Überlagerung aller möglichen Zustände betrachtet werden. Damit ändert sich Gleichung (10) zu Gleichung (11), wobei die eckigen Klammern für die zeitliche Mittelung stehen.

$$E_m = -\hbar\omega_0 m + \hbar\omega_Q(3\cos^2(\theta) - 1)(3m^2 - I(I + 1)) \quad (11)$$

In isotroper Lösung sind alle möglichen Werte von θ gleich wahrscheinlich, da alle möglichen Orientierungen des Moleküls in Relation zum äußeren Magnetfeld gleich wahrscheinlich sind. Daher nimmt der zweite Term in diesem Fall den Wert 0 an und es wird keine Aufspaltung des Resonanzsignals beobachtet. Im Sonderfall eines Orientierungsmediums jedoch sind die gelösten Moleküle partiell orientiert und bestimmte Werte von θ daher wahrscheinlicher als andere, was wiederum zu einer Aufspaltung des Resonanzsignals führt. Somit kann das ^2H -Spektrum des deuterierten Lösemittels herangezogen werden um Informationen über das Ausmaß der Anisotropie einer Probe zu erhalten.

2.2.3 Andere anisotrope Observablen

Auch die chemische Verschiebung besitzt anisotrope Anteile, da die elektronische Umgebung eines Atomkerns nicht kugelsymmetrisch ist. Man spricht von Chemischer Verschiebungsanisotropie (engl. *chemical shift anisotropy* CSA). Der Abschirmungseffekt, den diese Umgebung auf den Kern hat und die chemische Verschiebung bedingt ist damit abhängig von der Orientierung des Moleküls zum Magnetfeld B_0 . In der Festkörper-NMR-Spektroskopie ist dieser Effekt einer der Faktoren welcher zur starken Signalverbreiterung in Pulverspektren beiträgt. Jeder einzelne Kristall, mit seiner eigenen Orientierung, besitzt eine eigene chemische Verschiebung. Die Überlagerung dieser einzelnen Signale bedingt das breite Gesamtsignal.^[27] In isotroper Lösung sind alle Orientierungen gleich wahrscheinlich und tauschen sich, aufgrund der hohen Beweglichkeit, rapide aus. Es wird lediglich die gemittelte chemische Verschiebung beobachtet.

Ähnlich wie bei der dipolaren Kopplung der Spins zweier Kerne kann auch eine dipolare Kopplung eines Kernspins mit einem Elektronenspin stattfinden. Voraussetzung dafür ist die Anwesenheit ungepaarter Elektronen – also Radikale – in der Probe. Die dadurch hervorgerufene Verschiebung der Resonanzfrequenz wird als *pseudocontact shift* (PCS) bezeichnet. Auch dieser Effekt ist abhängig von der Orientierung der beteiligten Moleküle relativ zum statischen Magnetfeld B_0 .

2.3 Alignment Medien

Alignment-Medien stellen einen gewissen Sonderfall der Anisotropie dar, da bei ihrer Verwendung das Ziel stets nur eine schwache Orientierung ist. Während im Festkörperspektrum die anisotropen Effekte dominant sind und eine Auswertung der Spektren z.T. stark erschweren ähneln die Spektren von schwach orientierten Verbindungen den isotropen Spektren. In Orientierungsmedien liegen die Analyten gelöst vor. Anders als in vollständig isotroper Lösung jedoch ist die Rotation der Moleküle in den drei Raumrichtungen in unterschiedlichem Maße eingeschränkt. Dies führt dazu, dass die anisotropen Effekte durch die Mittelung nicht vollständig verschwinden, sondern ein geringer Anteil verbleibt. Im Idealfall sind die anisotropen Effekte vorhanden und auswertbar, während z.B. die klare Zuordnung der vorhandenen Signale zu den jeweiligen Kernen nicht eingeschränkt ist. Man spricht in diesem Fall von *residualen* anisotropen Effekten, wie z.B. der für diese Arbeit besonders wichtigen *residualen dipolaren Kopplung* (engl. *residual dipolar coupling*) RDC.

Um Werte der dipolaren Kopplung zu erhalten, welche die gleiche Größenordnung wie die skalare Kopplung haben, muss die Stärke der Orientierung den Unterschied in der Stärke der Effekte ausgleichen. Wie in Abschnitt 2.2.1 gezeigt wurde muss daher eine gemittelte Orientierung von ca. 0.1% gegenüber der, den Effekt maximierenden Orientierung erreicht werden. Die dipolare Kopplung D_{AB} von zwei, über eine Bindung verknüpften Kernen A und B kann dann als Beitrag zur skalaren Kopplung J_{AB} gemessen werden und ergibt sich nach Gleichung (12).

$$|T_{AB}| = |J_{AB} + 2D_{AB}| \quad (12)$$

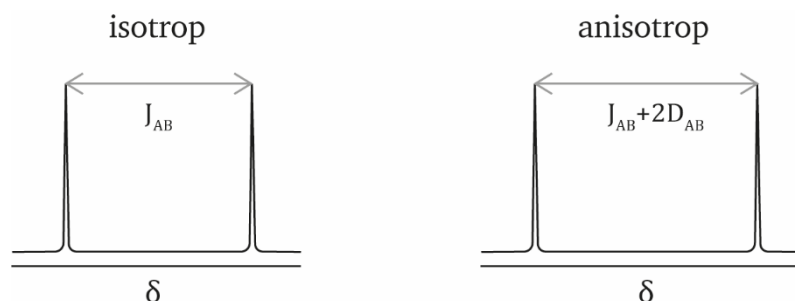


Abbildung 9: Zusammensetzung der Gesamtkopplung T aus der skalaren Kopplung J und der dipolaren Kopplung D, sowie die entsprechende Änderung im Spektrum.

Die erforderliche schwache Orientierung kann im Allgemeinen mit drei verschiedenen Orientierungsmedien erreicht werden:

1. Flüssigkristalline Phasen
2. Gestreckte oder gestauchte Polymergele
3. paramagnetische Ionen

Während die Orientierung von Biomakromolekülen mit paramagnetischen, ungepaarten Elektronen ein durchaus gängiger Ansatz ist, ist ihre Anwendbarkeit für kleine Moleküle sehr begrenzt. Die Anwesenheit von ungepaarten Elektronen verbreitert die Kernresonanz-Signale in ihrer Nähe z.T. bis zur Unkenntlichkeit, was die Methode für diese Arbeit irrelevant macht. Die anderen beiden Typen von Alignment-Medien werden im Folgenden näher beleuchtet.

2.3.1 Flüssigkristalline Phasen

Die ersten Beobachtungen an partiell orientierten Molekülen wurden in thermotrop flüssigkristallinen Phasen, auch Mesophasen genannt, gemacht. Die Grundlage einer Vorzugsorientierung ist dabei immer die spontane Ausrichtung der Flüssigkristalle am äußeren Magnetfeld und die Interaktion des Analyten mit dieser Umgebung. Von einem flüssigkristallinen Zustand wird üblicherweise dann gesprochen, wenn die beteiligten Moleküle, auch Mesogene genannt, frei in ihrer Translation sind, in ihrer Rotation aber eingeschränkt sind. In manchen Sorten flüssigkristalliner Phasen tritt jedoch eine beschränkte Positionsfernordnung auf. Sie sind damit eine Art Zwischenzustand zwischen der vollständigen Anisotropie eines Festkörpers und der vollständigen Isotropie einer Lösung (Abbildung 10). Diese Orientierungs-Nahordnung und die daraus resultierende, anisotrope magnetische Suszeptibilität erlaubt es den Mesophasen mit dem starken Magnetfeld eines NMR-Spektrometers zu interagieren.

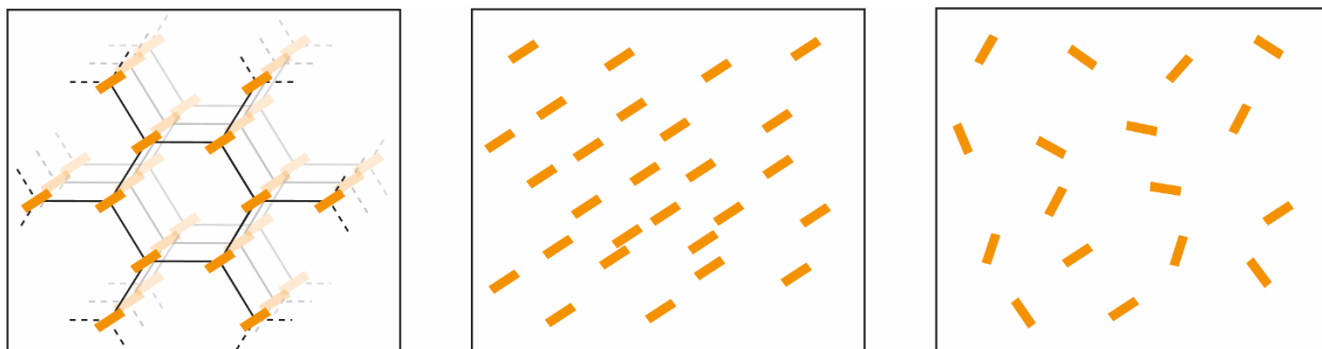


Abbildung 10: **Links:** Kristalliner Feststoff mit Orientierungs- und Distanzordnung; **Mitte:** Flüssigkristall mit Orientierungsordnung, aber ohne Distanzordnung. **Rechts:** Isotrope Lösung ohne Ordnung.

SPENCE beobachtete eine Aufspaltung des Methoxy-Signals von *p*-Azoxyanisol in seiner thermotrop-flüssigkristallinen Phase.^[35] Dieses Phänomen fand allerdings nur wenig Beachtung, bis es SAUPE und ENGLERT gelang einen Analyten durch eine ähnliche Phase zu orientieren.^[36] SAUPES korrekte theoretische Deutung und mathematische Beschreibung der zugrundeliegenden Interaktionen^[37] bilden immer noch die Basis für die Auswertung der gewonnenen Daten, wie sie in Abschnitt 2.5 beschrieben wird.

Inzwischen sind die, aus vielerlei Gründen deutlich einfacher anzuwendenden, lyotrop flüssigkristallinen Phasen (engl. *lyotropic liquid crystal* LLC) üblicher. Die Substanzen die zum Herstellen der Phasen verwendet werden können sind vielfältig und unterscheiden sich,

insbesondere je nach kombiniertem Lösemittel, stark. Eine Gemeinsamkeit fast aller Substanzen ist ihre Stäbchenform (kalamitisch), oder seltener Plättchenstruktur (diskotisch) in Lösung. Ein gängiges Alignment-Medium zur Orientierung von Proteinen in wässriger Lösung sind beispielsweise die sogenannten *Bicellen*,^[38-40] eine Art von Lipidmembran-basierten Alignmentmedium. Eine weitere, wässrige LLC-Phase, welche über breitere Temperatur- und pH-Bereiche eingesetzt werden kann als die meisten Bicellen, sind Phasen aus Stäbchenförmigen Viren, den *Bacteriophagen*.^[41-42] Diese sind auch für die Orientierung von Zuckern und RNA-Fragmenten geeignet^[43] und ebenso wie die Bicellen seit einiger Zeit bereits kommerziell erhältlich. Vor dem Hintergrund des hohen Interesses an der Orientierung von Biomakromolekülen wurden eine ganze Reihe weiterer, weniger gängiger wässriger Orientierungsmedien wie z.B. *purple membranes*,^[44] oder Mineral-basierte Flüssigkristalle entwickelt.^[45]

Der erfolgreiche Einsatz von LLC-Phasen bei der Untersuchung von Biomakromolekülen weckte schnell auch das Interesse ähnliche Techniken zur Analyse von kleinen, organischen Molekülen einzusetzen. Dies erfordert geeignete LLC-Phasen für den Einsatz in deutlich unpolaren, organischen Lösungsmitteln. Während solche LLC-Phasen prinzipiell bereits lange bekannt waren, stellte der oft hohe Grad der Orientierung noch einige Zeit ein Hindernis dar. Mit der Zeit zeigten sich Polymere mit helikaler Überstruktur als besonders geeignet, da ihre stäbchenartigen Helixsegmente häufig nematische LLC-Phasen mit ausreichend schwacher Orientierung bilden. Die ersten Vertreter dieser Art von Polymer waren Homopolypeptide, wie das sehr bekannte Poly- γ -benzyl-L-glutamat (PBLG),^[46-47] welches mit einer Reihe gängiger deuterierter Lösemittel kompatibel ist. Die native LLC-Phase von PBLG, wie auch die weiterer helikaler Polymere, ist cholesterisch und nimmt erst in einem starken äußeren Magnetfeld nematischen Charakter an.^[47] Weitere Homopolypeptide ähnlicher Struktur wie Poly- γ -ethyl-L-glutamat (PELG), oder Poly- ϵ -carbobenzyloxy-L-lysine (PCBLL) wurden ebenfalls bald synthetisiert und untersucht.^[48] Von besonderem Interesse ist, bei allen diesen Polymeren, ihre makroskopisch chirale Überstruktur. Die durchgehend gleich konfigurierten stereogenen Zentren der Monomerbausteine induzieren eine bevorzugte Gangrichtung der Helix. Diese *helikale Chiralität* ermöglicht diastereomorphe Interaktionen zweier Enantiomere mit dem Alignmentmedium und ermöglicht so ihre Unterscheidung, wie die Gruppe um COURTIEU und LESOT zeigen konnte.^[48-49] Seit diesen frühen Untersuchungen wurde diese Polymerklasse stetig

weiterentwickelt um ihre Anwendungsmöglichkeiten auszudehnen. Dabei sei im Besonderen auf die Arbeiten der THIELE-Gruppe hingewiesen, welche die Untergrenze der möglichen Orientierungsstärke durch Senkung der kritischen Konzentration c_{krit} von PBLG^[50] und *variable angle sample spinning* (VASS)^[51] ausdehnten. Zudem stellte diese Gruppe kürzlich erst einige Polypeptide vor, welche den Drehsinn ihrer Helix temperaturabhängig ändern.^[52-53]

In den Jahren nach LESOTS und COURTIEUS Publikationen wurden weitere helikale Polymerklassen für das Feld der Enantiodifferenzierung erschlossen. REGGELIN et al. stellten in diesem Zusammenhang zunächst die Polyguanidine vor, welche durch einen chiralen Induktor dazu gebracht werden können stereoreguläre Helices zu bilden.^[54] Es konnte gezeigt werden, dass die LLC-Phase dieser Polymere die Enantiomere von Isopinocampheol (IPC) unterschiedlich orientiert, in einem noch größeren Maße als PBLG. Allerdings war die Signalqualität der erhaltenen NMR-Spektren nicht vollständig zufriedenstellend, was durch die hohe c_{krit} von 18.7% w/w in CDCl_3 und der damit einhergehenden starken Orientierung bedingt wurde.

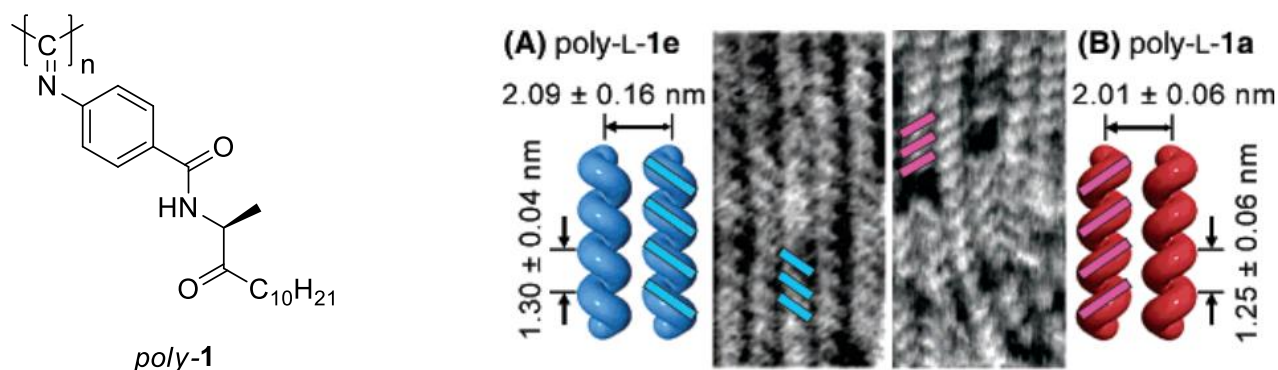


Abbildung 11: Links: Von Yashima synthetisiertes, helikal-chirales PIN. **Rechts:** AFM-Aufnahmen der PIN-Helices. Die Helixgängigkeit ist abhängig von Lösemittel und Temperatur. Abbildung entnommen aus Literatur.^[55]

Nachdem YASHIMA ein helikal-chirales Polyisocyanid (PIN) auf Basis von Alanin als Induktor hergestellt hatte und bereits zeigen konnte, dass dieses Polymer zur Herstellung von LLC-Phasen geeignet ist,^[55] lag die Verwendung solcher Polymere für die anisotrope NMR-Spektroskopie nahe. YASHIMA konnte außerdem zeigen, dass die Wasserstoffbrücken, welche von der Amidgruppe der Seitenkette ausgebildet werden können, einen starken Einfluss auf die Persistenzlänge der Polymere haben müssen, da ihre An- bzw. Abwesenheit einen starken Einfluss auf das CD-Signal der Polymere hatte. Er zeigte dies, indem er Lösemittel mit und ohne H-Brücken Akzeptoren bei verschiedenen Temperaturen bei der Polymerisation einsetzte und

die Amidgruppe durch eine Estergruppe ersetzt.^[55] Es ist davon auszugehen, dass die dadurch erhöhte Steifigkeit des Polymers eine Reduktion der c_{krit} zur Folge hat. BERGER verwendete das von YASHIMA entwickelte PIN 2012 um Strychnin zu orientieren und konnte anhand dieses Analyten zeigen, dass dieses Polymer, trotz seiner recht hohen c_{krit} von 17.9% w/w in $CDCl_3$ Strychnin weniger stark orientiert als PBLG. Allerdings wurden in dieser Publikation die enantiodifferenzierenden Eigenschaften der PIN nicht untersucht.^[56] Diese konnten von REGGELIN und LUY in einer späteren Publikation nachgewiesen werden. Sie waren darüberhinaus in der Lage durch höhermolekulare Polymere die c_{krit} auf 13% zu senken und Spektren sehr viel höherer Qualität zu erhalten.^[57]

Nahezu zeitgleich wurde von REGGELIN ebenfalls an der Adaption von Polyphenylacetylenen (PPA) für die enantiodifferenzierende NMR-Spektroskopie gearbeitet, nachdem Yashima erfolgreich LLC-Phasen aus helikal-chiralen PPAs hergestellt hatte. Die Verwendung von amidisch gebundenem Alanin in der Seitenkette der Polymere und die damit einhergehenden Wasserstoffbrücken führten auch hier zu erhöhter Steifigkeit der Polymere und guten Eigenschaften der LLC-Phasen,^[58-59] trotz der deutlich geringeren Helixinversionsbarrieren von PPA im Vergleich zu PIN.^[60] An diesen Monomer-Archetyp angelehnte PPA erwiesen sich bald als exzellente Alignment-Medien. Insbesondere das Valin-basierte Polymer stach zu Beginn mit guter Signalqualität und bisher ungeahnt starker Enantiodifferenzierung für IPC hervor. Ein

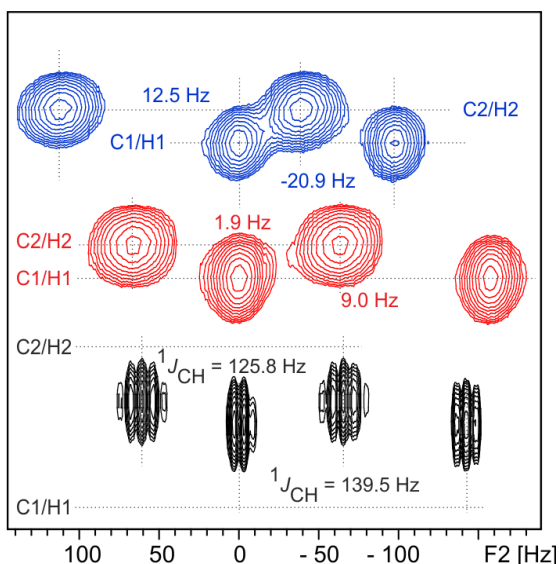


Abbildung 12: Ausschnitt von $^1H^{13}C$ -CLIP-HSQC Spektren der Enantiomere von IPC (Blau und Rot) in einer PPA-LLC-Phase, sowie in isotroper Lösung (schwarz). Abbildung entnommen aus der Literatur.^[61]

Ausschnitt der überlagerten Spektren von Isopinocampheol (IPC) in diesem Medium, der die deutlich vorhandenen, stereospezifischen Kopplungen bei nur geringer Signalverbreiterung zeigt, ist in Abbildung 12 dargestellt.^[61]

In den folgenden Jahren wurden die helikal-chiralen PPAs in der REGGELIN-Gruppe intensiv beforscht. Dabei standen vor allem Modifikationen des Aminosäurerests im Vordergrund. Diese ermöglichten, je nach AS, z.B. unterschiedlich starke Orientierung und Enantiodifferenzierung, sowie temperaturabhängiges Alignment für Phenylalanin.^[62] Die Verwendung eines modifizierten Serin-Rests erlaubte die Ausdehnung des

Anwendungsbereichs auf H-Brücken-Akzeptoren,^[63] nachdem zuvor vor allem H-Brücken-Donoren gut differenziert werden konnten. Zudem konnte eine verbesserte Methodik zur Herstellung der Polymere unter Einsatz einer Rhodium-vermittelten, lebenden Polymerisation, die c_{krit} noch weiter senken und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleisten.^[64-65] Insgesamt konnte gezeigt werden, dass PPA in mäßig polaren organischen Lösemitteln für ein breites Spektrum an Analyten vielseitig einsetzbar sind.^[65-66]

Ein, den helikal-chiralen Polymeren ähnliches flüssigkristallines Alignment-Medium, stellen kleine Moleküle dar, die sich durch einen *self-assembly*-Prozess zu makroskopisch chiralen Strukturen zusammenlagern. Eine Variante davon sind die, von THIELE vorgestellten Benzoltricarboxamide (BTA),^[67] die mit ihrer planaren Struktur, dem aromatischen Kern und den H-Brücken bildenden Amidgruppen zu Stapelstrukturen neigen. THIELE konnte zeigen, dass sie einen intensiven *sergeant and soldier* Effekt aufweisen, und die helikal chiralen Makrostrukturen als enantiodifferenzierende LLCs in THF-*d*8 oder CDCl₃ einsetzbar sind.^[68] Einem ähnlichen Prinzip folgend konnte LEI erfolgreich chirale Makrostrukturen aus kleinen Oligopeptiden herstellen und diese zur Orientierung einsetzen. Die Kombination aus hydrophoben Wechselwirkungen und H-Brücken, welche durch die Abfolge der Aminosäuren fein eingestellt werden können, ermöglichen eine bemerkenswerte Breite an kompatiblen Lösemitteln. Es konnten nicht nur RDCs aus wässrigen Lösungen gewonnen werden^[69], sondern auch aus dem vorher für LLC-Phasen nicht zugänglichen Methanol^[70] und jüngst sogar aus DMSO.^[71] Jüngst konnte in diesen Medien eine schwach ausgeprägte Enantiodifferenzierung nachgewiesen werden.^[72] Die nur sehr geringen benötigten Konzentrationen der Peptide und die gute Spektrenqualität machen sie zu interessanten Kandidaten für tiefergehende Forschung.

In jüngeren Jahren hat sich Graphenoxid (GO) als weiterer interessanter Kandidat für die Verwendung als Alignment-Medium in polaren, organischen Lösungsmitteln erwiesen. Nachdem bereits bekannt war, dass GO aufgrund seines extremen Seitenverhältnisses bereits in sehr geringer Konzentration LLC-Phasen in Wasser bildet gelang es LEI und GRIESINGER diese Phasen als Alignment-Medium einzusetzen.^[73] Die äußerst geringe kritische Konzentration von 1mg/ml erlaubte es ihnen dabei sehr moderate Orientierungsstärken und gute Signalqualitäten zu erreichen. Zudem erlaubt die niedrige Viskosität der so resultierenden Mischung eine schnelle Herstellung und Homogenisierung der Phase, wie in Abbildung 13 gezeigt, sowie eine

hohe Beweglichkeit der Analyten und damit nur geringe Signalverbreiterung. Die Kompatibilität von nativem GO mit organischen Lösungsmitteln ist zwar auf Mischungen mit Wasser begrenzt, in Folgepublikationen konnten LEI und GRIESINGER allerdings die Lösemittelkompatibilität auf reines DMSO ausdehnen, indem sie Poly-Trifluorethylmethacrylat auf der Oberfläche des GO verankerten um GO-g-TFEMA zu erhalten.^[74-75] Durch die Senkung des Seitenverhältnisses, die diese Modifikation zur Folge hat, steigt zwar auch die kritische Konzentration, sie bewegt sich aber nach wie vor in deutlich niedrigeren Bereichen wie die polymerer LLCs. Die Möglichkeit zur Modifikation dieses Mediums durch auf der Oberfläche gebundene Polymere hat das Potential GO auch für weniger polare Lösungsmittel oder sogar die Enantiodifferenzierung nutzbar zu machen.

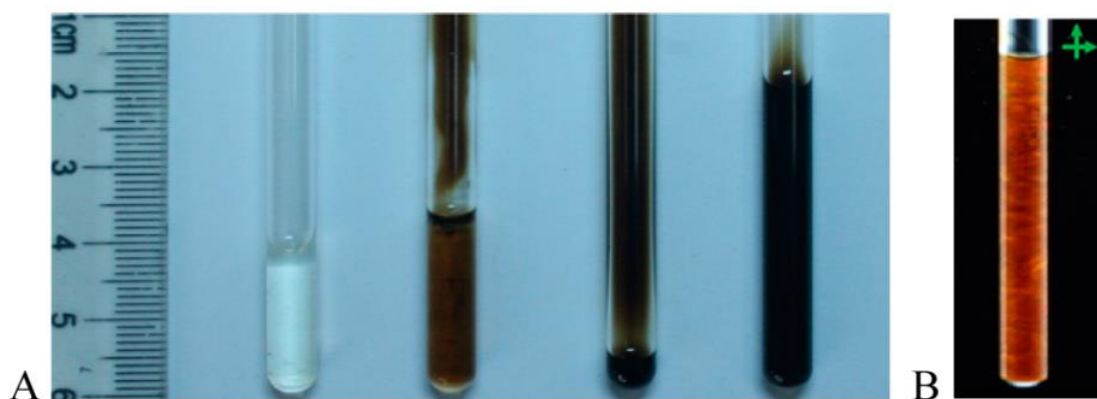


Abbildung 13: **A:** Stufenweise Herstellung einer GO-LLC-Phase in Wasser. **B:** GO-LLC-Phase zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern. Abbildung aus der Literatur entnommen.^[76]

2.3.2 Gestreckte und gestauchte Polymergele

Die Grundlage der Orientierung von Molekülen in anisotrop verzerrten Polymergelen ist dem Orientierungsmechanismus in polymeren LLC-Phasen nicht unähnlich. Auch hier resultiert die Vorzugsorientierung durch die Interaktion des Analyten mit einer Polymermatrix, deren Ketten selbst eine Vorzugsorientierung aufweisen. Anders als in LLC-Phasen, in denen sich die Polymerketten im Magnetfeld spontan orientieren, muss diese Vorzugsorientierung im Gel mechanisch durch Streckung oder Stauchung erreicht werden. Um diesen Zustand im NMR-Röhrchen herzustellen können eine Reihe unterschiedlicher Techniken eingesetzt werden.

Eine apparativ anspruchslose Möglichkeit für eine Verstreckung des Gels zu sorgen ist ein zylindrisches Gel einzusetzen, welches im trockenen Zustand einen kleineren Durchmesser als

das NMR-Röhrchen hat, im gequollenen Zustand aber einen größeren (Abbildung 14). Wird dieser Zylinder nun im NMR-Röhrchen mit Lösungsmittel versetzt quillt er isotrop, bis die Röhrchenwände erreicht sind. Anschließend kann die Quellung nur noch in einer Raumrichtung stattfinden und die Polymermatrix wird entlang der Röhrchenachse gestreckt. Frühe Experimente wurden stattdessen an, mit einem Stempel komprimierten Gelen durchgeführt. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines Streckapparates, die im Abschnitt 2.3.4 näher beleuchtet wird.

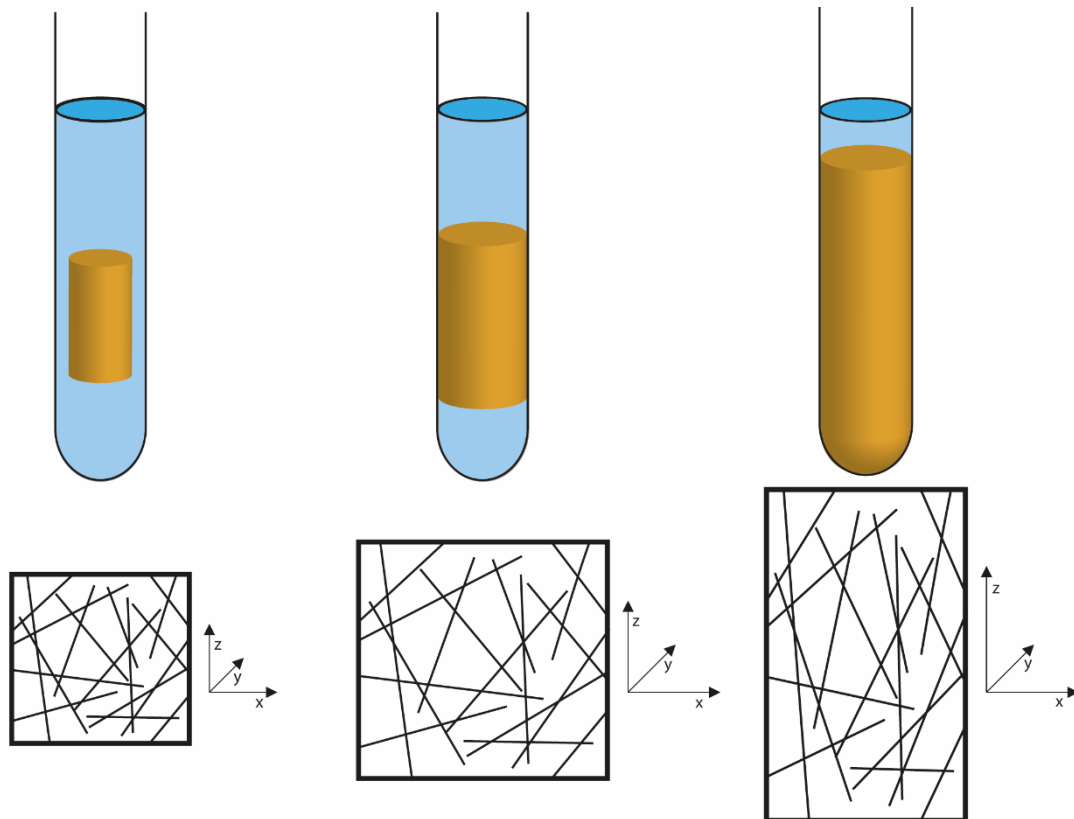


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Verstreckung des Polymernetzwerks beim Quellen. **Links:** Ungequollenes Gel im Röhrchen mit Lösemittel. **Mitte:** Bis zur Röhrchenwand isotrop gequollenes Gel mit weitmaschigerem Netzwerk. **Rechts:** Entlang einer Achse weitergequollenes Gel mit anisotrop verzerrem Netzwerk.

Erste NMR-spektroskopische Untersuchungen zu diesem *strained alignment in a gel* (SAG) wurden 1981 von DELOCHE und SAMULSKI anhand der ^2H -Spektren von Lösemitteln in gestreckten Polyisopren-Elastomeren gemacht.^[77] Ihr Interesse war es dabei Informationen über das Polymernetzwerk selbst zu erhalten. Bis dieses Prinzip umgekehrt wurde um Informationen über die, sich im Netzwerk befindlichen Moleküle zu sammeln dauerte es beinahe 20 Jahre. Auch hier waren es zunächst Biomakromoleküle, welche in einem gestauchten, wässrigen Polyacrylamid-Gel (PAA) untersucht wurden.^[78-79] Dieses Medium, welches ursprünglich für die

Gelelektrophorese eingesetzt wurde, ermöglichte die Orientierung von hydrophoberen Makromolekülen, welche mit Detergenzien in Lösung gehalten werden und daher nicht mit Bicellen oder Phagen kompatibel sind. Allerdings schränkten diese frühen Gele auch die Translation der Analyten stark ein und sorgten so für verbreiterte Signale. Die Methode fand allerdings viel Beachtung und die Gele wurden bald durch die Copolymerisation mit geladenen Monomereinheiten weiterentwickelt. Die so resultierende Elektro-Osmose in Wasser verbesserte das Spektrum an erreichbaren Orientierungsstärken und damit die Signalqualität enorm.^[80-81]

Weitere Wasser-kompatible Alignment-Gele, wie das vernetzte Polyethylenoxid (PEO)^[82] wurden für die biomakromolekulare NMR-Spektroskopie entwickelt. Dabei sei im Besonderen die Arbeit der LUY-Gruppe hervorgehoben, die neben diesem synthetischen Polymer auch Alignment-Gele auf Basis von Gelatine-hydrogelen^[83] oder kovalent vernetzter Gelatine^[84] herstellten. Letztere sind, ebenso wie die von anderen Gruppen hergestellten Carrageen-Gele^[85] und Collagen-Gele,^[86] chiral und haben so das Potential zur Unterscheidung von Enantiomeren. Allerdings sind Alignment-Gele gegenüber den flüssigkristallinen Phasen in der biomakromolekularen NMR-Spektroskopie stark unterrepräsentiert. Neben der kommerziellen Verfügbarkeit von vielseitigen Bicellen und Phagen mag dies auch damit zu tun haben, dass eine Unterscheidung von Enantiomeren, wie es die chiralen Gele auf Basis natürlicher, wasserlöslicher Makromoleküle erlauben, selten von Interesse ist.

Tatsächlich verschob sich der Fokus, bei der Entwicklung von Alignment-Gelen, schnell zu Gelen für organische Lösungsmittel. Insbesondere sehr polare, organische Lösungsmittel wie DMSO oder Methanol, welche bei der NMR-Analyse kleiner Moleküle häufig genutzt werden, waren sehr lange für LLC-Phasen nicht oder nur schwer zugänglich. Das Interesse an Gelen, welche für diese Lösemittel geeignet sind war somit sehr groß. Zusätzlich zu dem bereits genannten PEO, welches neben Wasser in fast allen gängigen NMR-Lösemitteln bis zum unpolaren Benzol-*d*₆ einsetzbar ist, wurden eine Reihe weiterer polarer Gele entwickelt wie z.B. Polyacrylonitril (PAN),^[87-88] welches für DMSO und DMF geeignet ist oder Polyvinylacetat (PVAc),^[89] welches eine ähnlich breite Kompatibilität wie PEO besitzt. Auch modifizierte, N-substituierte PAA-Gele konnten erfolgreich zur Gewinnung von RDCs in DMSO und DMF eingesetzt werden.^[90]

Für die gängigen, unpolaren Lösemittel wie CDCl₃, THF-*d*₈ oder Benzol-*d*₆ stehen ebenfalls eine Reihe von Polymergelen zur Verfügung. SAG-Medien auf Basis von Polyurethan (PU),^[91]

Polystyrol (PS)^[92] und Polydimethylsiloxan (PDMS)^[93] wurden durch die Arbeitsgruppe LUY vorgestellt. Abbildung 15 zeigt das Quellverhalten eines PS-Gels in CDCl_3 , sowohl isotrop als auch unter anisotroper Begrenzung im NMR-Röhrchen.

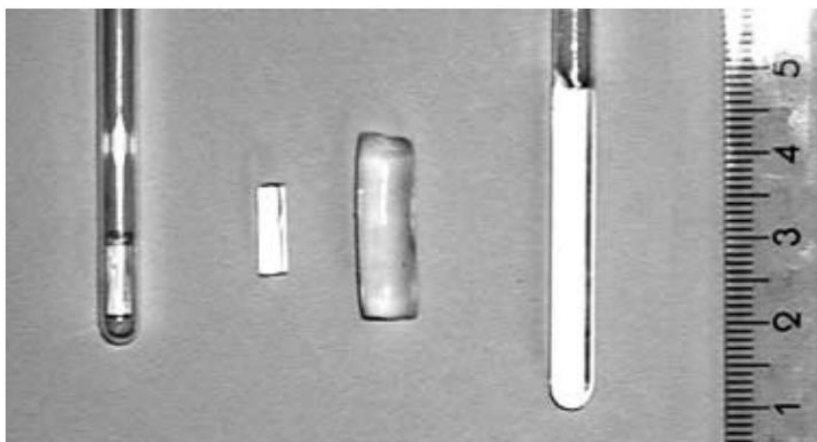


Abbildung 15: Darstellung eines PS-Sticks in verschiedenen Zuständen. **Links:** Trocken, in NMR-Röhrchen. **Mitte:** Trocken und isotrop gequollen. **Rechts:** Anisotrop gequollen in NMR-Röhrchen. Abbildung aus der Literatur entnommen.^[92]

PDMS hat dabei zwei Vorteile gegenüber PU und PS: es ist auch mit sehr unpolaren Lösemitteln wie Hexan kompatibel und sein NMR-Signal befindet sich außerhalb des Spektralbereichs, der für die meisten Analyten von Interesse ist. Der Nachteil des intensiven Polymersignals, welche die meisten SAG-Medien haben kann bei anderen Polymeren wie PS meist nur durch Deuterierung ausgeglichen werden.^[94]

GIL stellte neben diesen Medien Polymethylmethacrylate (PMMA) als weitere Polymerklasse für die Anwendung als SAG-Medium vor.^[95-96] Neben der vorteilhaften, mechanischen Stabilität der PMMA-Gele bietet diese Polymerklasse außerdem die Möglichkeit, die Polarität des Gels über den Ester-Substituenten der Monomereinheit zu steuern. Die Anwendung dieses Prinzips wurde von GIL mit der Vorstellung eines Di(etyhlynglycol)-methylemethacrylat-Gels (DEGMEMA) demonstriert, welches für den Einsatz in Methanol geeignet ist.^[97]

Einen Spezialfall von SAG-Medien stellen in Gelen immobilisierte Flüssigkristalle dar. Dieser, bisher vor allem für wässrige Medien eingesetzte Ansatz dient oft dazu, die vorteilhaften Orientierungseigenschaften eines LLC-Mediums mit der besseren Skalierbarkeit der Orientierungsstärke und der breiteren Lösemittel- und pH-Toleranz eines Gels zu kombinieren.

Die ersten solcher Medien waren in PAA-Gelen immobilisierte *purple membranes*,^[79] aber auch Phagen^[98] und die selbstordnenden Cromoglykate^[99] wurden bereits erfolgreich auf diese Weise eingesetzt.

2.3.3 Chirale SAG-Medien

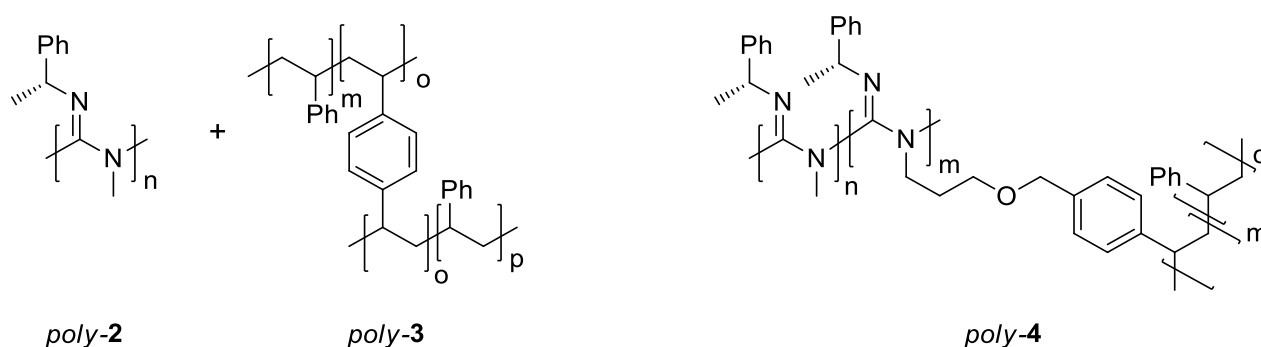
Während eine Vielzahl von chiralen LLC-Phasen und self-assembly Strukturen literaturbekannt sind, ist die Zahl der chiralen SAG-Medien recht überschaubar. Obwohl Gele einige entscheidende Vorteile gegenüber LLCs haben, wie die leichtere Skalierung der Anisotropie, keine untere Begrenzung der Orientierungsstärke, leichte Anwendbarkeit usw., haben die bereits bekannten chiralen SAG-Medien zu wenig Enthusiasmus unter potentiellen Anwendern geführt. Dies hat eine Reihe von Ursachen, die oft recht spezifisch für das spezielle Medium sind. Die ersten chiralen Hydrogele aus Gelatine^[83], Collagen^[86] und Carrageen^[85], die bereits im vorherigen Abschnitt besprochen wurden fanden wohl vor allem wenig Anwendung, weil sie an Wasser als Lösemittel gebunden sind. Viele Substanzen mit ungeklärter absoluter Konfiguration, wie neu isolierte Naturstoffe, sind oft nicht wasserlöslich und damit nicht kompatibel. Hinzu kommt die mindere, mechanische, thermische- und pH-Stabilität der genannten Gele.

Die von LUY entwickelte, kovalent vernetzte e-Gelatine eliminiert viele dieser Schwächen. Sie ist mit reinem DMSO kompatibel und damit auch mit einer Vielzahl an interessanten Analyten. Allerdings ist sie nur für Synthetiker zugänglich, die Zugang zu einem industriellen Elektronenbeschleuniger haben, womit sich der Kreis der Anwender stark einschränkt.^[84]

GRIESINGER und REINSCHIED modifizierten 2012 ihr DMSO-kompatibles PAA-Copolymer (PH-Gel)^[90] durch die Verwendung chiraler Monomere mit Sulfonsäure-Funktionalität. Sie konnten zeigen, dass diese Gele chirale Amine stereospezifisch orientieren, nicht nur in DMSO, sondern auch in D₂O und Methanol. Allerdings sind Amino-Gruppen am Analyten, die mit dem Polymer Salze bilden, eine zwingende Voraussetzung für die Enantiodifferenzierung. Andere polare Analyten, wie z.B. Alkohole, werden zwar orientiert, allerdings nicht stereospezifisch.^[100]

THIELE et al. waren in der Lage PBLG kovalent zu vernetzen und anhand von IPC die enantiodifferenzierenden Eigenschaften dieses Mediums nachzuweisen. Allerdings benötigt die Synthese der Polymersticks insgesamt einen Monat Zeit, die Äquilibrierung der Anisotropie beim Quellen weitere 1-2 Monate.^[101] Während der prinzipielle Beweis, dass sich die

enantiodifferenzierenden Eigenschaften eines helikal-chiralen Mesogens auf ein SAG-Medium übertragen lassen, vielversprechend ist, bedarf die Anwenderfreundlichkeit noch Optimierung. Auch im AK REGGELIN wurde, zeitgleich wie im AK THIELE, der Ansatz verfolgt, die enantiodifferenzierenden Eigenschaften helikal-chiraler LLC-Bildner auf SAG-Medien zu übertragen. Erste Untersuchungen an Polyguanidinen^[54] brachten keinen Erfolg bei der nachträglichen Vernetzung des reinen Polymers. Daher wurde bald der Ansatz verfolgt, die guten Quelleigenschaften und die mechanische Stabilität des achiralen Polystyrols mit den enantiodifferenzierenden Eigenschaften der Polyguanidine zu kombinieren. Dabei wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt und miteinander verglichen: Das *Einbetten* des funktionalen Polymers in ein vernetztes PS, indem das PG in Styrol gelöst wurde und anschließend mit einem Quervernetzer polymerisiert wurde und das *Einbinden*, indem ein Styrol-funktionalisiertes PG als Makroquervernetzer bei der Polymerisation von Styrol eingesetzt wurde.



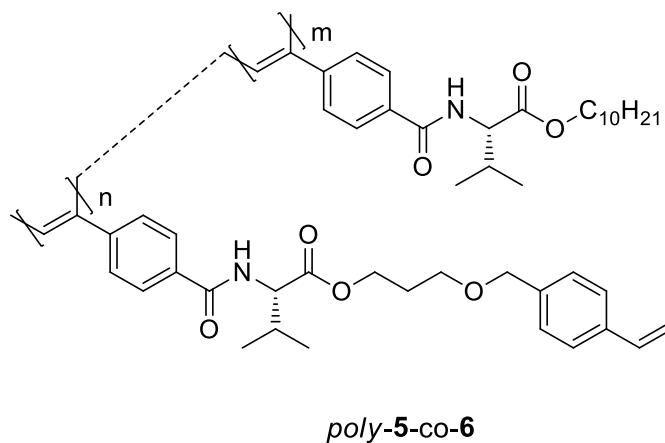
Schema 1: Struktur der verwendeten PG/PS-Gele. **Links:** PG wird in die PS-Matrix *eingebettet*. **Rechts:** PG wird kovalent in die PS-Matrix *eingebunden*.

Es zeigte sich bald, dass beide Strategien in CDCl_3 und THF quellfähige Gele hervorbringen, die in der Lage sind IPC zu orientieren. Allerdings konnten nur diejenigen Gele, in denen das PG kovalent in die PS-Matrix eingebunden war IPC auch differenzieren, wobei diese Enantiodifferenzierung schwächer ausfiel als die der PG-LLC-Phase.^[102]

Die Strategie des Einbettens in eine PS-Matrix wurde auch bei der Synthese von PPA-SAG-Medien angewendet. Ein Valin-basiertes PPA-Copolymer mit Styrolfunktionalisierten Einheiten ähnlicher Struktur konnte als Homopolymer vernetzt werden, zeigte aber mindere Stabilität beim Quellen. Dasselbe Polymer wurde daher, wie zuvor PG, als Makroquervernetzer in einer Polymerisation von PS eingesetzt. Die so erhaltenen SAG-Medien zeigten sich in CDCl_3 und THF quellfähig und in der Lage die Enantiomere von IPC mit guter Korrelation zu orientieren. Allerdings fiel die Orientierung deutlich schwächer aus als die der korrespondierenden LLC-

Phase und eine Enantiodifferenzierung war nahezu nicht nachzuweisen; ein großer Unterschied zur LLC-Phase, in welcher die Tensoren der IPC-Enantiomere beinahe orthogonale Orientierung zeigen.^[103]

In einer nachfolgenden Arbeit wurden diese Erkenntnisse durch ein Parameter-Screening erweitert und überprüft, sowohl für die Homo-Quervernetzung eines Styrol-funktionalisierten PPA-Copolymers, als auch dem Einsatz als Makroquervernetzer in der Polymerisation von Styrol. Während die Herstellung reiner PPA-SAG-Sticks erfolglos blieb, konnte das Protokoll zur Herstellung der PPA-PS-Sticks optimiert werden um gut quellbare Sticks zu erhalten, die in der Lage waren sowohl IPC als auch Campher zu differenzieren. Auch andere Quervernetzungsmethoden wurden untersucht, allerdings ohne Erfolg.^[104]



Schema 2: Struktur des statistischen PPA-Copolymers, welches als Makroquervernetzer in PS eingesetzt wurde. Während somit gezeigt werden konnte, dass sich die enantiodifferenzierenden Eigenschaften der PPAs von LLCs auf Gele übertragen lassen konnte das Ziel, ein anwenderfreundliches, chirales SAG-Medium zu entwickeln nicht vollständig erreicht werden, da insbesondere die Herstellung des funktionalen Copolymers synthetisch sehr aufwändig ist. Darüberhinaus ist die Enantiodifferenzierung intensiv abhängig von der Stabilität der chiralen Helices. Diese kann sowohl durch die Temperaturerhöhung bei der Quervernetzung beeinträchtigt werden, als auch durch eine zu hohe Steifigkeit der Gele und die damit einhergehenden hohen Scherkräfte beim Quellen gestört werden. Dies schränkt die Breite an möglichen Zusammensetzungen, und damit potentiell auch die Breite an kompatiblen Analyten ein. Nichtsdestotrotz bestätigen diese Ergebnisse, dass der Ansatz des *Einbindens* eines helikal-chiralen Funktionspolymers in eine achirale Matrix ein vielversprechender Ansatz für die Herstellung von enantiodifferenzierenden SAG-Medien ist.

2.3.4 Kompressions- und Streckapparate

Wie in den vorherigen Abschnitten bereits erwähnt wurde ist der Grad der Anisotropie eines Alignment-Mediums und der damit einhergehende Grad der Orientierung des Analyten ein entscheidender Faktor für die Qualität der messbaren NMR-Spektren und damit auch der Zuverlässigkeit der Daten. Während eine zu geringe Orientierung zu geringen RDCs und damit starker Fehlerbehaftung der Daten führt, sorgt eine zu hohe Orientierung für intensive Signalverbreiterung und damit im Extremfall für nicht auswertbare Spektren. Die Stärke der Interaktion eines Analyten mit einem bestimmten Medium ist zurzeit keine voraussagbare Größe und die Extraktion eines Analyten und Präparation einer neuen Probe zeitaufwändig und potentiell mit Materialverlust verbunden. Daher ist es von großem Interesse die Anisotropie eines bereits mit Analyt versehenen Alignment-Mediums nachträglich anpassen zu können. Dies kann durch mechanische Streckung oder Stauchung eines isotrop gequollenen Gels erfolgen.

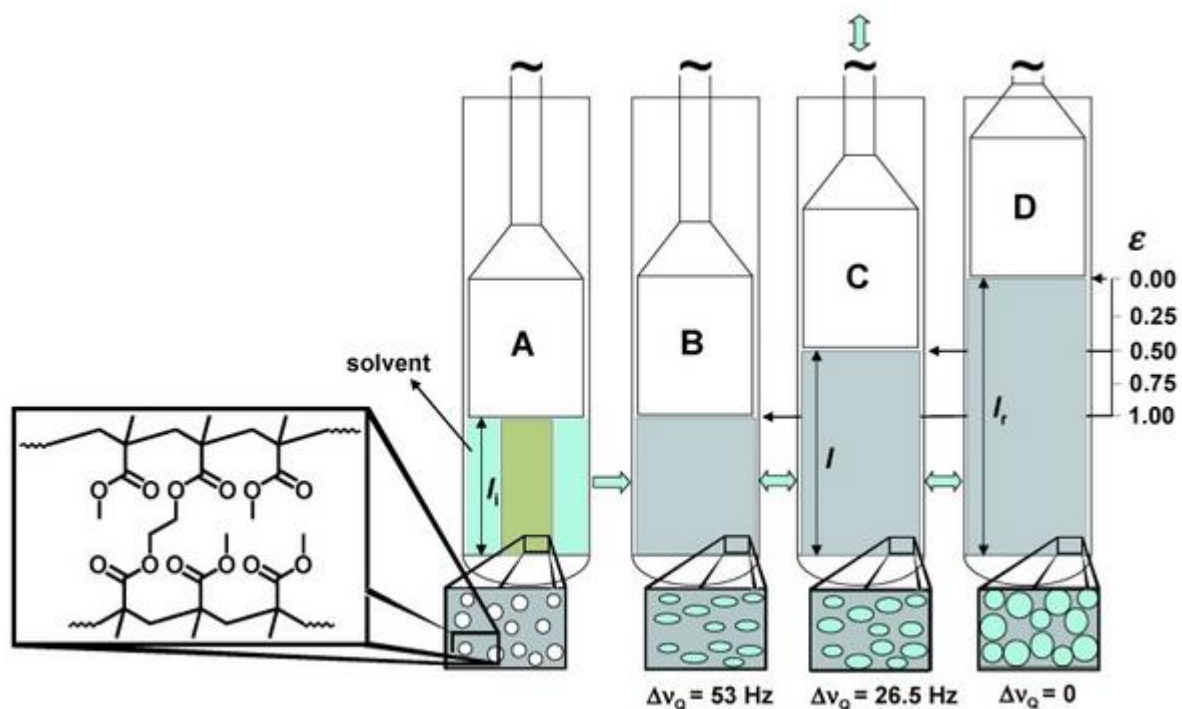


Abbildung 16: Schematische Darstellung des, von GIL eingesetzten Kompressionsapparates. **A:** Trockenes PMMA-Gel in Lösemittel; **B:** komprimiert gequollenes Gel; **C:** halb entspanntes Gel mit halber Quadrupolaufspaltung; **D:** zur Isotropie entspanntes Gel ohne Quadrupolaufspaltung. Abbildung aus Literatur entnommen.^[96]

Die Idee ein isotropes Gel durch Kompression anisotrop zu verformen ist tatsächlich älter, als der Ansatz das Medium bereits anisotrop quellen zu lassen (siehe Abbildung 16). Die bereits erwähnten, frühen Arbeiten an PAA-Gelen von TYCKO et al. wurden mit einem rudimentären Kompressions-Apparat durchgeführt. Das gequollene Gel, mit einem kleineren Durchmesser als

das verwendete NMR-Röhrchen, wurde dabei mit einem Glaskolben im Röhrchen komprimiert, bis das Gel den Durchmesser des Röhrchens hatte (sog. *Shigemi*-Röhrchen). Anschließend wurde der Kolben einfach durch den Deckel des NMR-Röhrchens in seiner Position fixiert.^[78, 105] GIL et al. nutzten den gleichen, rudimentären Kompressionsapparat in einem etwas anderen Experiment, indem sie ein ungequollenes PMMA-Gel im NMR-Röhrchen beim Quellvorgang in seiner Länge fixierten, sodass es sich nur radial ausdehnen konnte. Sie konnten zeigen, dass eine Dekompression und anschließende erneute Kompression an diesen Gelen reversibel ist und reproduzierbare Spektren lieferte.^[96] Da über einen gewissen Bereich eine Kompression der Gele bei gleichbleibendem Durchmesser möglich ist, in dem die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels linear skaliert, konnte damit gezeigt werden, dass eine Anpassung der Anisotropie über den Grad der Kompression möglich ist.

Eine Skalierung der Anisotropie durch unterschiedlich starke Streckung eines bereits gequollenen Gels ist gleichzeitig gängiger, als auch apparativ schwieriger umzusetzen als eine Kompression, da eine Verstreckung eines Gels notwendigerweise eine Reduktion des Geldurchmessers bedeutet. Dies konnte nicht ohne weiteres in bereits existierenden NMR-Röhrchen durchgeführt werden. Frühe Varianten von Streckapparaten wie der von BAX et al. basierten auf dem Prinzip, ein Gel mit einem größeren Durchmesser durch eine Art Trichter in ein dünneres Röhrchen zu drücken und so zu verstrecken.^[106] Ein ähnliches Prinzip wurde von LIU und PRESTEGARD angewendet, indem sie ein NMR-Röhrchen mit variierendem Durchmesser verwendeten und ein Gel mittels Unterdruck in den engeren Teil saugten.^[107] Diese Streckapparate erfüllten allerdings die Anforderung der anpassbaren Anisotropie noch nicht. Der erste Apparat, mit dem die Verstreckung eines Gels variabel eingestellt werden konnte wurde 2006 von KUCHEL präsentiert. Er führte ein isotrop gequollenes Gel in einen Silikon-Elastomer-Schlauch ein, der mithilfe von PTFE-Schrauben in einem Glasrohr befestigt wurde. Die Verstreckung dieses elastischen Schlauchs überträgt sich auf das enthaltene Gel. Damit konnte die Verstreckung des wässrigen Gelatine-Gels stufenlos variiert werden.^[108] Dieser Apparat wurde 2010 von LUY weiterentwickelt, der das PDMS-Elastomer durch ein perfluoriertes Polymer ersetzte (siehe Abbildung 17). Dies eliminierte nicht nur das Polymersignal des Schlauchs aus dem NMR-Spektrum, sondern erlaubte es LUY auch den Apparat für organische Lösungsmittel einzusetzen.^[109]

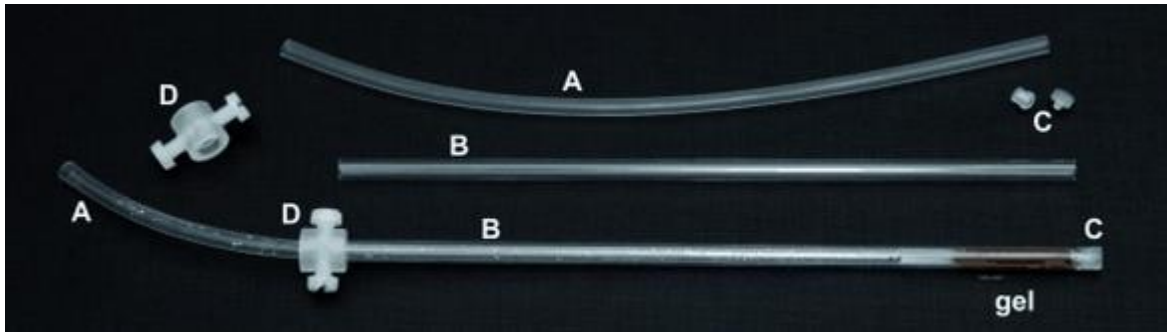


Abbildung 17: Der von Luy eingesetzte Streckapparat. **A:** Elastischer Schlauch; **B:** Glasrohr; **C:** PTFE-Schraube zur Fixierung des Schlauchs; **D:** Aufsatz mit Schrauben zum Einstellen der Verstreckung. Abbildung aus Literatur entnommen.^[109]

2.4 Experimentelle Akquisition anisotroper Observablen

2.4.1 ^2H -Image

Während Deuteriumspektren kein gängiges Mittel sind um Informationen über einen orientierten Analyten zu erhalten können sie Aufschluss über den Rest einer anisotropen Probe geben: das Alignment-Medium selbst. Der Einsatz von deuterierten Lösemitteln und der damit schierer Menge an bereitstehenden Kernen, erlaubt es ^2H -Spektren in kürzester Zeit aufzunehmen.

Die Größe der Quadrupolkopplung, des im Medium orientierten Lösemittels, hängt vom Grad der Anisotropie ab. Sie kann daher herangezogen werden um bei ähnlichen Orientierungsmedien in gleichen Lösemitteln abschätzen zu können, ob sie einen Analyten stärker oder weniger stark orientieren würden. Diese Abschätzungen können allerdings nur in sehr engem Rahmen getroffen werden, da die Quadrupolkopplung zuvorderst ein Maß für die Stärke der Orientierung des Lösemittels ist. Die Stärke der direkten Interaktion eines Analyten mit dem Medium ist ausschlaggebend für dessen Orientierung, und eine Änderung des Orientierungsmediums oder gar des Lösemittels kann gänzlich andere Orientierungen zur Folge haben, selbst, wenn die gemessene Quadrupolkopplung ähnlich ist.

Zudem kann die Quadrupolkopplung des Lösemittels als Sonde eingesetzt werden um die Homogenität der Probe zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde von GIL und LUY et al. ein ortsaufgelöstes ^2H -Experiment entwickelt, welches einen gepulsten Feldgradienten einsetzt.^[110] Dafür wird das Messfenster des Spektrometers entlang seiner z -Achse, also entlang des B_0 -Felds, in Abschnitte unterteilt in denen separate ^2H -Spektren gemessen werden. Diese Spektren werden analog zu einem 2D-NMR-Experiment dargestellt, dessen indirekte Dimension die Position entlang des Messfensters darstellt. Diese Darstellung erlaubt es verschiedene Effekte, welche im 1D- ^2H -NMR Spektrum zu einer Signalverbreiterung führen, zu unterscheiden. Diese werden in Abbildung 18 dargestellt. Liegt eine Magnetfeldinhomogenität der Verbreiterung zu Grunde kann ihr mit erneutem shimmern begegnet werden. Ist eine inhomogene Anisotropie der Probe Ursache der Verbreiterung muss an ihr selbst gearbeitet werden.

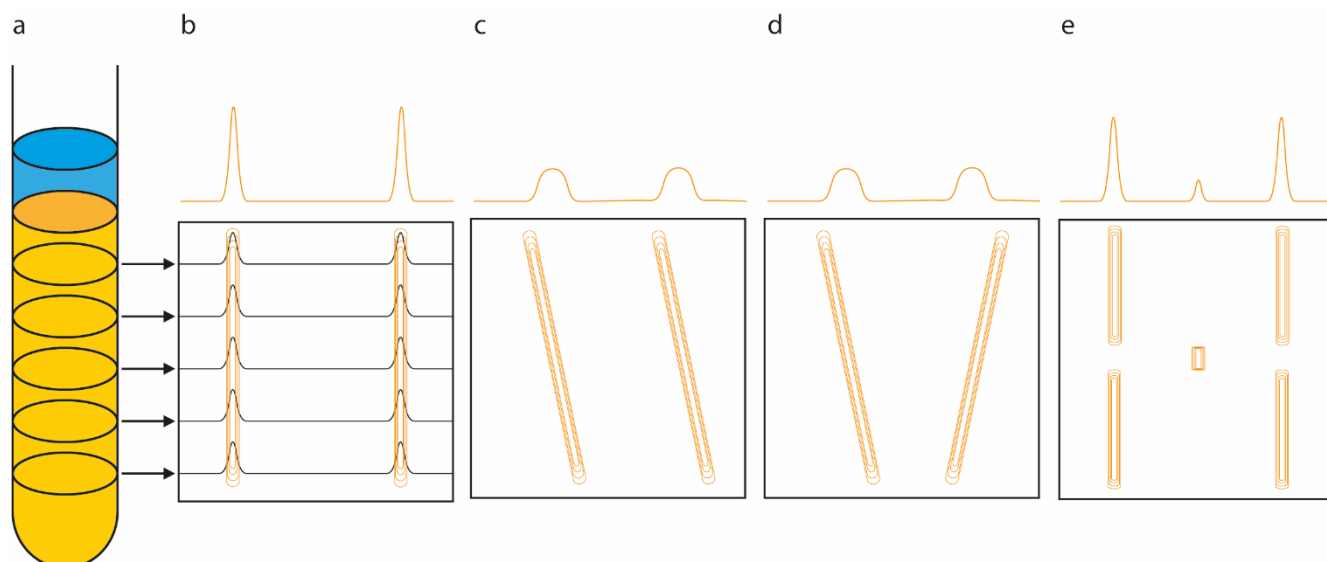


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des ^2H -Image. **a)** anisotrope Probe, welche in diskrete Segmente unterteilt ist; **b)** unten: Die gemessenen ^2H -Spektren werden ortsaufgelöst zu einem 2D-Spektrum zusammengesetzt. oben: resultierendes 1D- ^2H -Spektrum; **c)** Signalverbreiterung durch Magnetfeldinhomogenitäten; **d)** Signalverbreiterung durch inhomogene Anisotropie; **e)** gerissenes Gel mit isotropem Lösemittel im Riss. Abbildung analog zur Literatur^[110]

Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Gelen von hohem Interesse, da so das Fortschreiten des Quellvorgangs beobachtet werden kann. Da nach Erreichen der Röhrchenwand nur noch Lösemittel von oben in das Gel eindiffundieren kann ist der obere Bereich des Gels stets stärker gequollen als der untere Bereich, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Auch Risse im Gel können mit dieser Methode leicht lokalisiert und ggf. bei nachfolgenden Experimenten umgangen werden.

2.4.2 CLIP-HSQC

Wie in Abschnitt 2.3 bereits beschrieben wurde kann die dipolare Kopplung D als Beitrag zur Gesamtkopplung T , wie die skalare Kopplung J gemessen werden. Daher muss, zur Messung von D , der Betrag von J bekannt sein und es sind immer zwei Experimente notwendig: ein isotropes und ein anisotropes. Zudem ist ein Experiment vonnöten, das die Kopplungsinformationen enthält und gut auszuwerten ist. Für die Strukturauswertung von besonderem Interesse sind die dipolaren Kopplungen zwischen Atomen, welche nur über eine Bindung verknüpft sind. Die Abstände dieser Atome sind üblicherweise gut definiert und lassen so eine recht direkte Übertragung der RDCs in Winkelinformationen zu.

Die, in dieser Arbeit hauptsächlich betrachteten $^1D_{\text{CH}}$ -Kopplungen können aus HSQC-Experimenten extrahiert werden. Anders als in konventionellen HSQC-Pulssequenzen darf

allerdings keine Entkopplung stattfinden. Je nach Pulssequenz kann die Kopplungsinformation entweder in der direkten Dimension,^[111-112] oder in der indirekten Dimension^[113] dargestellt werden. Während die Extraktion der Werte aus beiden Arten von Spektren möglich ist, wird die direkte Dimension häufig vorgezogen. Grund dafür ist, dass bei einer deutlich geringeren spektralen Breite von 10-12 ppm leichter eine hohe spektrale Auflösung erreicht werden kann als bei einer spektralen Breite von 100-200 ppm in der indirekten Dimension.

Die Extraktion von RDCs aus direkt gekoppelten HSQC-Spektren ist jedoch ebenfalls nicht immer problemlos möglich. Wie alle Korrelationsexperimente ist auch bei HSQC-Experimenten ein Magnetisierungstransfer zwischen den Kernen notwendig. Dieser findet während eines *delay* in der Pulssequenz statt. Die Dauer dieses Zeitabschnitts muss auf die im Molekül auftretenden Kopplungen optimiert werden, um durchgehend gut auszuwertende Signale in der selben Phase zu erhalten. Daher wird in konventionellen HSQC-Experimenten der *delay* üblicherweise für $^1D_{CH}$ -Kopplungen von 145-150 Hz optimiert.^[27] In anisotroper Umgebung muss statt J allerdings T betrachtet werden. Da D sowohl positive als auch negative Werte einnehmen kann wird eine breite Streuung von Werten für T erhalten, die nicht mehr durch eine enge Verteilung abgebildet werden können. Dies führt im Spektrum zu dispersiven antiphasen-Anteilen der Signale, welche die Multipletts verzerren und eine Auswertung erschweren. Die Auswirkungen auf das Spektrum werden in Abbildung 19 verdeutlicht, in der der *delay* absichtlich so gewählt wurde, dass er J nicht gut entspricht (Mitte). Diesem Effekt kann zwar durch separates Phasen der einzelnen Multipletts begegnet werden,^[114] dieser Prozess ist jedoch zeitaufwendig und wird zunehmend schwieriger, je mehr Signale auf engem Raum vorhanden sind.

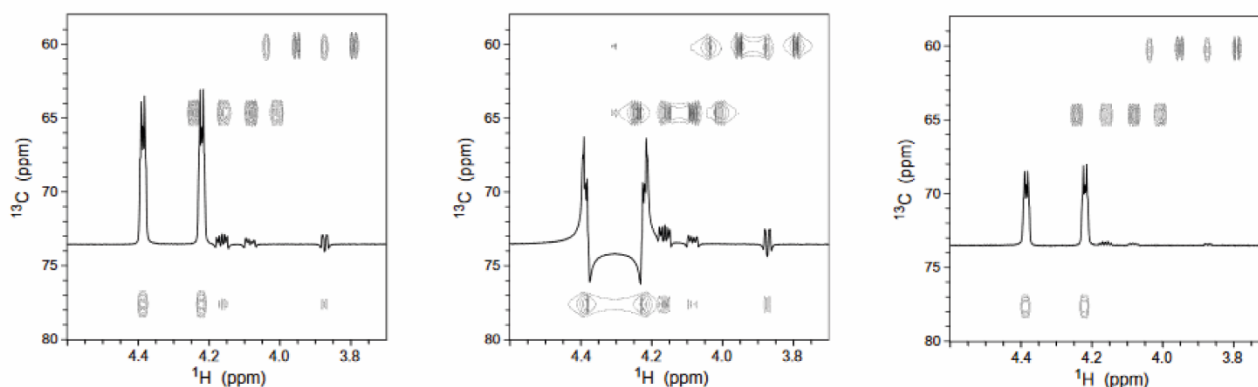


Abbildung 19: Ausschnitt aus einem F2-gekoppelten HSQC-Spektrum von Strychnin in $CDCl_3$. *Links:* delay angepasst für $\Delta=1/(2 \times 150 \text{ Hz})$; *Mitte:* s: delay angepasst für $\Delta=1/(2 \times 100 \text{ Hz})$ mit starken antiphasen Signalen; *Rechts:* delay angepasst für $\Delta=1/(2 \times 100 \text{ Hz})$ mit einem 90° Puls auf Kohlenstoff vor der Detektion. Abbildung modifiziert nach Literatur.^[111]

Das von LUY et al. entwickelte CLIP-HSQC Experiment^[111] (*clear in phase heteronuclear single quantum correlation*) umgeht dieses Problem, indem die antiphasen-Anteile der Signale vor der Detektion durch einen 90°-Puls auf Kohlenstoff in multiquanten Kohärenz umgewandelt werden und somit aus dem Spektrum verschwinden (Abbildung 19 rechts). Dies ermöglicht eine deutlich präzisere Extraktion von Kopplungen aus den Spektren mit der von LUY und KUMMERLÖWE vorgestellten Technik:^[115]

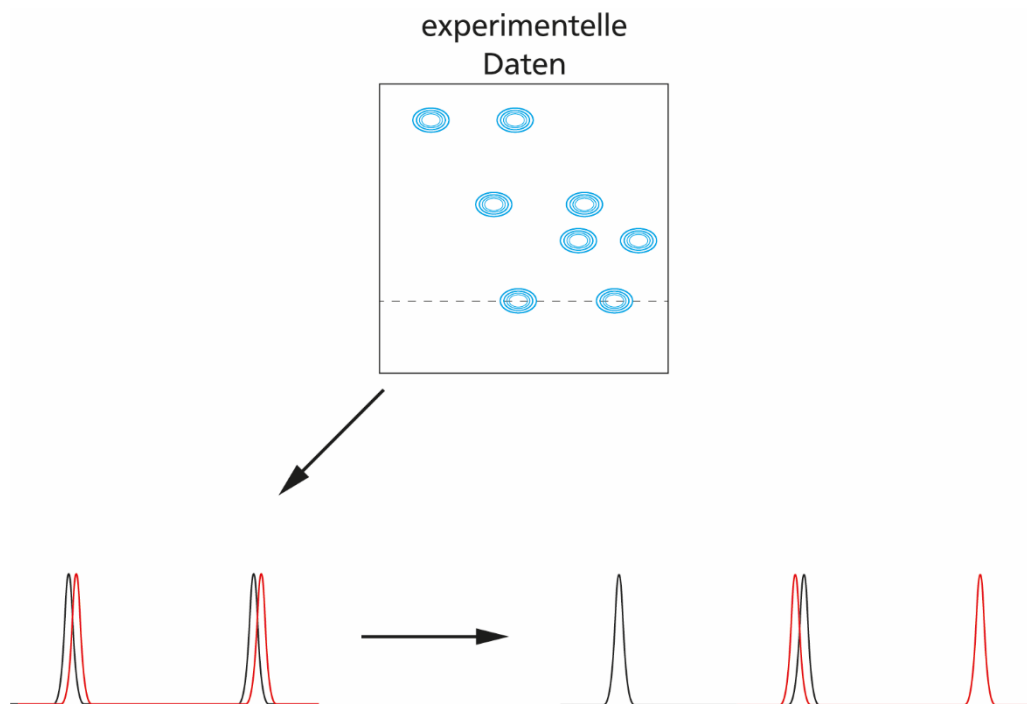


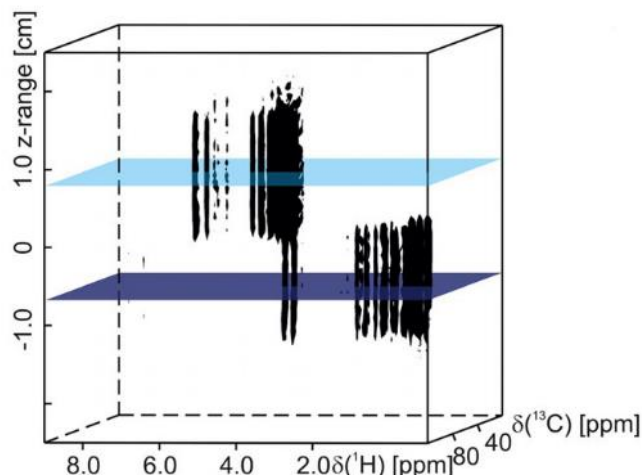
Abbildung 20: Schematische Darstellung der RDC-Extraktion aus einem CLIP-HSQC-Spektrum.

Aus der direkten Dimension des CLIP-HSQC-Spektrums wird ein *slice* ausgewählt und extrahiert. Zwei Kopien dieses eindimensionalen Spektrums werden überlagert und so gegeneinander verschoben, dass die α - und β -Komponenten der Multipletts exakt übereinanderliegen. Die Distanz der Verschiebung entspricht der Kopplung. Dies ermöglicht insbesondere bei Multipletts höherer Ordnung und bei verbreiterten Signalen eine genaue Extraktion von Kopplungen, indem der Grad der Verschiebung mit maximaler Überlappung identifiziert wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten RDCs wurden ausschließlich mit dieser Technik aus CLIP-HSQC-Spektren extrahiert.

2.4.3 CLIP-HSQC-Image und CLIP-HSQC-Slice

Eine von REGGELIN und LUY et al. entwickelte Variante des CLIP-HSQC-Experiments ermöglicht es orts aufgelöste Spektren aufzunehmen.^[57] Dabei können zwei unterschiedliche Varianten zur Anwendung kommen. Die erste von beiden nutzt, analog zum ^2H -Image, einen gepulsten Feldgradienten um dem Spektrum den Ort entlang der z -Achse als Dimension hinzuzufügen. Mit dem 2D-CLIP-HSQC kombiniert wird ein 3D-Spektrum erhalten



(Abbildung 21). Die ortsspezifischen Ebenen dieses Spektrums können selektiv addiert werden um 2D-Spektren zu erhalten. Dies verbessert das Signal/Rausch-Verhältnis immens gegenüber der Extraktion einzelner Schichten. Allerdings bedarf die Aufnahme solcher Spektren erheblich mehr Zeit als einfache 2D-Experimente.

Die Abbildung zeigt ein Beispiel-Spektrum einer Probe mit einer organischen und einer wässrigen Phase. Die Anwendungsmöglichkeiten beschränken sich allerdings nicht nur auf diese Kombination. In der Erstpublikation konnte bereits demonstriert werden, dass ein zweiphasiges LLC-System eines helikal-chiralen Polyisocyanids, mit isotropen und anisotropen Anteilen, die simultane Messung von isotropen und anisotropen Spektren für kompatible Analyten ermöglicht. Die Übertragung dieses Konzepts auf Alignment-Gele mit überstehender isotroper Lösung oder Gele mit Zonen unterschiedlicher Zusammensetzung sind leicht denkbar. Dieses Experiment könnte damit die Grundlage dafür sein die aufwendige Rückgewinnung von knappen Analyten für mehrere NMR-Experimente zu eliminieren.

Die zweite Variante ist die Messung von 2D-CLIP-HSQC Spektren aus definierten Segmenten einer Probe. Dabei wird auf das Konzept des *excitation sculpting*^[116-117] zurückgegriffen, um den gewünschten Bereich der Probe separat betrachten zu können. Da nur auf einen kleinen Teil des Probenvolumens zurückgegriffen wird sinkt das Signal/Rausch-Verhältnis beträchtlich gegenüber dem normalen CLIP-HSQC-Experiment, allerdings ist die benötigte Messzeit wesentlich kürzer als bei der 3D-Variante. Daher kann dieser Nachteil durch eine erhöhte Zahl

von Scans ausgeglichen werden. Diese Variante ermöglicht es, zusätzlich zu den bereits diskutierten Anwendungen, auch aus beschädigten Proben wie z.B. gerissenen Gelen noch Daten zu extrahieren.

2.5 Der Alignment-Tensor

Um aus den gewonnenen Daten strukturelle Informationen ableiten zu können müssen diese in einem geeigneten Modell verarbeitet werden. Ziel ist aus den RDCs, welche die Orientierungsinformationen einzelner Bindungen in sich tragen, eine Orientierung des gesamten Moleküls zu errechnen. Die Komplexität dieser Aufgabe variiert stark mit den konformationellen Freiheitsgraden die das Molekül besitzt. In einem flexiblen Molekül sind sowohl r_{IS} als auch Φ von der aktuellen Konformation abhängig und überlagern die Effekte einer Reorientierung. Ist die Änderung der Konformation deutlich schneller als eine Reorientierung, wie dies typischerweise z.B. bei einer endständigen Methylgruppe der Fall ist (daher auch: *Methylrotor*) wird ein Mittelwert beobachtet. Ist die Konformationsänderung ähnlich schnell oder langsamer als eine Reorientierung müssen die verschiedenen, möglichen Konformere separat beschrieben werden.^[115] Hier soll zunächst der einfachste Fall eines vollständig rigiden Moleküls, mit fixen Abständen r_{IS} und keinerlei konformationellen Freiheiten betrachtet werden. Mit diesen Randbedingungen vereinfacht sich Gleichung (7) zu Gleichung (13).

$$D_{IS} = \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \left(\frac{1}{r_{IS}^3} (3\langle \cos^2(\Phi) \rangle - 1) \right) \quad (13)$$

Nun muss nur noch der vom Winkel Φ abhängige Orientierungsterm zeitlich gemittelt werden. Für den vollständig isotropen Fall, in dem alle Orientierungen gleich wahrscheinlich sind ergibt sich:

$$\langle \cos^2(\Phi) \rangle = \frac{1}{3} \quad (14)$$

was zu einem Verschwinden der anisotropen Interaktionen führt. Bei jeder Art von Vorzugsorientierung (exklusive einer Vorzugsorientierung die exakt den *magic angle* von 54.74° trifft) jedoch ergibt Gleichung (14) Werte die von $1/3$ verschieden sind und damit positive Beträge von D_{IS} .

Für ein NMR-Experiment in eine anisotrope Umgebung gebrachte Moleküle befinden sich in einem Magnetfeld B_0 , das als zylinder-symmetrisch angenommen werden kann, sowie in einem Orientierungsmedium, dessen Anisotropie ebenfalls zylinder-symmetrisch ist. Um diese Symmetrien bei der Beschreibung der Orientierung voll ausnutzen zu können ist es sinnvoll den

Bezugsrahmen mit dem das System betrachtet wird zu ändern. Im sog. „Laborsystem“ wird das Magnetfeld B_0 als statisch betrachtet, in dem das Molekül rotiert und stetig seine Orientierung relativ zu den Raumachsen ändert. Kehrt man den Bezugsrahmen um und „fixiert“ das Koordinatensystem am betrachteten Molekül ist es nun das Magnetfeld welches sich reorientiert. Die Orientierung des Magnetfelds kann nun mit dem sog. *probability Tensor* \mathbf{P} beschrieben werden. Dieser wird durch eine 3x3-Matrix dargestellt, deren Elemente $P_{\alpha\beta}$ die Wahrscheinlichkeit angeben, dass das Magnetfeld einen bestimmten Satz von Winkeln $\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z$ relativ zu den Raumachsen x, y, z einnimmt. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten P_{xx}, P_{yy} und P_{zz} ist daher per Definition gleich 1. Da \mathbf{P} außerdem symmetrisch entlang der Diagonale ist kann \mathbf{P} von 5 unabhängigen Parametern vollständig beschrieben werden.

Zur Veranschaulichung kann man sich \mathbf{P} als Ellipsoid vorstellen, dessen drei Hauptachsen durch die drei Eigenvektoren von \mathbf{P} definiert werden (Abbildung 22). Die Länge dieser Achsen wird durch die Eigenwerte von \mathbf{P} bestimmt.^[118] Damit hängen die Längen der Achsen P_x, P_y und P_z von der Wahrscheinlichkeit ab den Magnetfeldvektor entlang einer dieser Achsen ausgerichtet zu finden. Im isotropen Fall sind die Achsen gleich lang und der Ellipsoid stellt eine perfekte Kugel dar. Im anisotropen Fall wird die Kugel entlang der Vorzugsrichtung zum Ellipsoid verzerrt.

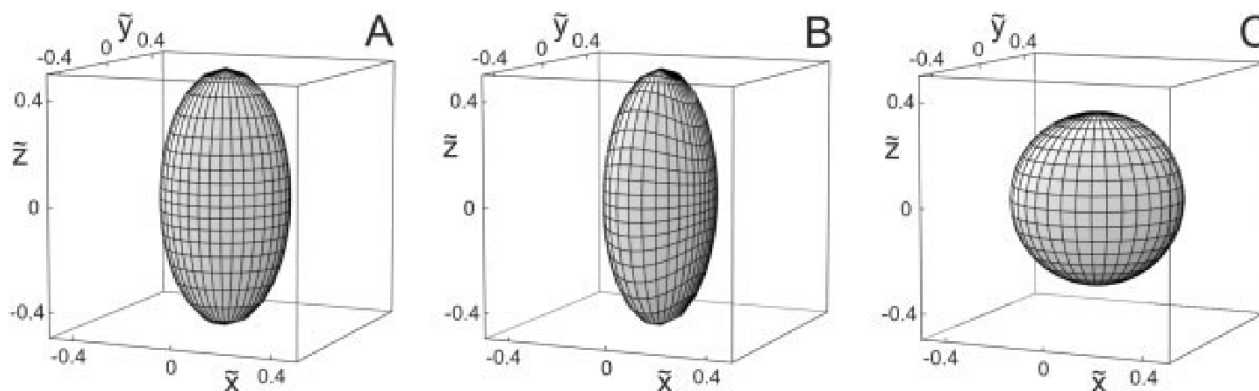


Abbildung 21: Als Ellipsoide veranschaulichte, charakteristische Probability-Tensoren \mathbf{P} . **A:** Axial symmetrischer Ellipsoid mit einer Vorzugsorientierung entlang der z -Achse. **B:** Rhomboedrischer Ellipsoid mit drei unterschiedlich langen Achsen. **C:** Kugelförmiger Ellipsoid eines vollständig isotrop orientierten Moleküls. Abbildung entnommen aus Literatur.^[118]

In seinen Pionierarbeiten zur anisotropen Kernresonanzspektroskopie^[36-37, 119] beschrieb SAUPE die Orientierung mit einer sog. Ordnungsmatrix \mathbf{S} , welche später üblicherweise als SAUPE-Matrix

bezeichnet wurde. Diese spurlose Matrix gibt die Abweichung von vollständig isotroper Orientierung an und steht mit \mathbf{P} nach Gleichung (15) in Zusammenhang.

$$\mathbf{S} = \frac{3}{2}\mathbf{P} - \frac{1}{2}\mathbf{1} \quad (15)$$

Wobei $\mathbf{1}$ die Einheitsmatrix ist. Heutzutage ist es allerdings üblicher stattdessen den sog. *Alignment-Tensor* \mathbf{A} zu verwenden, welcher die gleiche Funktion erfüllt und lediglich anders skaliert ist.

$$\mathbf{A} = \frac{2}{3}\mathbf{S} = \mathbf{P} - \frac{1}{3}\mathbf{1} \quad (16)$$

Die Eigenwerte von \mathbf{A} werden dabei stets nach aufsteigendem Betrag sortiert ($|A_x| \leq |A_y| \leq |A_z|$), was ggf. zu einer anderen Definition der Koordinatenachsen führt. Für einen bekannten Alignment-Tensor \mathbf{A} lassen sich die RDCs zweier Kerne I und S wie folgt berechnen^[118]:

$$D_{IS} = \frac{\hbar\gamma_I\gamma_S\mu_0}{16\pi^2} \left(\frac{3}{r_{IS}^3} \vec{r}_{IS}^T \mathbf{A} \vec{r}_{IS} \right) \quad (17)$$

Dabei ist \vec{r}_{IS}^T der transponierte Verbindungsvektor der zwei Kerne. Auch \mathbf{A} ist, wie \mathbf{P} , durch 5 unabhängige Parameter eindeutig definiert. Um ein lösbares Gleichungssystem zu generieren und Strukturinformationen aus \mathbf{A} erhalten zu können müssen daher immer mindestens 5 linear unabhängige RDCs bestimmt werden. Dafür dürfen die Vektoren der Kernverbindungsachsen weder parallel sein, noch dürfen mehr als drei von ihnen in einer Ebene liegen.

Während diese Beschreibung für absolut starre Moleküle ausreichend ist, kann das Konzept eines absolut starren Moleküls lediglich theoretisch existieren. Selbst für Moleküle ohne größere konformationelle Freiheiten ist zu bedenken, dass die Bindungen Vibrationsbewegungen unterworfen sind und ihre Länge nicht fixiert ist. Durch LUCAS wurde gezeigt, dass die thermischen Vibrationsbewegungen durchaus Einfluss auf die gemessenen RDCs haben können.^[120-121] Er schätzte in seinen Publikationen den Einfluss der Bewegungen auf die RDCs mit 1-2% ein.

Da die geschätzten experimentellen Fehler üblicherweise höher sind wurden die thermischen Bewegungen bei der Evaluation von RDC-Datensätzen bisher im Allgemeinen ignoriert. In neueren Publikationen von REGGELIN und IMMEL^[122-123] konnte allerdings gezeigt werden, dass selbst bei dem konformationell „fixierten“ IPC die thermischen Bewegungen zu signifikanten Unsicherheiten führen. Durch die Integration der Vibrationsbewegungen in die iterative Modellierung der Struktur und die zugehörige Monte-Carlo-Fehleranalyse konnten Fehler von $\pm 1-3\%$ für $1/r^3$ und Standardabweichungen von $\sigma \approx \pm 5-7\%$ für einige C-C-H Bindungswinkel errechnet werden. Der kumulative Effekt dieser Bewegungen, der sich sozusagen als „Unschärfe“ bei der Betrachtung des Moleküls äußert, generiert eine Unsicherheit von ± 3.6 Hz, was jeglichen experimentellen Fehler bei weitem übersteigt. Die thermischen Bewegungen des Moleküls dominieren damit die Ursachen von Unsicherheit bei der Identifikation von Diastereomeren.^[123] Eine detaillierte Auseinandersetzung mit der Theorie der Computergestützten Berechnung des Alignment-Tensors und der zugehörigen Software folgt im nächsten Abschnitt.

Besitzt das betrachtete Molekül große konformationelle Flexibilität stößt die Beschreibung mit den bisherigen Methoden an ihre Grenzen. Um die Orientierung eines flexiblen Moleküls möglichst realitätsnah beschreiben zu können, müsste theoretisch jedes relevante Konformer mit einem separaten Tensor beschrieben werden. Diese *multiple conformer multiple tensor* (MCMT) Methode besitzt praktisch eine untergeordnete Relevanz, da für jeden zusätzlichen Tensor weitere 5 linear unabhängige RDCs benötigt werden. Sie kann daher allenfalls für große Analyten mit einer großen Zahl von RDCs in Betracht gezogen werden.^[124]

Eine naheliegende Lösung des Problems schien zunächst, eine gemittelte Struktur aus den passendsten Konformeren zu generieren und diese mit nur einem Tensor zu beschreiben. Diese *single conformer single tensor* (SCST) Methode wurde von THIELE und BERGER et al.^[125] zur Untersuchung von α -Methylen- γ -butyrolacton eingesetzt.

Oft ist die Beschreibung mehrerer Konformere mit mehreren Tensoren nicht zwingend notwendig. Wenn die Interaktionen der verschiedenen Konformere mit dem Alignment-Medium ähnlich genug sind um nahezu identische Orientierung hervorzubringen können mehrere Konformere gemeinsam mit einem einzelnen Tensor beschrieben werden. Sowohl THIELE et al. als auch SUN et al. konnten an verschiedenen Molekülen zeigen, dass diese *multiple conformer*

single tensor (MCST) Methode mit der MCMT Methode vergleichbare Ergebnisse hervorbringt, wenn diese Annahme zutrifft.^[24, 126]

2.5.1 Softwarebasierte Auswertung

Grundsätzlich existieren zwei verschiedene Verfahren, um auf Basis von RDC-Datensätzen Aussagen über die Struktur eines Analyten zu treffen: der Abgleich der Daten mit einem existierenden Strukturvorschlag, oder der Generierung einer Struktur aus den experimentellen Daten. In beiden Fällen muss geeignete Software eingesetzt werden, um Alignmenttensoren zu bestimmen. Zuerst soll der früher etablierte Ansatz des Strukturabgleichs erläutert werden.

Wie im letzten Abschnitt bereits erwähnt wurde müssen mindestens 5 linear unabhängige RDCs ermittelt werden um einen Alignment-Tensor bestimmen zu können. In der Realität liegen üblicherweise mehr experimentelle Daten vor, was zu einem überbestimmten Gleichungssystem führt. Die Berechnung des Tensors geschieht üblicherweise durch Singulärwertzerlegung (engl. *singular value decomposition* - SVD) mit einer geeigneten Software wie z.B. PALES,^[127] MSpin-RDC^[128] oder RDC@hotFCHT.^[129] Zusätzlich wird ein Strukturvorschlag für das betrachtete Molekül benötigt, der vorher generiert werden muss. Häufig geschieht dies durch quantenchemische DFT-Rechnungen (engl. *density function theory*). Abbildung 23 zeigt das Prinzip der Auswertung.

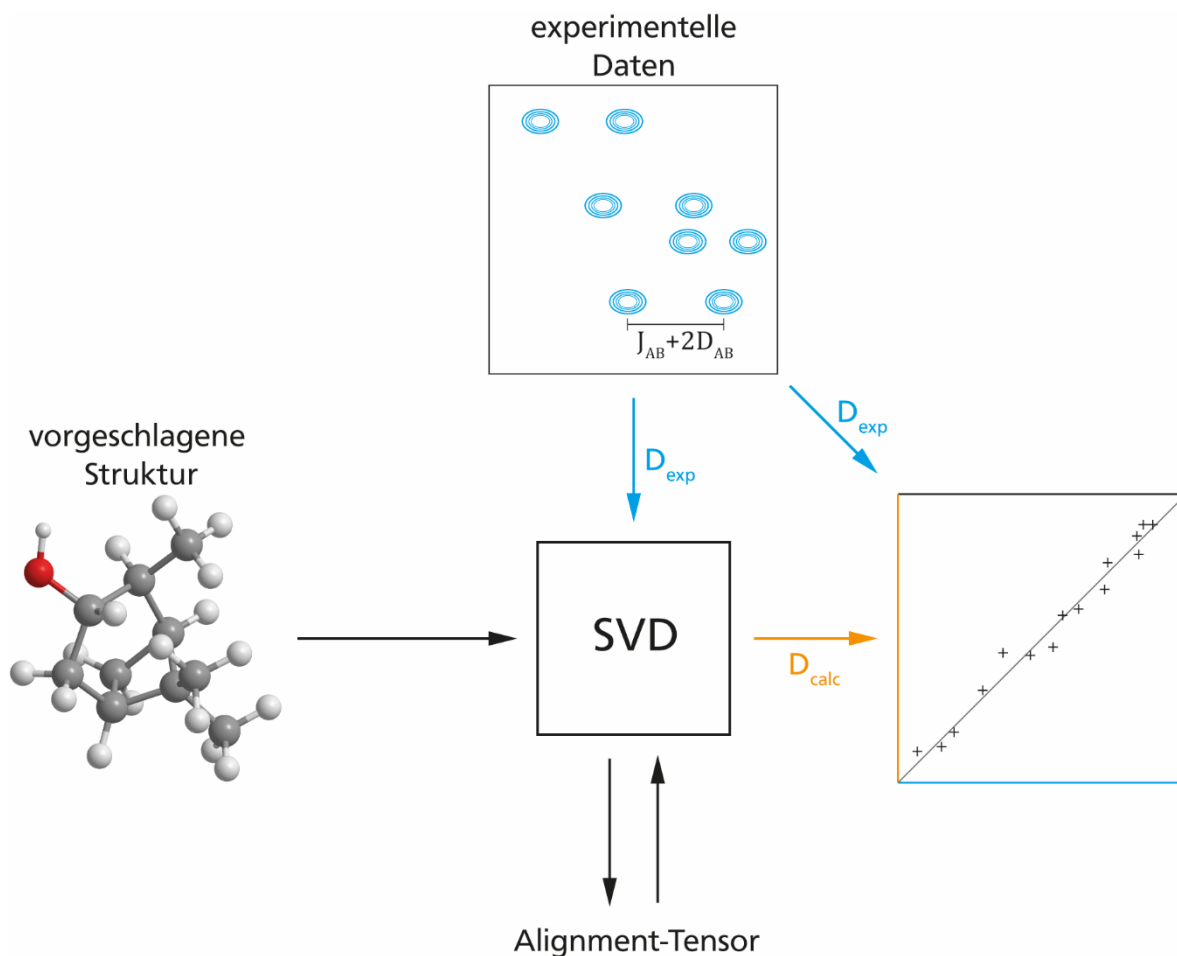


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Vorgehens bei der RDC-basierten Verifikation bzw. Falsifikation von einzelnen, vorgeschlagenen Molekülstrukturen.

Aus den experimentellen Daten und der vorgeschlagenen Struktur wird ein Alignment-Tensor berechnet. Auf Basis dieses Tensors können wiederum theoretische RDCs für den Strukturvorschlag errechnet werden. Schließlich werden die Wertepaare der experimentellen RDCs $D(exp)$ und der zurückgerechneten RDCs $D(calc)$ gegeneinander aufgetragen, eine lineare Regression wird vorgenommen und mit ihrer Hilfe die Korrelation der Daten bewertet. Auf Basis dieser Korrelation lassen sich Strukturvorschläge verifizieren oder falsifizieren, oder in umgekehrter Anwendung kann die Güte eines RDC-Datensatzes ermessen werden, indem er mit einer bereits bestätigten Struktur verglichen wird. Da das Hauptziel dieser Arbeit die Entwicklung neuer Alignment-Medien ist wurde diese Methode vielfach eingesetzt, um die Eignung eines Mediums zur Orientierung bekannter Analyten zu prüfen.

Wenn eine lineare Regression zur Beurteilung der Korrelation herangezogen werden soll bedarf es dementsprechend mathematischer Werkzeuge um die Güte der Regression selbst zu beurteilen. Ein häufig verwendetes Werkzeug dieser Art ist der Regressionskoeffizient R nach PEARSON. Er kann nach Gleichung (18) berechnet werden und nimmt Werte zwischen -1 und

+1 an, wobei ± 1 eine exzellente Korrelation bedeutet, 0 die komplette Abwesenheit jeglicher Korrelation. Daher wird auch häufig R^2 verwendet, dessen Werte entsprechend zwischen 0 und 1 liegen.

$$R = \frac{\sum^n [(D_{exp} - \bar{D}_{exp}) \cdot (D_{calc} - \bar{D}_{calc})]}{\sqrt{\sum^n [(D_{exp} - \bar{D}_{exp})^2 \cdot (D_{calc} - \bar{D}_{calc})^2]}} \quad (18)$$

$\bar{D}_{exp}/\bar{D}_{calc}$: Durchschnittswerte

Die Schwäche des PEARSON-Koeffizients ist, dass er durch die gleichmäßige Gewichtung aller Werte, unabhängig von der Stärke ihrer Abweichung, keine deutliche Aussage über die Streuungsstärke zulässt. Daher ist es sinnvoll, ergänzend zu R , die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (engl. *root mean square deviation* RMSD) zu betrachten. Sie wird nach Gleichung (19) berechnet und gibt an, in welchem Maße die betrachteten Werte vom Mittelwert abweichen.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum^n (D_{exp} - D_{calc})^2} \quad (19)$$

Der RMSD-Wert ist abhängig von den Absolutwerten der betrachteten Daten und lässt daher kaum Vergleiche zwischen unterschiedlichen Datensätzen zu. CORNILESCU löste dieses Problem bei der Betrachtung von RCSA-Datensätzen aus NMR-Spektren von Proteinen, indem er den RMSD-Wert normierte um den Q-Faktor zu erhalten. Dieser kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei im Grenzfall von 0 keinerlei Abweichung von der linearen Korrelation vorliegt.^[130]

$$Q = \frac{RMSD}{RMS} = \sqrt{\frac{\sum^n (D_{exp} - D_{calc})^2}{\sum^n D_{exp}^2}} \quad (20)$$

Ein inhärenter Nachteil dieser Methode der Strukturvalidierung ist ihre Abhängigkeit von den zu Beginn erstellten Strukturvorschlägen. Um alle möglichen Diastereomere für ein Molekül mit

n Stereozentren zu prüfen müssen 2^{n-1} Strukturen generiert werden. Hinzu kommen die verschiedenen möglichen Konformationen, welche die Zahl der zu prüfenden Strukturen weiter in die Höhe schnellen lässt. Dies führt notwendigerweise dazu, dass weniger wahrscheinliche Strukturen bereits vor der Prüfung ausgeschlossen werden. Das Identifizieren einer Struktur, welche gut mit den experimentellen Daten korreliert beweist allerdings nicht, dass diese Struktur notwendigerweise die reale Struktur ist. Eine der nicht geprüften Strukturen könnte genauso gut eine bessere Korrelation aufweisen. Der Umkehrschluss ist allerdings anwendbar: eine schlechte Korrelation schließt die betreffende Struktur aus. Dieses Problem ist fundamentaler Natur und kann nicht durch Steigerung der Messgenauigkeit gemindert werden. Außerdem wird die Unsicherheit des Verfahrens, durch die bereits erwähnten thermischen Vibrationen, empfindlich erhöht.

REGGELIN et al. zeigte bereits in frühen Arbeiten, dass mit Distanz-Geometrie (DG) Rechnungen, auf Basis von Proton-Proton-Distanzen aus NOESY-Spektren, die Konformation und relative Konfiguration von kleinen Molekülen bestimmt werden kann.^[131-132] Dieser Ansatz wurde später von REGGELIN und IMMEL wieder aufgegriffen und ausgeweitet, um auch RDC-Daten nutzen zu können.^[122] Die für diesen Zweck entwickelte Software *Conarch*⁺ besitzt einen Feedback Algorithmus, der auf Basis der experimentellen Daten den Strukturvorschlag iterativ weiterentwickelt um den Daten immer besser zu entsprechen. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Kombination von „floating chirality“-DG-Rechnungen mit simuliertem *annealing* (deutsch „Abkühlen“; Approximationsprozess) der Struktur im 4-Dimensionalen Raum es ermöglicht, unabhängig von der Eingangsstruktur zum korrekten Stereoisomer zu gelangen, da eine Stereoinversion unter diesen Bedingungen einer simplen Rotation entspricht. Zudem ermöglicht eine integrierte Monte-Carlo Fehleranalyse unter Anwendung des BAYES-Theorems^[133] erstmals eine quantitative Evaluation der Sicherheit, mit der Diastereomere unterschieden werden können, der *diastereomeric differentiability* (*dd*). Die Untersuchungen legten dabei erwartungsgemäß offen, dass ein einzelner RDC-Datensatz oftmals nicht zu einer hohen *dd* führt und daher mehrere, linear unabhängige RDC-Datensätze aus verschiedenen Medien, ein sog. *multi-alignment* Datensatz, notwendig sind um eine gesicherte Aussage treffen zu können. Da die genaue Erläuterung dieser Methoden den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei der geneigte Leser auf die Literatur verwiesen.^[122-123, 134-135]

Um die *enantiodifferenzierenden* Eigenschaften eines chiralen Alignment-Mediums beurteilen zu können ist es zusätzlich notwendig, den Unterschied der Orientierung zweier Enantiomere im gleichen Alignment-Medium zu quantifizieren. Alternativ kann der Unterschied der Orientierung des gleichen Moleküls in „enantiomeren“ Alignment-Medien herangezogen werden.^[61] Zu diesem Zweck wird der Intertensorwinkel β , bzw. dessen Cosinus verwendet. Dabei führt eine maximal unterschiedliche Orientierung zu orthogonalen Tensoren und einem Winkel von 90° , eine identische Orientierung führt zu kollinearen Tensoren und einem Winkel von 0° . Statt des Winkels β selbst kann auch dessen generalisierter cosinus (engl. *generalized cosine beta* GCB) herangezogen werden. Wie leicht erkennbar ist bewegen sich dessen Werte zwischen den Extrema 1 (Kollinearität) und 0 (Orthogonalität). Der GCB-Wert zweier Alignment-Tensoren A^1 und A^2 ergibt sich dabei nach folgender Gleichung:^[44, 118]

$$GCB = \frac{\sum_{ij} A_{ij}^1 A_{ij}^2}{\sqrt{\sum_{ij} (A_{ij}^1)^2} \sqrt{\sum_{ij} (A_{ij}^2)^2}} = \frac{\langle A^1 | A^2 \rangle}{|A^1| |A^2|} \quad (21)$$

Diese Arbeit hat die Synthese und Charakterisierung von neuen, chiralen Alignment-Medien zum Ziel. Da zu diesem Zweck ausschließlich die Orientierung von Analyten mit bekannter Konfiguration und Konformation gemessen und verglichen wurde, ist die zuerst erklärte Methode des Strukturabgleichs ausreichend um Erkenntnisse zu gewinnen. In dieser Arbeit wurde dafür ausschließlich Conarch⁺ eingesetzt.

2.6 Der *generalised degree of order* (GDO)

Auf Basis des Alignment-Tensors kann ein Maß für die Orientierungsstärke bestimmt werden, welches unabhängig von der Lage der Kernverbindungsvektoren zum äußeren Magnetfeld ist: der *generalised degree of order* (GDO). Eine gut verständliche Herleitung des GDO wurde von KRAMER et al.^[136] publiziert und soll in Teilen hier reproduziert werden. Der GDO als Maß der Orientierungsstärke ist das Verhältnis der *vorliegenden* Orientierung zur *maximal möglichen* Orientierung. Im Koordinatensystem des Wahrscheinlichkeits-Ellipsoids, wie es in Abbildung 22 verwendet wird, hat der Wahrscheinlichkeitstensor P_{max} der maximal möglichen Orientierung folgende Form:

$$\mathbf{P}_{max} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Wodurch sich für den Alignment-Tensor der maximal möglichen Orientierung A_{max} folgendes ergibt:

$$\mathbf{A}_{max} = \mathbf{P}_{max} - \frac{1}{3} \mathbf{1} = \begin{pmatrix} -1/3 & 0 & 0 \\ 0 & -1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 \end{pmatrix} \quad (23)$$

Die Norm einer realen Matrix A kann wie folgt definiert werden:

$$|\mathbf{A}| = \sqrt{\langle \mathbf{A} | \mathbf{A} \rangle} = \sqrt{\sum_{ij} A_{ij}^2} \quad (24)$$

Womit sich die Norm von A_{max} wie folgt ergibt:

$$|\mathbf{A}_{max}| = \sqrt{\frac{1}{9} + \frac{1}{9} + \frac{4}{9}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (25)$$

Der GDO eines Alignment-Tensors A kann nun wie folgt definiert werden:

$$GDO = \frac{|A|}{|A_{max}|} = \sqrt{\frac{2}{3}} |A| \quad (26)$$

Wie in Abschnitt 2.3 bereits beschrieben wurde weißt ein schwach orientierter Analyt idealerweise eine Orientierungsstärke von 0.1 % gegenüber der maximal möglichen Orientierung auf. Somit sollte sich der GDO eines schwach orientierten Analyten idealerweise um Werte von 0,001 bewegen.

3 Zielsetzung

Helikal-chirale Polymere haben sich, in Form von LLC-Phasen, als nützliche Werkzeuge in der Aufklärung der Konfiguration und Konformation kleiner, organischer Moleküle erwiesen. Während ihre enantiodifferenzierenden Eigenschaften bereits nutzbringend eingesetzt werden, haben sich die bisher existierenden chiralen SAG-Medien als nicht anwenderfreundlich genug erwiesen. Um die Möglichkeit zu schaffen, die Vorteile von SAG-Medien, wie die leichte Anwendbarkeit und die breite Skalierbarkeit der Anisotropie innerhalb eines Systems, mit den exzellenten enantiodifferenzierenden Eigenschaften von Polyphenylacetylenen zu kombinieren soll in dieser Arbeit eine neue Klasse von PPA-SAG-Medien entwickelt werden.

Wie die Arbeiten von KRUPP^[102] und WOLF^[104] zeigten, ist die Enantiodifferenzierung mit PPA-PS Copolymersticks möglich, allerdings ist der Prozess der Herstellung langwierig und die enantiodifferenzierenden Eigenschaften der Gele intensiv von den Vernetzungsbedingungen abhängig. Daher wird in dieser Arbeit der Ansatz verfolgt, die zwei separaten Schritte der Polymerisation eines helikal-chiralen Makroquervernetzers und anschließende Polymerisation der achiralen Matrix in einem Schritt zu vereinen. Dies sollte sowohl zu einer Reduktion des Syntheseaufwands führen, als auch die Beeinträchtigung der Helix-Struktur der PPAs bei der Gelsynthese minimieren.

Zu diesem Zweck sollen im ersten Schritt der Arbeit geeignete, bifunktionale Acetylen-Monomere hergestellt werden, die in einer Copolymerisation mit literaturbekannten Phenylacetylen-Monomeren zu einem vernetzten Gel umgesetzt werden können. Dabei sollen sowohl kleine Moleküle eingesetzt werden, welche zu einem reinen PPA-Stick führen, als auch Makroquervernetzer auf Basis von Polymeren, welche zu einem Copolymerstick mit achiraler Matrix führen.

Im zweiten Schritt sollen diese Gele sowohl in ihren Quelleigenschaften, als auch in ihren Orientierungseigenschaften und in ihrer Fähigkeit Enantiomere spezifisch zu orientieren verglichen werden. Dabei sollen optimale Zusammensetzungen für die Orientierung verschiedener Analyten identifiziert werden um die Skalierbarkeit der Orientierungsstärke zu untersuchen.

Im letzten Schritt soll geprüft werden, inwieweit eine Anpassung des Matrixpolymers und des Acetylen-Monomers es ermöglichen kann, solche Gele auch für die Enantiodifferenzierung in

DMSO einzusetzen. Dies ist aufgrund der breiten Analytenkompatibilität dieses Lösemittels von hohem Interesse.

4 Ergebnisse

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse sind in vier Abschnitte unterteilt. Der erste Abschnitt befasst sich mit der Etablierung eines geeigneten Syntheseprotokolls zur simultanen Herstellung und Vernetzung von helikal-chiralen Polymeren in einer für Alignment-Experimente geeigneten Form. In Ansätzen werden hier bereits NMR-spektroskopische Ergebnisse diskutiert, da sie der Maßstab sind, an dem der Erfolg einer Synthese gemessen wird. Der zweite Abschnitt befasst sich mit der Synthese von PPA/PDMS-Copolymergelen, die sich im Laufe der Arbeit als den reinen PPA-Gelen überlegen herausstellten. Zudem werden dort ihre NMR-spektroskopischen Eigenschaften, ihre Modifizierung für anspruchsvolle Analyten und die gewonnenen Erkenntnisse über die Natur der Interaktion von Medium und Analyt diskutiert. Der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese von PPA/PDMS-Gelen durch nachträgliche Vernetzung funktionaler Polymere, statt durch zeitgleiche Polymerisation und Vernetzung. Der vierte Abschnitt beschreibt schließlich die Versuche, das Copolymersystem für eine Verwendung mit DMSO zu modifizieren.

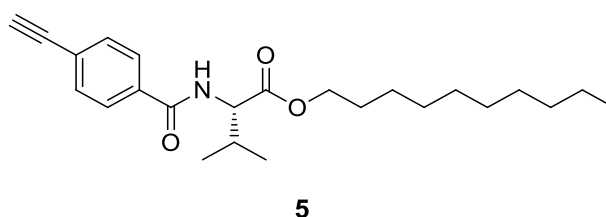
4.1 Quervernetzte, helikal-chirale Polyphenylacetylene

4.1.1 Monomersynthese und Etablierung eines Polymerisations-Protokolls

Die Ergebnisse von KRUPP^[102] und WOLF^[104] legen nahe, dass Gele aus reinem PPA mechanisch weniger stabil sind und mindere Quelleigenschaften im Vergleich zu Copolymergelen mit Polystyrol haben. Diese Erkenntnisse wurden allerdings anhand von radikalischen Vernetzungsexperimenten bei erhöhten Temperaturen über mehrere Tage gewonnen. Bereits in diesen Arbeiten wurden Indizien dafür gesammelt, dass diese Reaktionsbedingungen einen negativen Einfluss auf die Helizität der Polymere und deren Kettenlänge haben. Insofern ist nicht zwingend davon auszugehen, dass unter anderen Bedingungen hergestellte, reine PPA-Gele ein ähnliches Verhalten zeigen.

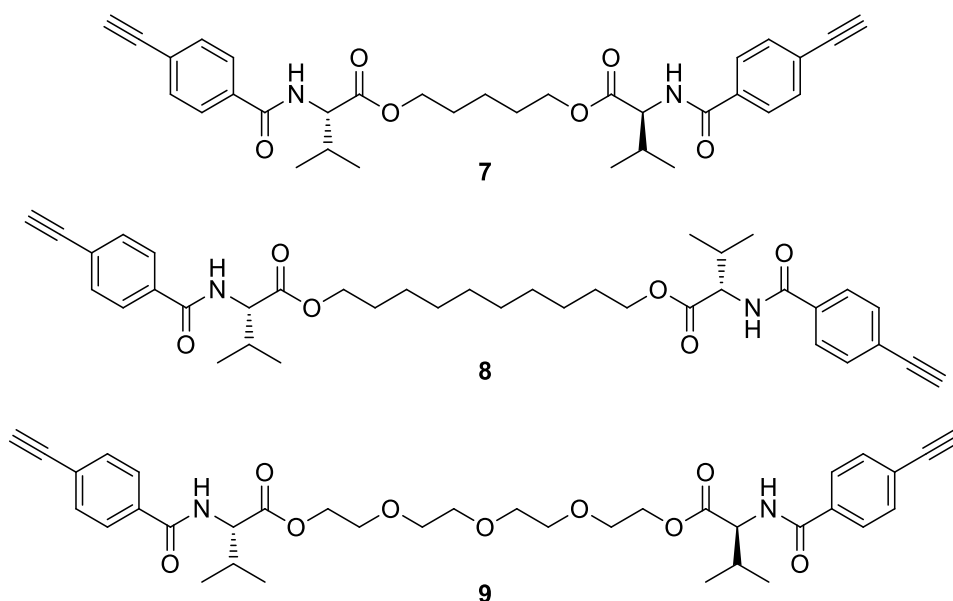
Um aus einer Polymerisation eines Phenylacetylen ein vernetztes Gel zu erhalten, müssen zunächst Monomere hergestellt werden, welche mindestens zwei Acetylen-Gruppen tragen. Diese können während des Kettenwachstums zwei verschiedene wachsende Ketten verbinden. Als monofunktionales Monomer, welches später den Hauptteil der Ketten bilden soll, wurde

zunächst das literaturbekannte *L-ValDecyl*-Monomer **5** (Schema 3) gewählt, welches bereits in LLC-Phasen gute enantiodifferenzierende Eigenschaften gezeigt hat.^[61]



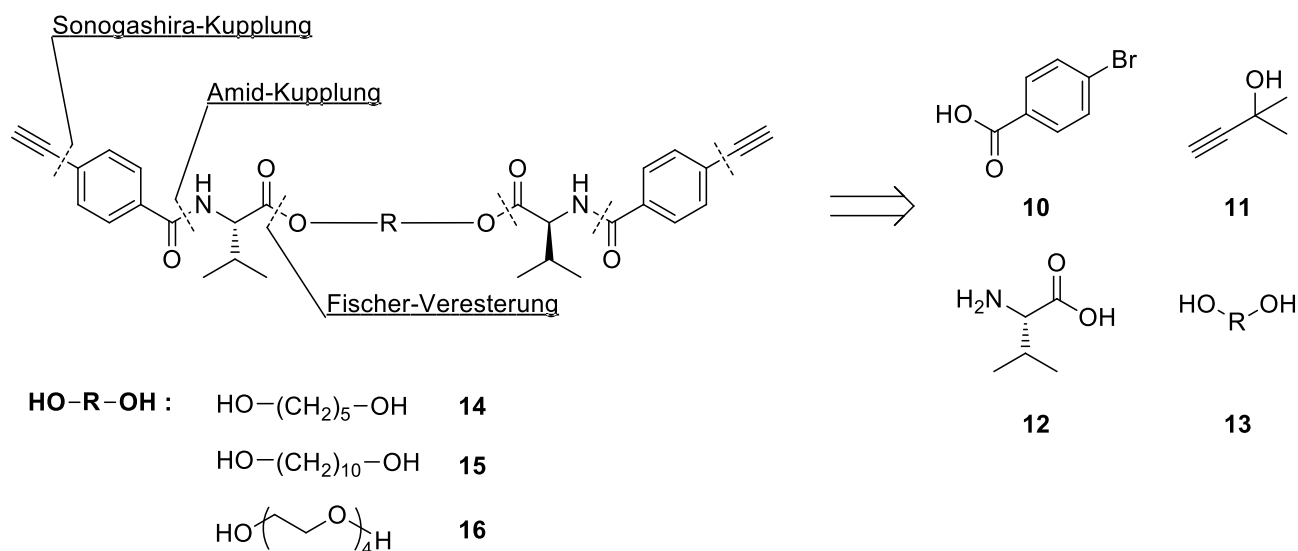
Schema 3: Struktur des L-ValDecyl Monomers.

Um die Stereoregularität der Polymere möglichst wenig zu beeinträchtigen, wurden die bifunktionalen Vernetzer in ihrer Struktur dem monofunktionalen Monomer angeglichen. Dies ermöglicht es außerdem eine sehr ähnliche Retrosynthese zu planen. Es wurden zunächst drei Strukturen geplant, in welchen die Acetylen-tragenden Valin-Amide durch unterschiedlich lange *spacer* getrennt wurden. Die Längen dieser Spacer bestimmen den Abstand der recht starren, helikalen Ketten an ihren Vernetzungspunkten und damit auch in Teilen die Eigenschaften des Netzwerks. Zudem ist möglicherweise die zweite Acetylen-Gruppe eines Vernetzers, nach Einbinden der ersten Gruppe in eine Kette, unterschiedlich gut zugänglich für eine zweite wachsende Polymerkette, da das aktive Ende einer Kette ein sterisch recht anspruchsvoller Metallkomplex ist. Dies könnte unterschiedliche Vernetzungsdynamiken bei der Polymerisation bedingen und damit wiederum die Netzwerkeigenschaften beeinflussen. In Schema 4 sind die Strukturen der drei verwendeten Vernetzer dargestellt.



Schema 4: Strukturen der drei Vernetzer.

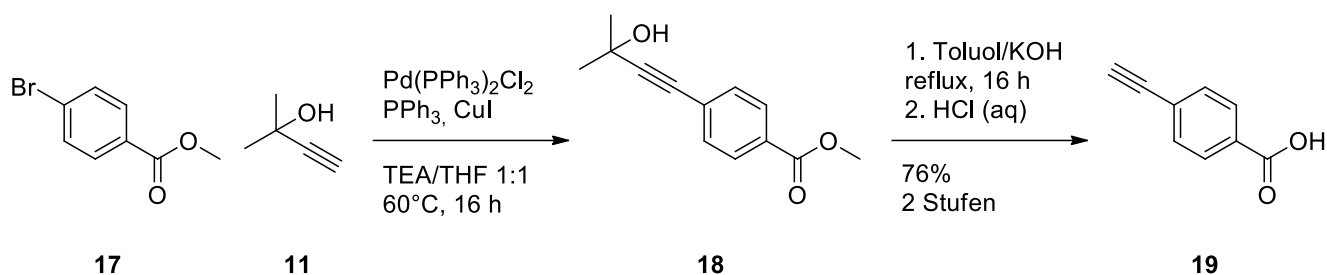
Die drei Vernetzer werden im Folgenden nach ihrem *spacer* benannt: C5 für **7**, C10 für **8** und TEG (Tetraethylenglykol) für **9**. Der retrosynthetische Ansatz ist für alle drei Vernetzer identisch und funktioniert analog zum Ansatz für L-ValDecyl **5**. Das zugehörige Retrosyntheschema ist in Schema 5 dargestellt.



Schema 5: Retrosyntheschema der Vernetzer.

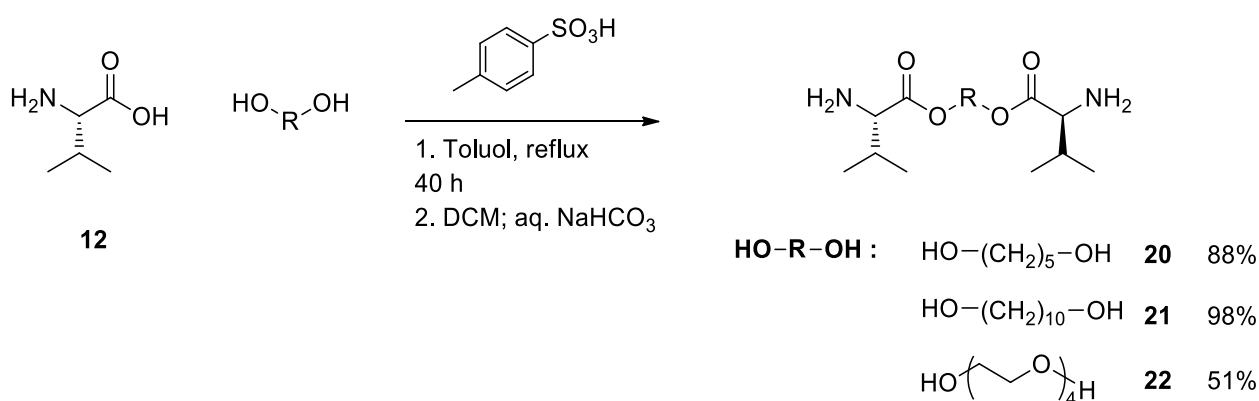
Da die Vernetzer symmetrisch sind, können die Synthesen beider Seiten simultan durchgeführt werden. Die Amidgruppen lassen sich auf eine aktivierte *p*-Ethynylbenzoesäure **19** zurückführen, welche wiederum durch eine SONOGASHIRA-Kupplung aus *p*-Brombenzoesäure **10**

und dem Acetylen **11** erhalten werden kann. Um den benötigten, bifunktionalen, symmetrischen Aminosäureester zu erhalten, kann eine FISCHER-Veresterung eines der bifunktionalen Alkohole **14-16** mit Valin **12** eingesetzt werden. Für das monofunktionale L-ValDecyl **5** wird analog ein monofunktionaler Alkohol (Decanol) eingesetzt.



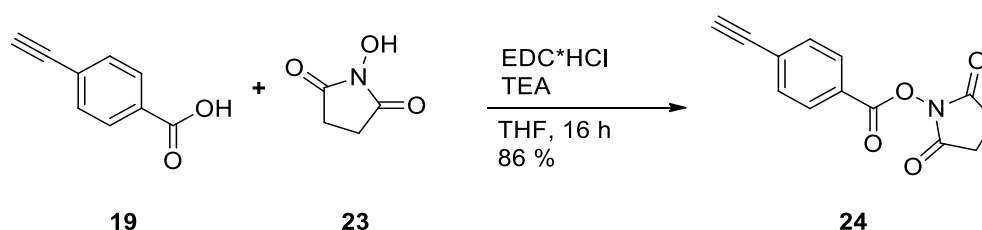
Schema 6: Herstellung der *p*-Ethynylbenzoesäure **19**.

Da die Acetylen-Gruppe sowohl säure- als auch hitzelabil ist, ist es sinnvoll die FISCHER-Veresterung durchzuführen bevor die Acetylene in das Molekül eingebracht werden. Daher wurden zuerst die Aminosäureester **20-22**, sowie die *p*-Ethynylbenzoesäure **19** hergestellt und erst im letzten Schritt miteinander verknüpft. Die *p*-Ethynylbenzoesäure wurde, angelehnt an eine Literaturvorschrift,^[137] hergestellt indem zunächst der *p*-Brombenzoesäure-methylester **17** synthetisiert wurde, welcher anschließend in einer Palladium-katalysierten SONOGASHIRA-Kupplung zum geschützten Acetylderivat **18** umgesetzt werden kann. Die Schutzgruppe und der Methylester wurden anschließend, durch Erhitzen des aufgereinigten Zwischenprodukts in einer Toluol/KOH-Suspension, abgespalten. Die Verbindung **19** konnte mit 76% Ausbeute erhalten werden.



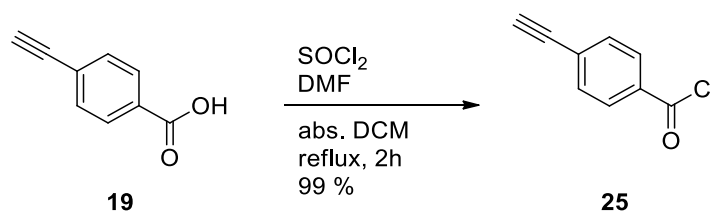
Schema 7: Synthese der bifunktionalen Aminosäureester.

Die FISCHER-Veresterung der Diole erfolgte mithilfe von *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol am Wasserabscheider. Die als Rohprodukt erhaltenen Ammoniumsalze wurden mit wässriger NaHCO₃-Lösung und DCM aufgearbeitet um die freien Amine zu erhalten. Dies gelang bei allen drei Verbindungen in sehr guter Reinheit, allerdings konnte bei der sehr polaren Verbindung **22** nur eine Ausbeute von 51 % erreicht werden, da vermutlich nicht das komplette Produkt aus der wässrigen Phase extrahiert werden konnte. Die aliphatischen Ester konnten mit einer Ausbeute von 88 % bzw. 98 % erhalten werden.



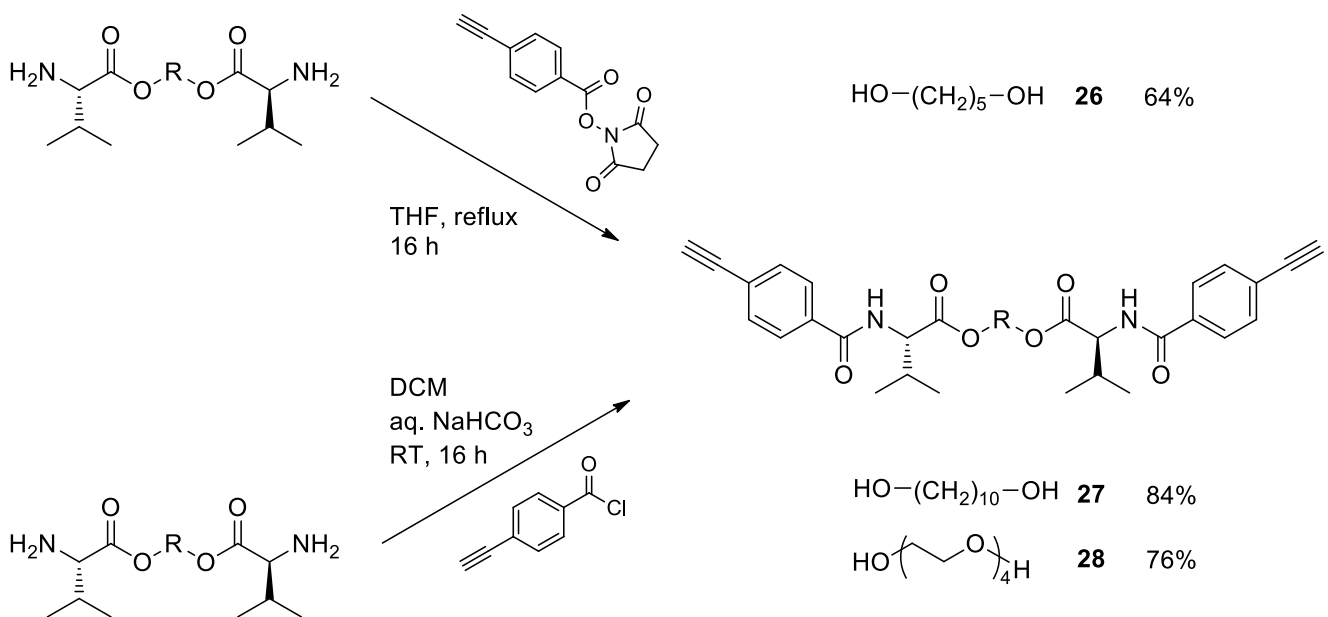
Schema 8: Synthese des NHS-Aktivesters **24**.

Für den letzten Schritt der Amidierung wurden Carbonsäurederivate mit erhöhter Reaktivität benötigt. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Verbindungen synthetisiert: Ein N-Hydroxysuccinimid Aktivester **24** und ein Säurechlorid **25**. Die Synthese des Aktivesters erfolgte analog zur Literatur,^[138] allerdings mit einem anderen Carbodiimid (EDC) und 86% Ausbeute. Die Synthese des Säurechlorids war mit 99% Ausbeute und guter Reinheit möglich, nachdem die Literaturvorschrift^[139] angepasst wurde und die Reaktion bei erhöhter Temperatur, aber reduzierter Zeit durchgeführt wurde.



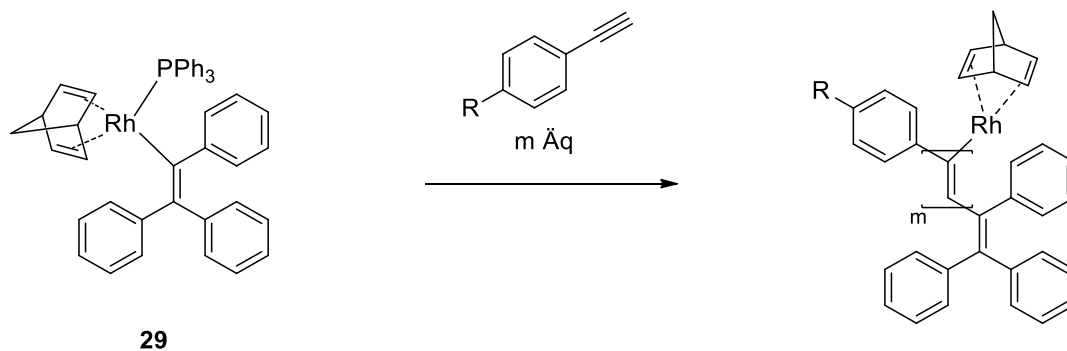
Schema 9: Synthese des Säurechlorids.

Der Aktivester weist eine weniger hohe Reaktivität als das Säurechlorid auf. Während unter Verwendung dieses Esters zwar die Synthese von **26** in guter Reinheit gelang, wurden nur 64 % Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung erreicht. Für die folgenden Synthesen wurde das Säurechlorid erfolgreich eingesetzt und **27** sowie **28** konnten in guter Reinheit mit 84 % Ausbeute bzw. 76 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 10: Finale Amidierung in der Vernetzersynthese. Die Varianten mit Aktivester und mit Säurechlorid sind vergleichend dargestellt.

Das monofunktionale L-ValDecyl-Monomer wurde anhand der Literaturvorschrift^[64] synthetisiert und konnte mit 63 % Ausbeute über alle Stufen hergestellt werden.



Schema 11: Der von MASUDA und MISUMI entwickelte Vinyl-Rhodium Katalysator **29**, rechts mit wachsender PPA-Kette dargestellt.

Für die Copolymerisation der Mono- und Bifunktionalen Monomere zu einem vernetzten Gel wurde ein Triphenylvinyl-Rhodium Katalysator ausgewählt. Der in Schema 11 gezeigte Komplex wurde ursprünglich von MASUDA und MISUMI für die Polymerisation von Phenylacetylenen entwickelt.^[140] KREITER konnte in seiner Dissertation zeigen, dass die, mit diesem Katalysator hergestellten Polymere reproduzierbare, chargenunabhängige Eigenschaften haben, was bei bisherigen Polymerisationsprotokollen auf Rh/Et₃N-Basis nicht der Fall war. Zudem zeigten sie eine bessere Löslichkeit in Chloroform und THF. Daher wurde

zur Präparation des Katalysators und zur anschließenden Polymerisation, die von Kreiter optimierte Vorschrift verwendet.^[64]

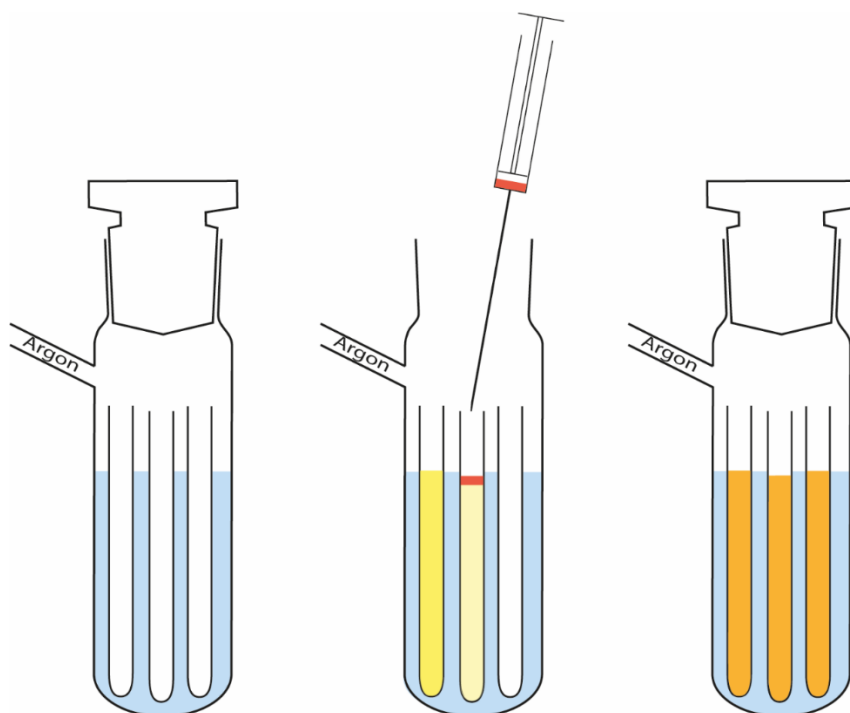


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Gel-Syntheseprozesses. **Links:** fertig vorbereitetes Reaktionsgefäß. **Mitte:** Prozess der Initiierung. Die Katalysator- und Monomerlösungen müssen aktiv durchmischt werden (linkes Röhrchen), da sie sonst nach der Zugabe in Schichten verbleiben (mittleres Röhrchen). **Rechts:** Fertig vergelte Lösungen mit dunklerer Farbe.

Die Polymerisation der Monomere wurde in abs. entg. THF durchgeführt. Um eine vollständige Polymerisation zu gewährleisten und damit reproduzierbare Gele herstellen zu können muss die Polymerisation in Sauerstoff-freier Umgebung stattfinden. Als Reaktionsgefäß zur Herstellung zylindrischer Gele wurden hydrophobisierte, einseitig abgeschmolzene Glasrohre mit 6 mm Innendurchmesser verwendet. Diese wurden in einem ausreichend hohen Schlenkgefäß platziert, um ein Arbeiten unter Schutzgas zu ermöglichen, und zusammen mit diesem Gefäß ausgeheizt. Der Zwischenraum zwischen Röhrchen und Gefäßwand wurde mit abs. entg. THF geflutet, um so eine Wärmeübertragung zwischen dem äußeren Heizbad und den Röhrchen zu ermöglichen. Während auch andere Bäder eine Wärmeübertragung ermöglichen, konnte mit entg. THF das Einschleusen von gelöstem Sauerstoff verhindert werden. Abbildung 24 zeigt den Aufbau der fertig präparierten Reaktionsumgebung.

Die Monomerlösungen wurden in separaten Gefäßen hergestellt und im Argon-Gegenstrom in die Röhrchen eingefüllt. Die Polymerisation wurde gestartet, indem ein definiertes Volumen der

Katalysatorlösung mit einer Spritze mit Kanüle zugegeben wurde. Anschließend wurden die Lösungen homogenisiert, indem sie mehrfach auf eine Spritze aufgezogen wurden, deren Volumen das des Reaktionsgemischs übersteigt, und durch Aufziehen von Argon durchmischt wurden. Dabei wurde darauf geachtet die Lösungen sofort nach Zugabe des Katalysators zügig und vollständig zu homogenisieren, da eine intensive Verdickung der Lösung bereits nach wenigen Minuten eintrat.

Neben der Wahl des Vernetzers und des Monomers stehen drei Parameter zur Verfügung mit denen die Zusammensetzung der Gele variiert werden kann:

- **Der Vernetzeranteil:** Der Anteil bifunktionaler Monomere beeinflusst den Vernetzungsgrad und damit auch die Quelleigenschaften. Er wird im Folgenden als Stoffmengenanteil x der gesamten Stoffmenge aller Monomere angegeben.
- **Die Monomerkonzentration:** Die Konzentration der Monomere in der Polymerisationslösung beeinflusst den Vernetzungsgrad ebenfalls, da nicht-kovalente Verschlaufungen der wachsenden Polymerketten bei der Polymerisation in steigender Konzentration immer häufiger vorkommen. Sie tragen ebenfalls zum Vernetzungsgrad bei. Zudem steigt bei zunehmender Verdünnung die Chance intramolekulare Vernetzungspunkte zu erhalten, welche nicht zur Netzbildung beitragen. Um einen Vergleich zwischen Monomeren verschiedener Molmassen zuzulassen, wird anstatt der Stoffmengenkonzentration der Massenanteil $w\%$ der Monomere an der Gesamtmasse der Lösung verwendet.
- **Das Monomer/Initiator-Verhältnis:** Bei der Herstellung nicht-vernetzter Polymere kontrolliert dieses Verhältnis die Kettenlänge. Dies greift bei einem Netzwerk zwar nicht, allerdings beeinflusst das Verhältnis die Vergelungsgeschwindigkeit und die Temperaturentwicklung. Während die Effekte weniger offensichtlich sind, muss der Parameter dennoch kontrolliert werden. Zudem steigt mit höherer „Kettenlänge“ der Vernetzungsgrad geringfügig.

In einer ersten *proof-of-concept* Reihe zur allgemeinen Erprobung des Konzepts wurden 6 Polymerstäbchen aus den C5 bzw. C10 Vernetzern und L-ValDecyl hergestellt. Die Zusammensetzungen können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Monomerlösungen für die erste Polymerisations-Reihe.

Nummer	Vernetzer	x (Vernetzer)	w% (Monomere)
1	C5	0.20	50
2	C5	0.10	50
3	C5	0.20	25
4	C10	0.20	50
5	C10	0.10	50
6	C10	0.20	25

In dieser ersten Synthese wurde noch kein Reservoir zur Aufnahme der Reaktionswärme verwendet. Bereits kurz nach der Initiierung war eine merkliche Erwärmung der Röhren durch die Glaswand des Schlenkgefäßes zu spüren. Daher wurden alle folgenden Polymerisationen mit abs. THF im Zwischenraum und mit einem auf 30°C temperierten Ölbad durchgeführt. Darüberhinaus war zu beobachten, dass sich die Lösungen innerhalb weniger Minuten verfestigten und sich dabei intensiv Rot färbten. Diese Farbe ist bei Polyacetylenen mit cis-cisoidalen Helices assoziiert, wie TABATA et al. zeigen konnte.^[141] In isotroper Lösung generiert eine Polymerisation mit dem verwendeten Katalysator in THF cis-transoidale, gelbe PPAs. Die rote Farbe der entstehenden Gele ist damit ein erstes Indiz für eine Stauchung der Helices und damit ggf. ein Hinweis auf mechanischen Stress im Gel.

Da die Gele sich bereits während des Polymerisationsprozesses zusammenzogen und teilweise von der Röhrenwand lösten wurde davon abgesehen wie KRUPP und WOLF die Glasröhren zur Isolation der Gele zu zerstören. Stattdessen wurden die Röhren nach 16 h aus dem Schlenkgefäß entnommen und lichtgeschützt für 7 Tage bei RT an einem gut belüfteten Ort gelagert. Während dieser Zeit verdunstete das zur Polymerisation verwendete THF vollständig und die Stäbchen zogen sich soweit zusammen, dass sie problemlos aus den Röhren entfernt werden konnten. Die festen, glasartigen Gele wiesen alle eine perfekt zylindrische Form auf. Nach dem Entfernen von Gel-Resten, waschen mit DCM und trocknen bei 60 °C konnten diese Röhren erneut für Gel-Synthesen verwendet werden, ohne merkliche Verminderung der Hydrophobisierung.

Stick 1 und Stick 4 wiesen bereits nach der Trocknungsphase deutliche Risse auf. Da dies die Sticks mit der Kombination aus hohem Vernetzeranteil und hoher Monomerkonzentration betraf, liegt der Schluss nahe, dass diese Parameterkombination zu einer hohen Sprödheit der Gele und damit ggf. zu einer höheren mechanischen Belastung während des Trocknungsprozesses führt. Alle Sticks, bei denen einer der beiden Parameter niedriger gewählt wurde, konnten ohne Risse erhalten werden. Die Sticks aus Lösungen mit hoher Konzentration, also Sticks 1-2 sowie 4-5, wiesen nach dem Trocknen einen Durchmesser von ~ 4.2 mm auf, Sticks 3 und 6 einen von ~ 3.5 mm. Da ihr Durchmesser damit knapp unter dem Innendurchmesser eines Standard-NMR-Röhrchens von 4 mm liegt scheint diese Monomerkonzentration ideal zu sein um passende Sticks zu generieren.

Um die Quelleigenschaften von Stick 3 und Stick 6 zu untersuchen wurden sie auf eine Länge von ca. 3 cm gekürzt und in einem NMR-Röhrchen mit 0.7 ml CDCl_3 versetzt. Die mit einem Gummistopfen verschlossenen Röhrchen wurden bei RT an einem lichtgeschützten Ort aufbewahrt, und der Fortgang des Quellprozesses periodisch durch ^2H -Image-Experimente untersucht.



Abbildung 24: Fertig gequollener Stick 6 in CDCl_3 mit abgeplatzter oberer Lage. **Rechts:** zugehöriges ^2H -Image.

Der Quellprozess wurde als vollständig angesehen, sobald die Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals über den gesamten Probenbereich homogen war. Dieser Punkt war, bei den hier betrachteten Sticks, nach 21 Tagen erreicht. Während diesem, recht langen Quellprozess lösten sich nach und nach immer mehr Stücke des Gels von seiner Oberfläche, bis der obere Rand des Sticks schließlich den oberen Rand des Messfensters unterschritt, wie an dem in Abbildung 25 gezeigten ^2H -Image zu sehen ist. Das starke Signal im oberen Bereich stammt dabei vom isotropen Lösemittel, das aufgespaltene Signal im unteren Bereich vom gequollenen Gel.

Während des Quellprozesses diffundiert kontinuierlich Lösemittel aus der überstehenden Lösung in die oberen Schichten des Gels und von dort aus weiter in die tieferen Schichten. Dies führt notwendigerweise zu einem stärkeren Aufquellen der oberen Schichten im Vergleich zu den unteren Schichten, insbesondere bei einer geringen Mobilität des Lösemittels im Polymernetzwerk. Der dadurch entstehende mechanische Stress im Gel kann, wie hier zu sehen ist, zu Rissen führen. Die Gele erreichten Quadrupolaufspaltungen von 79 Hz für Stick 3 und 65 Hz für Stick 6. Das Ausmaß des Abplatzens war dabei bei Stick 3 höher als bei Stick 6.

4.1.2 Untersuchung der Parametereinflüsse auf die Geleigenschaften

Während diese ersten Ergebnisse insofern vielversprechend waren, dass prinzipiell quellfähige, vernetzte PPA-Sticks erhalten werden konnten, die bis zu einer durchgehend homogenen Quadrupolaufspaltung quollen, so waren sie, aufgrund ihrer mangelnden Stabilität, dennoch für die weitere Verwendung nicht vollständig geeignet. Dies kann entweder auf eine zu geringe mechanische Stabilität aufgrund eines zu niedrigen Vernetzungsgrades, oder auf eine zu geringe Elastizität aufgrund eines zu hohen Vernetzungsgrades zurückgeführt werden. Da die Sticks mit mutmaßlich höheren Vernetzungsgraden der ersten Syntheserieihe zu hohe Durchmesser für Quellexperimente hatten, wurde eine weitere Syntheserieihe geplant um diese Fragestellung zu klären. Um auch Sticks mit einem Durchmesser <4 mm aus höher konzentrierten Lösungen erhalten zu können, wurden für diese Ansätze hydrophobisierte Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 5 mm eingesetzt. Tabelle 2 zeigt die Parameter der Lösungen für die zweite Syntheserieihe.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Monomerlösungen für die zweite Polymerisations-Reihe.

Nummer	Vernetzer	x (Vernetzer)	w% (Monomere)
7	C5	0.20	50
8	C5	0.20	50
9	C10	0.10	43
10	C10	0.10	43
11	TEG	0.20	50
12	TEG	0.20	50
13	C5	0.20	25
14	C5	0.20	25
15	C10	0.10	21.5
16	C10	0.10	21.5

Die Synthese dieser zweiten Charge erfolgte analog zur Ersten. Dabei konnten alle Sticks nach der Trocknung ohne Risse erhalten werden. Die Konzentration der Monomerlösungen von Stick 9 und Stick 10 musste aufgrund von Löslichkeitsproblemen reduziert werden. Um für Sticks 15 und 16 weiter die Hälfte der Konzentration von Stick 9 und Stick 10 zu erhalten wurden diese Lösungen ebenfalls verdünnt. Die Ansätze mit höheren Konzentrationen, aus 5 mm Röhrchen, ergaben dabei Gele mit Durchmessern zwischen 3.6 mm und 3.8 mm und waren daher ebenfalls für Quellexperimente geeignet. Alle Gele wurden in CDCl_3 zum Quellen angesetzt und periodisch mittels ^2H -Image-Experimenten kontrolliert. Dabei wurden die Stickpaare identischer Zusammensetzung bereits mit den beiden Enantiomeren von IPC beladen, um erste Alignment-Experimente an Analyten durchführen zu können.

Die Ergebnisse der Quell-Experimente der zweiten Syntheseriehe eröffneten neue Einblicke in die grundlegenden Zusammenhänge der verschiedenen Parameter und der Eigenschaften der Gele. Am deutlichsten war dabei der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Monomerlösungen und den, in den quellenden Gelen wirkenden Kräften. Dabei scheint eine höhere Monomerkonzentration in der Syntheselösung, wie bei Stick 7 bis Stick 12, höhere mechanische Kräfte beim Quellen zu erzeugen als bei Gelen aus niedriger konzentrierten Lösungen, wie Stick 13 bis Stick 16. Dies kann durch mehrere verschiedene Beobachtungen belegt werden.

Die erste solcher Beobachtungen ist jene, dass der Quellvorgang der Sticks 7-12 fast immer das mechanische Versagen entweder der Gele selbst oder der verwendeten NMR-Röhrchen zur Folge hatte. Während Stick 11 und Stick 12 beide beim Quellvorgang rissen, sprengten Sticks 7, 8 und 10 beim Quellen die Röhrchen in die sie eingebracht wurden. Während in einem zweiten Ansatz Stick 10 erfolgreich gequollen werden konnte wiederholte sich das Sprengen der Röhrchen bei den Sticks 7 und 8. Der Quellvorgang der Sticks 13-16 verlief dagegen unauffällig und konnte nach 21 Tagen Quellzeit als vollständig bestätigt werden, da die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels über die komplette Länge der Gele homogen war. Dieser

Zustand konnte bei den verbleibenden Sticks **9** und **10** auch nach 6 Wochen Quellzeit nicht erreicht werden.

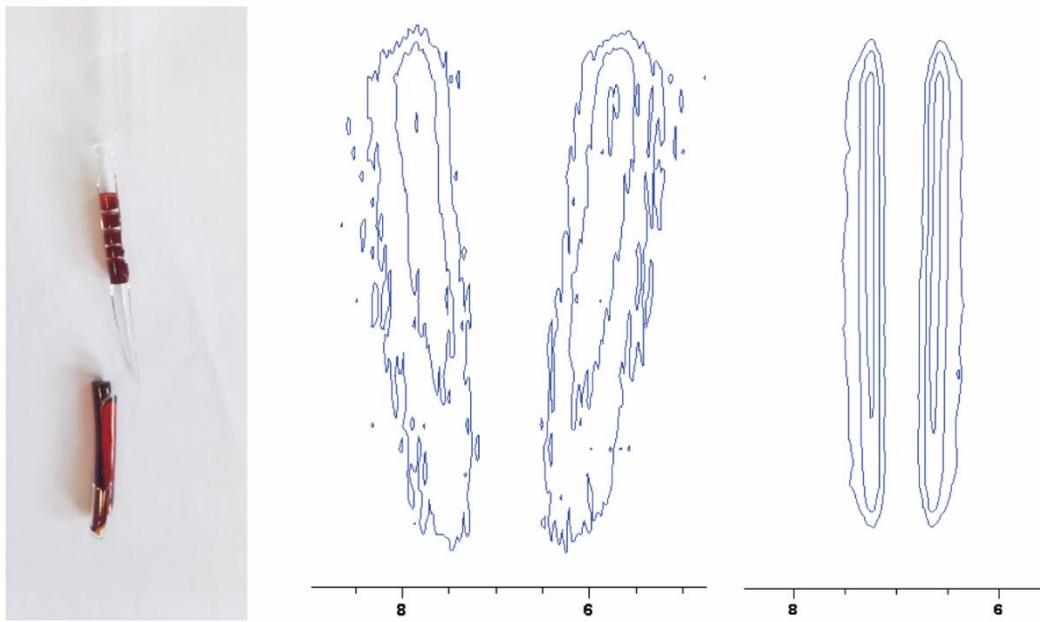


Abbildung 25: Erste Ergebnisse der zweiten Syntheseriehe nach 21 Tagen Quellzeit. **Links:** Stick 8 in geplatzttem Röhrchen. **Mitte:** ^2H -Image von Stick **10** (Aufspaltung: ca. 166 Hz oben; ca. 106 Hz unten). **Rechts:** ^2H -Image von Stick **16** (Aufspaltung ca. 48 Hz).

In Abbildung 26 sind mehrere Einflüsse der höheren bzw. niedrigeren Monomerkonzentration zu beobachten. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass sich die Sticks **10** und **16**, deren Spektren hier dargestellt sind, ausschließlich in diesem Parameter unterscheiden, da selbst der finale Durchmesser der trockenen Gele sehr ähnlich war. Die Sticks aus höher konzentrierten Lösungen benötigen deutlich längere Quellzeiten bzw. erreichen den Punkt homogener Quellung im betrachteten Zeitraum gar nicht. Darüberhinaus ist leicht zu sehen, dass das Deuterium-Signal des Lösemittels in Stick **10** stark verbreitert ist, in höherem Maße als in Stick **16**. Beides sind Indizien für eine deutlich eingeschränkte translationale Freiheit der Lösemittelmoleküle und damit einer reduzierten Mobilität entlang der Länge des Gels. Dies deutet wiederum auf ein dichter verknüpftes Netzwerk hin.

Diese Ergebnisse lassen zudem Schlüsse darüber zu, in welcher Weise der Vernetzungsgrad eines Gels und dessen Verstreckung mit der erhaltenen Anisotropie des Gels, gemessen an der Quadrupolkopplung, im Zusammenhang steht. Es ist aus vielerlei Beispielen literaturbekannt, dass eine Erhöhung des Vernetzungsgrades, bei ansonsten gleichen Bedingungen, zu einer Erhöhung der Quadrupolkopplung beim Quellen führt.^[82, 91-93, 142] Dies ist sowohl bei der Vernetzung durch Polymerisation bifunktionaler Monomere der Fall, als auch bei einer direkteren Form der Vernetzung wie der Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen. Es ist aus den Experimenten mit Streckapparaten bekannt, dass eine höhere Verstreckung des gleichen Gels zu höheren Quadrupolaufspaltungen führt.^[96, 108-109] In den hier durchgeführten Experimenten war zu beobachten, dass die Sticks aus höheren Monomerkonzentrationen deutlich höhere Quadrupolkopplungen aufwiesen, wenngleich sich ihre Länge beim Quellvorgang deutlich weniger stark änderte. Stick 9 und Stick 10 erreichten nur ca. 125 % ihrer ursprünglichen Länge, während Stick 15 und Stick 16 ca. 145 % ihrer Länge aufwiesen. Dies deckt sich mit den Erwartungen. Es ist bekannt, dass die Menge an aufgenommenem Lösemittel im Gleichgewichtszustand direkt proportional zum Vernetzungsgrad eines Polymers ist.^[143] Es ist davon auszugehen, dass dieser Zusammenhang auch im Fall einer mechanisch eingeschränkten Quellung, wie im NMR-Röhrchen, bestehen bleibt, wenn diese Einschränkung unter den verglichenen Proben näherungsweise identisch ist.

Unter Berücksichtigung aller dieser Beobachtungen und Erkenntnisse ist anzunehmen, dass eine Erhöhung der Konzentration der Monomerlösung bei der Polymerisation zu einer Erhöhung des effektiven Vernetzungsgrades führt. Dies wiederum erhöht die finale Quadrupolaufspaltung des gequollenen Gels und augenscheinlich auch die mechanischen Kräfte, die beim räumlich eingeschränkten Quellen auftreten. Die Annahme, dass in einem höher vernetzten Gel die Orientierung der Polymerketten stärker ausgeprägt ist, wäre allerdings ein Trugschluss.

Der limitierende Faktor für die Lösemittelaufnahme eines vernetzten Polymers ist der Punkt, an dem, vereinfacht gesagt, die „Rückstellkraft“ des aufgedehnten Polymernetzwerks gleich groß ist wie die „Quellkraft“, welche überhaupt erst zum Eindiffundieren des Lösemittels führt. Diese „Kraft“ ist abhängig von der Affinität von Polymer und Lösungsmittel und von der zu gewinnenden Entropie durch eine höhere Beweglichkeit der Ketten, aber auch von der mittleren Länge eines Kettensegments zwischen zwei Vernetzungspunkten.^[143-144] Da die hier betrachteten Gele aus chemisch nahezu identischen Polymeren bestehen und sich vor allem in ihrem Vernetzungsgrad unterscheiden ist anzunehmen, dass im Gleichgewicht auch die auf das

gesamte Netzwerk wirkende „Quellkraft“, die das Netzwerk aufdehnt nahezu identisch ist. Die höhere „Rückstellkraft“ bei geringerer Dehnung resultiert daraus, dass die Ketten im Netzwerk weniger Freiheitsgrade haben um der Dehnung auszuweichen. Während dies sicherlich die Chance erhöht, dass einzelne Kettensegmente eine höhere Belastung erfahren, dürfte es aber nicht im Mittel zu einem höheren mechanischen Stress aller Ketten führen. Daher sollte auch die mittlere Anisotropie der Ketten nicht abhängig vom Vernetzungsgrad sein.

Der naheliegende Trugschluss ist der, die Anisotropie des Lösemittels, welche im ^2H -Experiment gemessen wird, mit der Anisotropie der Ketten zu verwechseln. Wie in den Abschnitten 2.2.2 und 2.3 bereits diskutiert wurde ist der gemessene Wert der Quadrupolkopplung der Wert, der sich aus der Mittelung aller auftretenden Zustände ergibt. Betrachtet man nun zwei Polymernetzwerke mit gleichermaßen anisotrop orientierten Ketten, aber unterschiedlich großen Poren, so ist der Anteil des Lösemittels welcher sich in unmittelbarer Nähe einer Kette befindet in dem feinporigen Netzwerk deutlich höher als in dem Großporigen. Daher liegt auch ein größerer Anteil des Lösemittels in orientierter Form vor und die gemessene Quadrupolkopplung steigt.

Der Grund dafür, dass die höher vernetzten Gele ihre Röhrchen sprengen, ist wahrscheinlich in dem geringeren Aufquellen entlang der Röhrchenachse zu suchen. Während die Gesamtkraft, welche durch die quellenden Gele auf die Röhrchenwände ausgeübt wird, vermutlich bei Stick 10 und Stick 16 gleich ist, so konzentriert sich diese Kraft bei Stick 10 auf ein deutlich kleineres Areal, da das Netzwerk kaum entlang der Röhrchenachse ausweichen kann. Die Gründe dafür, warum die höher vernetzten Gele eher zu Rissen neigen sind vielschichtig, da mechanisches Versagen von Polymerwerkstücken oft mehr mit lokalen Inhomogenitäten oder Fehlstellen zu tun hat als mit globalen Eigenschaften des gesamten Polymers. So könnten geringfügige Unterschiede in den Netzwerkeigenschaften schon während des Polymerisationsprozesses entstehen, z.B. durch unzureichende Durchmischung oder durch die Interaktion der obersten Schichten mit der Gasphase. In Kombination damit, dass höher vernetzte Gele spröder sind und sich Risse leichter fortsetzen,^[145] und dem stärkeren Quellungsgradienten durch die verminderte Mobilität des Lösemittels erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von makroskopischem Materialversagen beim Quellen.

An den paarweise identischen Sticks, die mit den beiden Enantiomeren von IPC beladen waren, wurden CLIP-HSQC-Experimente zur Extraktion der $^1\text{H}^{13}\text{C}$ - ^1J -RDCs durchgeführt.

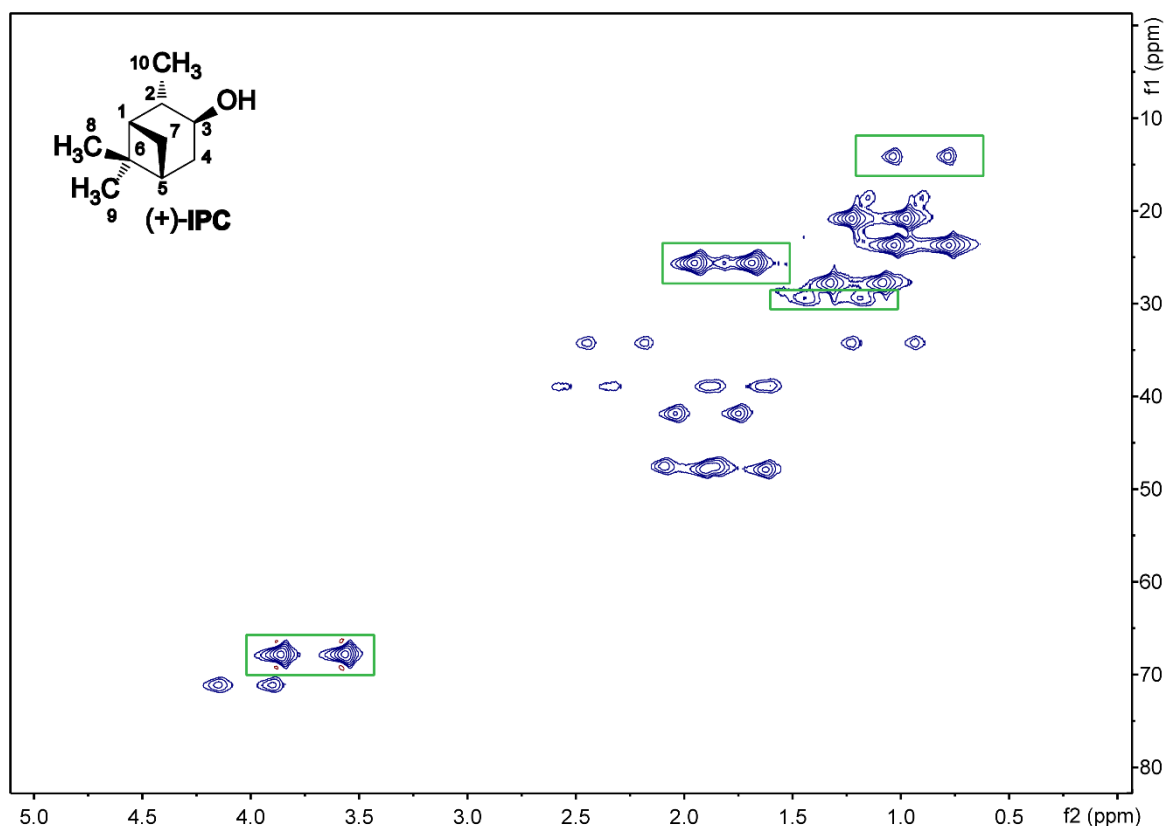


Abbildung 26: Ausschnitt aus dem $^1\text{H}^{13}\text{C}$ CLIP-HSQC-Spektrum von 36.5 mg (+)-IPC in 345 mg Stick **15** in CDCl_3 , mit der Struktur des Analyten. Signale, die nicht zum Analyten gehören, sind farblich markiert.

Von allen hergestellten Sticks war es nur beim Stick **15/16** Paar möglich aus beiden Sticks alle RDCs des Analyten zu extrahieren. Das, für Stick **15**, dafür herangezogene Spektrum ist in Abbildung 27 dargestellt. Bei den Sticks **7-12** waren zwar Ansätze der Signale erkennbar, diese waren aber bis zur Unkenntlichkeit verbreitert. Dies bestätigt die bereits getroffene Annahme, dass die Translation der Moleküle im Gel stark eingeschränkt ist. Diese Verbreiterung war bei den Sticks **13** und **14** weniger stark ausgeprägt, trotzdem aber so stark, dass kein stabiler *lock* auf das Lösemittelsignal möglich war, und durch *drift* bei der Messung kein Spektrum für Stick **13** erhalten werden konnte.

Die Signalqualität der Analytensignale in den Sticks **15** und **16** ist zufriedenstellend und alle RDCs konnten ohne größere Unsicherheiten extrahiert werden. Ihre Werte sind in Abbildung 28 tabellarisch und graphisch dargestellt. Die erhaltenen Werte wurden eingesetzt, um durch

SVD, mithilfe der Software *Conarch*⁺, die Alignment-Tensoren der Analyten zu ermitteln und ihren GCB-Wert zu berechnen.

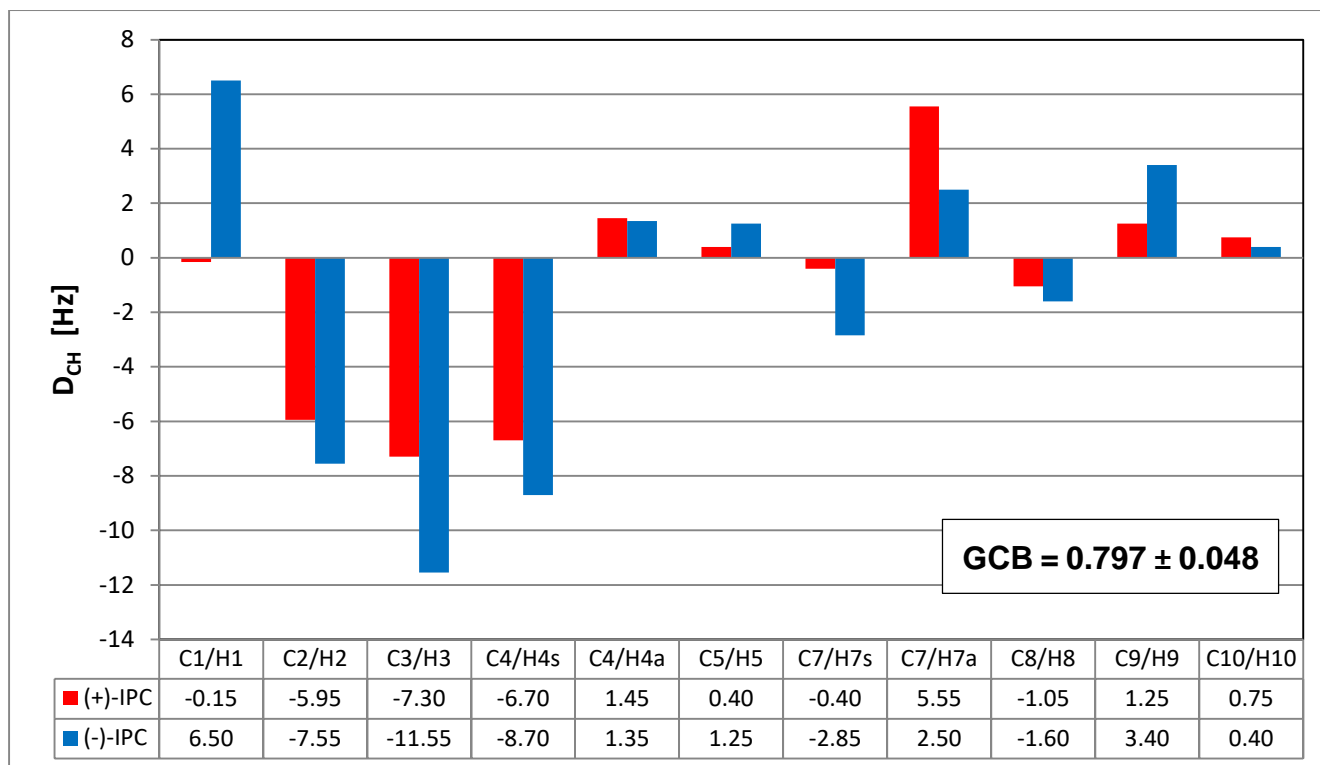


Abbildung 27: Die aus Stick 15 und 16 erhaltenen RDCs, im Enantiomeren-Vergleich dargestellt.

Die SVD-Analyse der experimentellen RDCs ergab eine sehr gute Korrelation der Daten mit dem vorgeschlagenen Strukturmodell. Es wurden Q-Faktoren von ≤ 0.10 und R^2 -Werte von ≥ 0.99 für die $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots beider Enantiomere erhalten. Der $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plot für Stick 16 ist in Abbildung 29 dargestellt. Der für dieses Stickpaar erhaltene GCB-Wert beträgt 0.797 ± 0.048 . Damit ist eine signifikante Enantiodifferenzierung des Analyten gegeben. Während die Zusammensetzung der Gele offensichtlich noch der Optimierung bedurfte, um die spektroskopischen Eigenschaften sowie die Quelleigenschaften zu optimieren, war damit bereits die grundlegende Eignung der Synthesemethode erwiesen. Der erreichte GCB-Wert ist deutlich höher als der Wert von 0.036, welcher von MEYER in der LLC-Phase desselben Polymers erreicht wurde.^[61] Er ist allerdings in dem Bereich, in dem sich die von WOLF, mit seinen Gelen erreichten GCB-Werte bewegen.^[104] Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Interaktion dieses Analyten in einem Polymergel grundlegend anders funktioniert als in einer LLC-Phase, selbst wenn dasselbe Polymer verwendet wird. Auf Basis dieser Ergebnisse allein kann jedoch keine definitive Aussage getroffen werden.

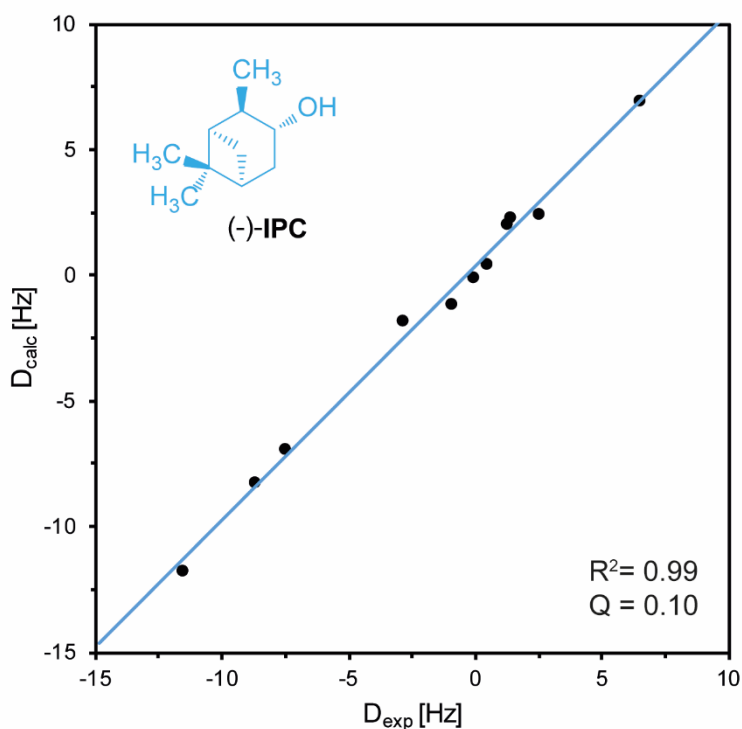


Abbildung 28: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plot der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (-)-IPC in Stick 16.

In einer nachfolgenden Synthese wurden mit dem C5-Vernetzer ebenfalls Gele mit einem Vernetzeranteil von 10 mol% und einer Monomerkonzentration von 25 w% hergestellt, um mit den Sticks 15 und 16 vergleichbar zu sein. Diese Sticks 17 und 18 zeigten eine geringfügig höhere Quadrupolaufspaltung und eine augenscheinlich vergleichbare Sprödheit. Auch dieses Stickpaar wurde, in CDCl_3 , mit den Enantiomeren von IPC beladen und bis zur Homogenität im NMR-

Röhrchen gequollen. Es konnte eine finale Quadrupolaufspaltung von 62 Hz erreicht werden, die extrahierten RDCs sind in Abbildung 30 dargestellt.

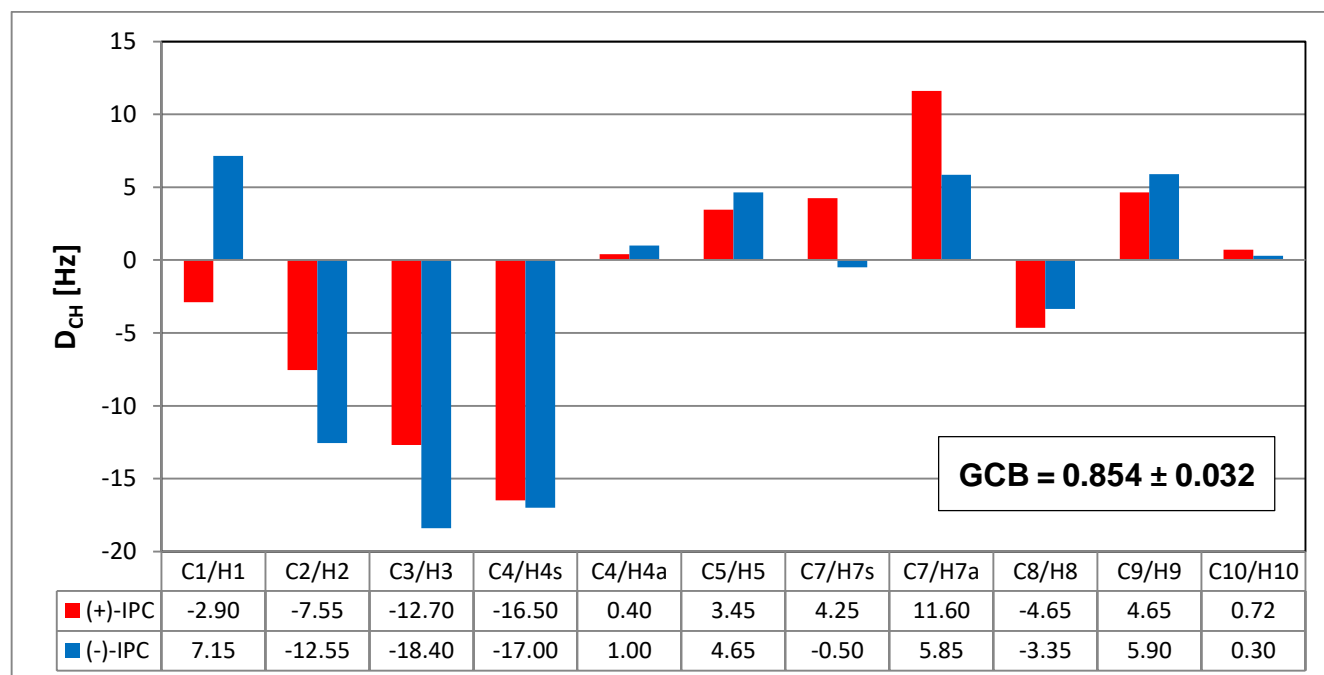


Abbildung 29: RDCs der beiden Enantiomere von IPC in Stick 17 und Stick 18 in CDCl_3 , bei einer Quadrupolkopplung von 62 Hz.

Die Werte der RDCs aus diesem Stickpaar sind im Durchschnitt um ca. 50% gegenüber denen aus Stick 15 und Stick 16 erhöht, bei einer Erhöhung der Quadrupolaufspaltung um lediglich 29 %. Es sei dabei erwähnt, dass sich der Durchmesser der getrockneten Gele dabei um weniger als 0.1 mm unterschied, und dieser Effekt somit hauptsächlich auf die Netzwerkeigenschaften zurückzuführen ist. Dies verdeutlicht einmal mehr, dass die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels keine direkten Rückschlüsse auf die Orientierungsstärke des Analyten zulässt. Die SVD-Analyse dieses Datensatzes ergab vergleichbar gute Korrelationen wie die des vorherigen Datensatzes. Es wurde ein GCB-Wert der Tensoren von 0.854 ± 0.032 erhalten. Auch diese Gele eignen sich damit zur Enantiodifferenzierung, auch wenn sie hier geringfügig schwächer ausfällt.

Auch mit dem TEG-Vernetzer wurden Gele dieser Konzentration hergestellt. Auffällig war bei ihnen eine leichte Trübung und eine klebrige Oberfläche, welche bei anderen Sticks nicht beobachtet werden konnte. Diese Sticks wurden ebenfalls mit den IPC-Enantiomeren zusammen in CDCl_3 gequollen, allerdings konnte bei dem mit (-)-IPC beladenem Stick, wie auch zuvor schon einmal, kein stabiler *lock* eingestellt werden und eine Messung von CLIP-HSQC-Spektren schlug trotz der moderaten Quadrupolaufspaltung von 54 Hz fehl. Die aus den Spektren jedes anderen Sticks extrahierbaren RDCs von (+)-IPC weisen eine ähnliche Größenordnung auf wie die RDCs aus Stick 15 und Stick 16 und zeigen ebenfalls eine vergleichbare Korrelation in der SVD-Analyse.

Eine deutliche Auffälligkeit in den CLIP-Spektren sind die Fremdsignale, welche nicht vom Analyten stammen. Diese sind in Abbildung 27 dargestellt und farblich markiert. Zusätzlich treten im Aromaten-Bereich einige weitere, schwächere Signale auf, welche hier nicht dargestellt sind. Diese Signale sind auffällig stark, mit Volumina in einer Größenordnung vom 3-5-fachen der meisten Analytensignale. Bei Stick 17 erhöht sich dieses Verhältnis sogar auf das 12-15-fache. Im konkreten Fall beeinträchtigen die Signale die Auswertung nicht, aber für den Fall einer Überlappung mit den Signalen eines anderen Analyten, oder einer geringeren Analytenkonzentration, besteht die Gefahr des Datenverlustes.

Während in einer Probe mit einer so hohen Polymerkonzentration mit irgendeiner Art von Restsignal zu rechnen ist, scheint es unwahrscheinlich, dass die hier gezeigten Fremdsignale tatsächlich vom Polymer stammen. Ihnen fehlt die charakteristische, stark verbreiterte Signalform, welche bei Polymersignalen aufgrund der geringeren Beweglichkeit der

Kettensegmente auftritt. Vielmehr ist anzunehmen, dass diese Signale von Monomerresten oder im Netzwerk gefangenen, nicht-vernetzten Poly- und Oligomeren stammen.

Um diesem Problem zu begegnen wurden in allen weiteren Synthesen die Sticks nach ihrer Trocknung „gewaschen“, indem sie zweimal 24 h isotrop in ca. 100 ml DCM gequollen wurden, anschließend 24 h in 100 ml THF gequollen wurden und schließlich wieder in hydrophobisierten Glasröhrchen getrocknet wurden. Dabei verloren die Sticks ca. 4-7% ihrer ursprünglichen Masse. Die Trocknung in Glasröhrchen ist deshalb notwendig, weil ein zu schnelles Trocknen der Gele an der Luft zu Spannungen zwischen den inneren und äußeren Schichten führte und Rissbildung verursachte. Ein Trocknen in Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 1 cm, welcher nur wenige mm größer als der Außendurchmesser der isotrop gequollenen Gele ist, führt zu einer Diffusionskontrolle der Trocknung statt einer Konvektionskontrolle und verhindert die Rissbildung. Die zum isotropen Quellen verwendeten Lösemittel wiesen z.T. intensive Gelbfärbungen auf, was für eine PPA-Polymerlösung spricht. Dies konnte durch ein ^1H -NMR-Spektrum eines vom Lösemittel befreiten „Extraktes“ weiter bestätigt werden. Dort fanden sich die beobachteten Fremdsignale wieder, welche im Bereich der chemischen Verschiebungen der Monomersignale sind. Allerdings ist im Spektrum des „Extrakts“ kein Acetylen-Signal zu finden, dafür aber ein neues Signal bei ca. 5.3 ppm, was für Oligomere als Verursacher spricht.

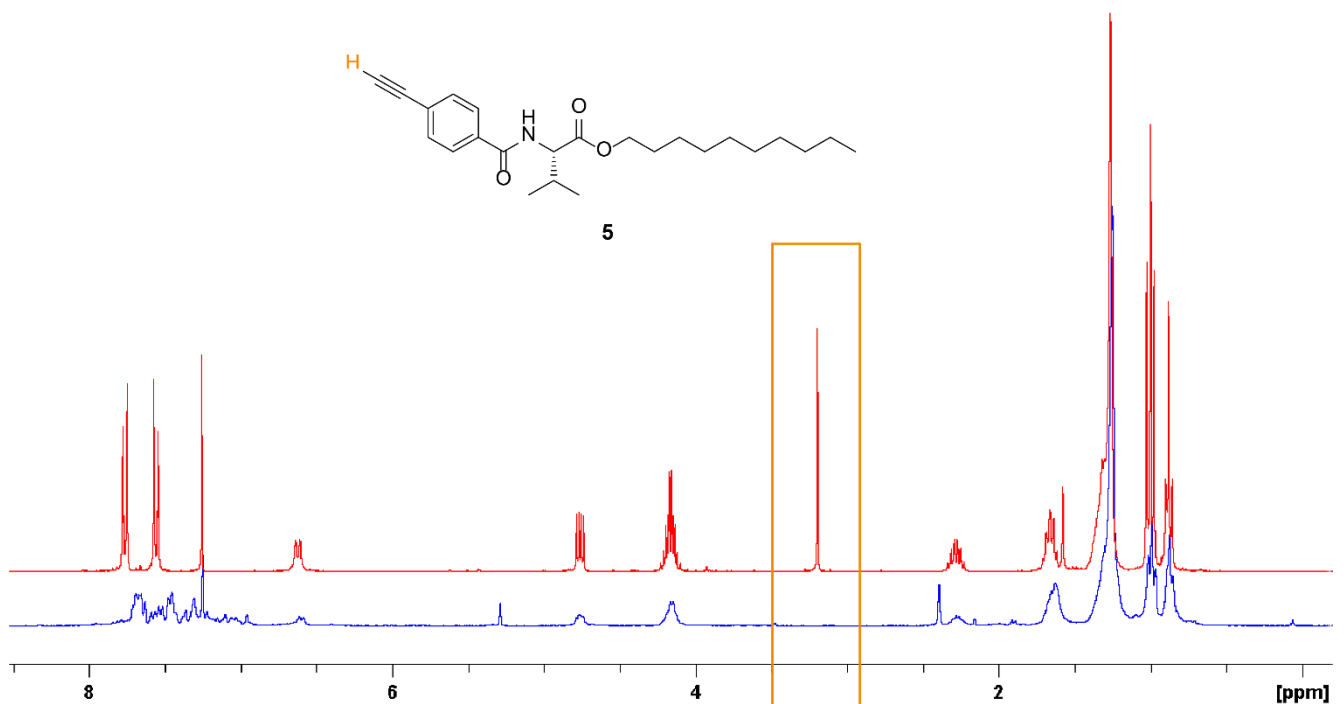


Abbildung 30: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des L-ValDecyl Monomers **5** (rot) und des Rückstandes des DCM-Extrakts eines PPA-Gels (blau), zusammen mit der Struktur des Monomers. Das Acetylen-Signal bei 3.2 ppm fehlt im unteren Spektrum. Zusammen mit den verbreiterten Signalen lässt dies auf Oligomere im Rückstand schließen.

Während das isotrope Quellen der Gele die Intensität der Fremdsignale deutlich reduzierte waren sie, auch in den so behandelten Gelen, noch vorhanden und, je nach Zusammensetzung der Gele, noch von vergleichbarer oder höherer Intensität als die Analytensignale. Dies ist damit ein Ausschlusskriterium für die meisten potentiellen Anwender, da Substanzen unbekannter Konfiguration oder Konformation üblicherweise nur im sub-Milligramm-Maßstab verfügbar sind und nicht in den hier verwendeten Konzentrationen eingesetzt werden können. Ein Verbleiben eines großen Teils der Oligomere und nicht-vernetzten Polymere im Gel, selbst nach mehrtägigem Quellen, ist nachvollziehbar, da die Affinität der Verunreinigungen zum Netzwerk aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit extrem hoch ist. Darüberhinaus ist, je nach Netzwerkdichte, die Translation von kleinen Molekülen bereits z.T. eingeschränkt. Die Diffusion kurzkettiger Polymere aus dem Netzwerk heraus ist damit extrem verlangsamt.

Längere isotrope Quellzeiten könnten dieses Problem sicherlich lindern, allerdings ist ein gänzlich Verschwinden der Signale unwahrscheinlich. Lange Aufarbeitungsphasen reduzieren darüberhinaus zusätzlich die Anwenderfreundlichkeit und sind damit kaum wünschenswert. Eine Reduktion des Vernetzungsgrades wurde bald als naheliegendes Mittel identifiziert diesem

Problem zu begegnen. Während bereits qualitativ bekannt war, dass dies entweder durch eine Reduktion des Vernetzeranteils oder der Monomerkonzentration bei der Polymerisation geschehen kann, war der quantitative Effekt der Veränderungen dieser Parameter kaum abschätzbar. Daher wurden vier Messreihen konzipiert, jeweils zwei für den C10-Vernetzer und den TEG-Vernetzer, um den Einfluss dieser Parameter auf den Vernetzungsgrad, die Fremdsignale und die Quadrupolaufspaltung zu untersuchen. Auf eine weitere Untersuchung des C5-Vernetzers wurde verzichtet, da die Fremdsignal-Intensität in Spektren dieser Gele gegenüber den anderen Vernetzern deutlich erhöht war, ohne dass sie andere vorteilhafte Orientierungseigenschaften zeigten.

Um den Einfluss von Vernetzeranteil und Monomerkonzentration separat beobachten zu können, wurde für das erste Paar der Messreihen, die Monomerkonzentration konstant bei 25 w% gehalten und der Vernetzeranteil in 2 mol%-Schritten von 2-24 mol% variiert. Für das zweite Paar der Messreihen wurde der Vernetzeranteil bei 10 mol% gehalten und die Monomerkonzentration in 2.5 w%-Schritten von 10-40 w% variiert. Alle Synthesen erfolgten unter den gleichen, optimierten Reaktionsbedingungen unter Verwendung der selben Geräte und Monomerchargen. Allerdings wurden ab 30 w% Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 5 mm verwendet um Sticks mit einem Durchmesser $< 4\text{mm}$ zu erhalten. Die erhaltenen Sticks wurden getrocknet und wie zuvor beschrieben isotrop gequollen. Nach dem letzten Quellen in THF wurden die nun vollständig gequollenen Sticks gewogen und anschließend wie beschrieben getrocknet. Die vollständig getrockneten Sticks wurden abermals gewogen und so das Massenverhältnis von Polymer zu Lösemittel im vollständig gequollenen Gel ermittelt.

Während diese Methode keine direkte Messung des Vernetzungsgrades erlaubt, so kann das genannte Massenverhältnis herangezogen werden um Veränderungen des Vernetzungsgrades zu beobachten und abzuschätzen. Der Zusammenhang des Vernetzungsgrades eines Polymergels, und der Volumenfraktion des Polymers v_2 im Gel, im vollständig gequollenen Zustand, wird durch die FLORY-REHNER-Gleichung beschrieben. Die Abhängigkeit der mittleren molaren Masse eines freien Kettensegments M_c von dieser Volumenfraktion ergibt sich wie folgt:^[143]

$$M_c = \frac{-\rho V_1 v_2^{1/2}}{\frac{K v_2^2}{2 + \ln(1-v_2) + v_2}} \quad (27)$$

Wobei ρ die Dichte des Polymers, V_1 das molare Volumen des Lösemittels und K ein temperaturabhängiger Faktor ist, der empirische Parameter und Konstanten zusammenfasst. M_c ist ein Maß für den Vernetzungsgrad, dessen Wert mit steigendem Vernetzungsgrad sinkt. Diese Funktion kann für starke Quellungsgrade bzw. niedrige Werte von v_2 vereinfacht werden, indem höhere Terme der $\ln(1-v_2)$ beschreibenden Taylor-Reihe ignoriert werden. Damit vereinfacht sich Gleichung 27 zu Gleichung 28:^[143]

$$M_c \cong \frac{2\rho V_1}{v_2^{5/3}(1-K)} \quad (28)$$

Somit steigt M_c mit abnehmender Volumenfraktion des Polymers im gequollenen Gel exponentiell an. Da das Massenverhältnis von Lösemittel zu Polymer sich reziprok zu v_2 verhält und M_c invers abhängig vom Vernetzungsgrad ist, ergibt sich eine analoge Abhängigkeit für das Verhältnis des genannten Massenverhältnisses zum Vernetzungsgrad. Sollten Vernetzeranteil und Monomerkonzentration also den Vernetzungsgrad erwartungsgemäß beeinflussen, so sollte eine exponentielle Änderung der aufgenommenen Lösemittelmasse zu beobachten sein.

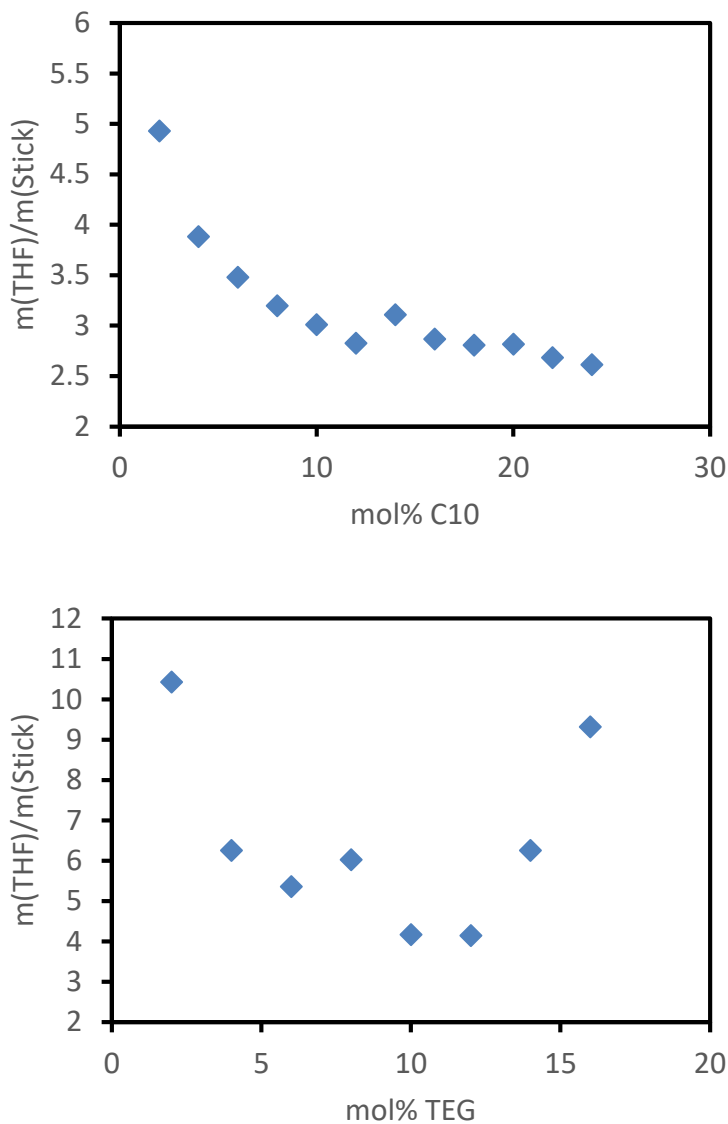


Abbildung 31: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Messreihen mit variablem Vernetzeranteil und festen 25 w% Monomerkonzentration. **Oben:** Gele mit dem C10-Vernetzer; **Unten:** Gele mit dem TEG-Vernetzer.

keiner Weise. Zunächst ist zu bemerken, dass die maximal erreichte Quellfähigkeit bei diesen Gelen doppelt so hoch ist wie die der C10-Sticks. Bei einem Vernetzeranteil von nur 2 mol% kann eine erhöhte chemische Affinität des Gels zum Lösemittel, durch den Wechsel des Vernetzers, ausgeschlossen werden. Damit ist davon auszugehen, dass mit diesem Vernetzer bei ansonsten gleichen Parametern niedrigere Vernetzungsgrade erhalten werden. Zudem durchläuft die Quellfähigkeit ein Minimum bei 10-12 mol% und steigt anschließend wieder an. Außerdem ist anzumerken, dass sich ab einem Vernetzeranteil von 12 mol% die Masse der löslichen Komponenten, die beim isotropen Quellen ausgewaschen wird erhöht. Während sie

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der Messreihen mit variablem Vernetzeranteil, bei festen 25 w% Monomerkonzentration dargestellt. Die erwartete exponentielle Abhängigkeit ist bei den Sticks auf Basis des C10-Vernetzers klar zu erkennen: mit steigendem Vernetzeranteil nimmt die Quellfähigkeit ab und damit der Vernetzungsgrad zu.

Die Quellfähigkeit der Gele nimmt unterhalb von 10 mol% Vernetzer intensiv zu, während sie zwischen 10 mol% und 24 mol% bereits nahezu stagniert. Damit kann 10 mol% Vernetzer in diesem System als obere Grenze identifiziert werden, bis zu der eine deutliche Veränderung der Quellfähigkeit mit diesem Parameter möglich ist.

Das Verhalten der, mit dem TEG-Vernetzer hergestellten Gele entspricht den Erwartungen in

sich bei allen C5 und C10-basierten Sticks zwischen 5 % und 7 % der Gesamtmasse der Sticks bewegt steigt die Masse der löslichen Anteile hier mit steigendem Vernetzeranteil von 8-10% unterhalb von 12 mol% TEG-Vernetzer auf 12 % ab 12 mol% TEG-Vernetzer, dann auf 34 % und schließlich auf 49 %. Ab einem Vernetzeranteil von 18 mol% werden keine stabilen Sticks mehr erhalten, die Gele sind fließfähig und konnten nach der Polymerisation nicht isoliert werden.

Dies legt den Schluss nahe, dass der Vernetzer die Polymerisation inhibiert und dies den geringeren Vernetzungsgrad mit steigendem Vernetzeranteil bedingt. Eine unterschiedlich schnelle Polymerisationsgeschwindigkeit der Monomere könnte für eine ungleichmäßige Vernetzung sorgen und somit ebenfalls den beobachteten Vernetzungsgrad senken, dies würde aber das Abfallen des Vernetzungsgrades bei höheren Vernetzeranteilen nicht erklären. Es ist unklar, nach welchem Mechanismus diese Inhibition vonstattengehen könnte. Während Amidgruppen, wie sie der Vernetzer besitzt, prinzipiell Rhodium verschiedener Oxidationsstufen koordinieren können treten Amide als Komplexbildner für Rhodium nahezu ausschließlich in multidentaten Liganden mit anderen funktionellen Gruppen höherer Affinität auf. So sind sie z.B. in Kombination mit NHC-Liganden^[146] oder Pyridinen^[147-148] zu finden. Dies lässt auf eine nur geringe koordinative Affinität schließen. In ausreichender Konzentration könnte eine kompetitive Koordinierung des Rhodiums, welche die katalytische Aktivität schwächt, dennoch denkbar sein.

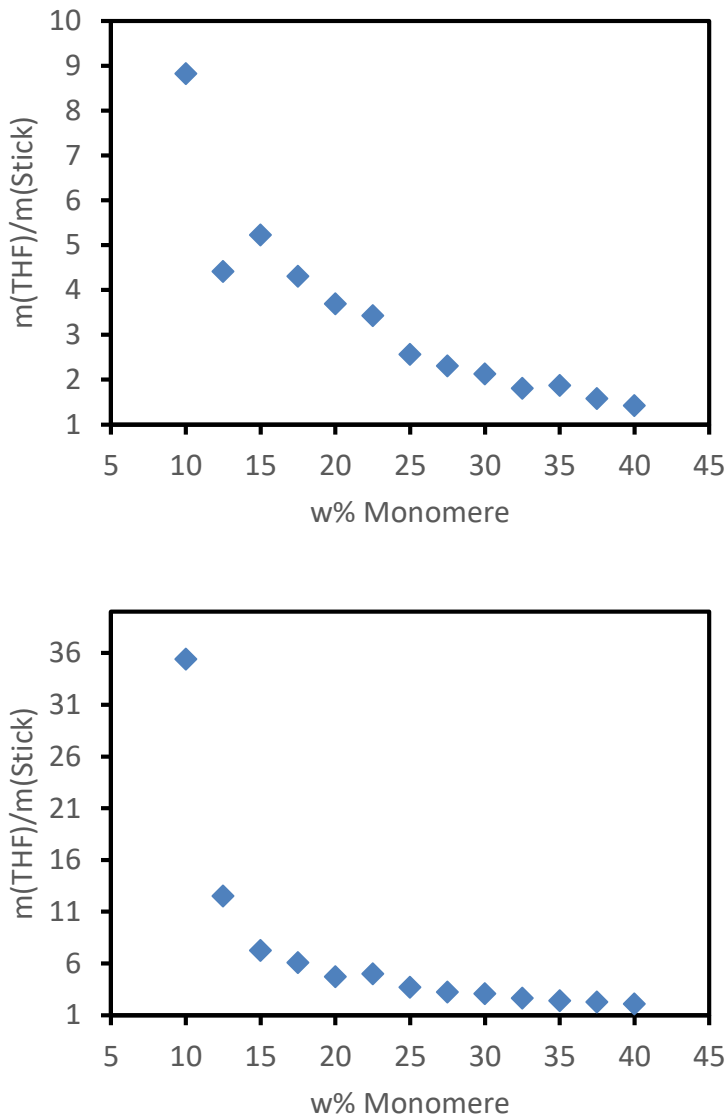


Abbildung 32: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Messreihen mit variabler Monomerkonzentration und festen 10 mol% Vernetzeranteil. **Oben:** Gele mit dem C10-Vernetzer; **Unten:** Gele mit dem TEG-Vernetzer.

werden. Insgesamt ist auffällig, dass mit diesem Parameter der Vernetzungsgrad über einen breiteren Bereich eingestellt werden kann als mit dem Vernetzeranteil. Während bei der vorherigen Messreihe sich das Massenverhältnis von Lösemittel und Polymer bei C10 zwischen 5 und 2.5 bewegte ist in dieser Messreihe ein Bereich zwischen 9 und 1.4 abgedeckt. Zudem scheint das Massenverhältnis von 2.5 in der vorherigen Messreihe eine Art unteres Limit zu sein, dass hier unterschritten wird. Damit ist eine Skalierung des Vernetzungsgrades mithilfe der Monomerkonzentration attraktiv, allerdings auch nicht unproblematisch, da eine Änderung der Konzentration auch eine Änderung des Stick-Durchmessers nach sich zieht. Soll also z.B. die Anisotropie eines Gels durch ein Erniedrigen des Vernetzungsgrades reduziert werden, so wird

In Abbildung 33 sind die Ergebnisse der Messreihen mit variabler Monomerkonzentration und festen 10 mol% Vernetzeranteil dargestellt. Hier ergibt sich, mit Ausnahme des zweiten Datenpunkts in der C10-Reihe, ein Bild das durchgehend mit den Erwartungen konsistent ist. Diese Abweichung ist höchstwahrscheinlich auf einen isolierten Einwaagefehler zurückzuführen. Bei beiden Vernetzern ist eine exponentielle Abhängigkeit der Quellfähigkeit von der Monomerkonzentration bei der Polymerisation zu beobachten. Im selben Konzentrationsbereich wird beim TEG-Vernetzer allerdings eine deutlich größere maximale Lösemittelaufnahme beobachtet. Vor dem Hintergrund der potentiellen Inhibition der Polymerisation kann dieses Verhalten wahrscheinlich ebenfalls darauf zurückgeführt werden.

die Anisotropie der fertigen Probe zusätzlich dadurch reduziert, dass der betreffende Stick länger isotrop quellen kann bevor er auf die Röhrenwände trifft. Diesem Problem kann, in einem gewissen Rahmen begegnet werden, indem Reaktionsgefäße mit unterschiedlichem Durchmesser eingesetzt werden.

Um den Einfluss der Parameter auf die Anisotropie der fertigen Proben, sowie den Einfluss auf die Fremdsignalintensität untersuchen zu können, wurden alle C10-basierten Gele mit einer Lösung von (-)-IPC in CDCl_3 zum Quellen angesetzt. Nach Erreichen einer durchgängig homogenen Quadrupolaufspaltung des Lösemittels wurde diese dokumentiert und es wurden einige CLIP-HSQC-Spektren aufgenommen. Anhand dieser Spektren wurde die Fremdsignalintensität untersucht.

Vor dem Hintergrund der Instabilität der TEG-basierten Gele über breite Parameterbereiche und dem Faktor der Unberechenbarkeit der Polymerisations-Inhibition des Vernetzers wurde von einer weiteren Untersuchung dieser Gele abgesehen. Damit wurde der C10-Vernetzer als der am besten geeignete Vernetzer der ursprünglich vorgeschlagenen identifiziert.

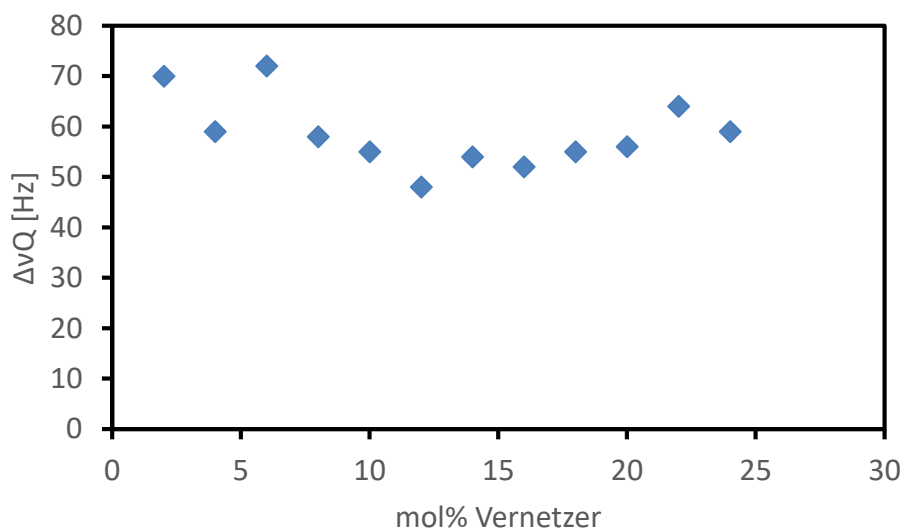


Abbildung 33: Im homogenen Zustand erreichte Quadrupolaufspaltung des CDCl_3 - ^2H -Signals in C10-basierten Sticks mit 25 w% Konzentration und variablem Vernetzeranteil.

In Abbildung 34 sind die, nach vollständiger Quellung erreichten Quadrupolaufspaltungen des Lösemittelsignals in den C10-Sticks mit variablem Vernetzeranteil dargestellt. Die Sticks wiesen nach dem Waschvorgang alle identische Durchmesser von ca. 3.6 mm auf. Die beobachteten Abweichungen von diesem Durchmesser lagen unterhalb von 0.1 mm, was der Ungenauigkeit

des verwendeten Messschiebers entspricht. Alle Sticks erreichten innerhalb von 14 Tagen einen homogenen Zustand.

Die Erwartung war, nach allen Berichten über solche Abhängigkeiten aus der Literatur, ^[82, 91-93, 142] dass $\Delta\nu_Q$ mit steigendem Vernetzeranteil und damit steigendem Vernetzungsgrad ebenfalls ansteigen sollte. Dies war, wie man Abbildung 34 entnehmen kann, bei dieser Messreihe nicht der Fall. Obwohl die Auswertung der Quellfähigkeitsmessung eine klare Abhängigkeit des Vernetzungsgrades vom Vernetzeranteil beweist, lässt sich keinerlei klare Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung vom Vernetzeranteil daraus ableiten. Eine kleinere durchschnittliche Porengröße müsste, wie bereits zuvor diskutiert, selbst bei ähnlicher Verstreckung eigentlich zwingend zu einer höheren Orientierung des Lösemittels führen.

Zusätzlich zur Quadrupolaufspaltung wurde ebenfalls die Längenänderung der Gele beim Quellen dokumentiert. Da sowohl die Durchmesser der Sticks, als auch die Durchmesser der NMR-Röhrchen näherungsweise gleich für alle Proben sind, ist die Längenänderung damit ein direktes Maß für die Menge an aufgenommenem Lösemittel. Hier war zu beobachten, dass der Unterschied zwischen den Proben beim anisotropen Quellen deutlich geringer war als beim isotropen Quellen. Während im isotropen Fall die maximale Lösemittelaufnahme doppelt so hoch ist wie die Minimale, waren über alle Sticks Längenänderungen von maximal +54% und minimal +41% zu beobachten. Dabei fiel die Längenänderung durchgehend vom Stick mit dem geringsten Vernetzeranteil bis zu dem mit dem höchsten Anteil. Diese nur moderate Abhängigkeit der Längenänderung vom Vernetzeranteil kann zumindest in Teilen erklären, warum keine intensive Skalierung der Quadrupolaufspaltung zu beobachten ist. Eine sehr ähnliche Menge an aufgenommenem Lösemittel bei allen Sticks lässt darauf schließen, dass die resultierende, gequollene Porengröße ebenfalls ähnlich ist.

Trotz dieses Erklärungsversuchs ist das Verhalten andersartig als das der bereits publizierten Alignment-Gele. Allerdings sind in allen Fällen, in denen in der Literatur eine direkte Korrelation von Vernetzungsgrad und $\Delta\nu_Q$ beobachtet wurde, die Gele in einer Bulk-Polymerisation hergestellt oder vernetzt worden. Oligomere oder Monomerrückstände wurden nicht entfernt.^[89, 93, 142] Es ist daher unklar, ob ein Vergleich dieser Polymernetzwerke untereinander überhaupt sinnvoll ist. Letztlich kann die Ursache dieses Verhaltens nicht vollständig geklärt werden und es kann lediglich zur Kenntnis genommen werden, dass der Vernetzeranteil im anisotropen Fall weder einen intensiven Einfluss auf die resultierende Anisotropie, noch auf die Quellgeschwindigkeit oder die Signalqualität hat.

Auch die Quadrupolaufspaltungen des Lösemittelsignals in den C10-Sticks mit variabler Monomerkonzentration wurde untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 35 dargestellt. Aufgrund des vermutlichen Einwaagefehlers bei 12.5 w% wurde dieser Stick nicht untersucht.

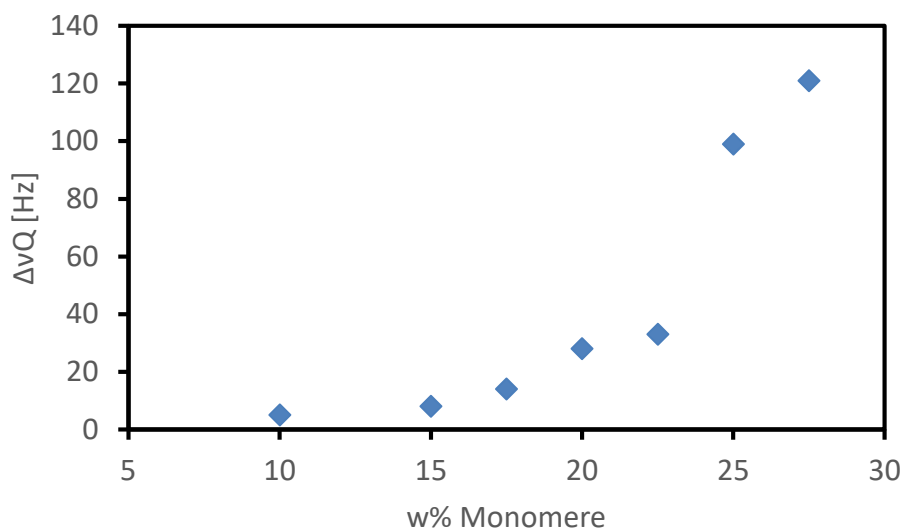


Abbildung 34: Im homogenen Zustand erreichte Quadrupolaufspaltung des CDCl_3 - ^2H -Signals in C10-basierten Sticks mit 10 mol% Vernetzeranteil und variabler Monomerkonzentration.

Bei den hier betrachteten Sticks unterschied sich die Quellzeit, bis sich eine homogene Quadrupolaufspaltung entlang der Röhrenachse einstellte immens. Sticks mit geringerer Konzentration quollen schneller, wobei alle Sticks bis zu einer Konzentration von 27.5 w% den homogenen Zustand spätestens nach 21 Tagen erreichten. Sticks mit einer Konzentration von 30 w% oder mehr erreichten den homogenen Zustand auch nach über 30 Tagen nicht. Daher wurden hier nur die Sticks bis 27.5 w% verglichen.

Da eine Reduktion der Monomerkonzentration bei gleichem Durchmesser des Reaktionsgefäßes zu geringeren Durchmessern der getrockneten Sticks führt, ist das unterschiedliche Quellverhalten zumindest zum Teil dem Umstand zuzuschreiben, dass die dünneren Sticks länger isotrop quollen konnten, bevor sie die Röhrenwände erreichten. Die erreichten Durchmesser rangieren von 1.8 mm bei 10 w% bis 3.8 mm für 27.5 w%. Die langen Quellzeiten für Sticks mit mehr als 27.5 w% lassen sich so allerdings nicht erklären, da sie in 5 mm Glasröhren hergestellt wurden, statt in 6 mm Röhren wie die restlichen Sticks. Ihre Durchmesser waren damit durchgehend geringer als die der meisten anderen Sticks. Daher bestätigt sich hier die anfängliche Beobachtung, dass eine höhere Monomerkonzentration bei der Polymerisation zu

einem dichteren Netzwerk und damit einer geringeren Beweglichkeit der Lösemittelmoleküle im Netzwerk führt.

Wie in Abbildung 35 ebenfalls zu sehen ist, steigt die finale Quadrupolaufspaltung stark mit steigender Konzentration. Allerdings zeigt sich auch hier bei der Betrachtung der Längenzunahme der Sticks ein bemerkenswertes Verhalten: alle Sticks zwischen 27.5 w% und 17.5 w% zeigen nahezu die gleiche Längenänderung von +65% bis +75%, mit gestreuten Werten über den gesamten Bereich. Lediglich die Sticks bei 15 w% und 10 w% zeigten geringere Längenänderungen von je +49% und +21%. Hier kann allerdings, anders als bei der vorherigen Messreihe, kein direkter Zusammenhang zwischen Längenänderung und Lösemittelaufnahme hergestellt werden, da die Sticks unterschiedliche Durchmesser besaßen.

Zum besseren Verständnis, warum dieses Verhalten beobachtet wurde, ist es nützlich den Unterschied zwischen isotropem und anisotropem Quellen noch einmal abstrakter zu beleuchten. Abbildung 36 zeigt schematisch den Zustand der Polymerketten in einem Netzwerk beim isotropen Quellen und beim anisotropen Verformen des Netzwerks. Wie am Anfang dieses Abschnitts bereits erläutert wurde, arbeitet beim isotropen Quellen die, durch die Solvatisierung der Ketten gewonnene freie Enthalpie gegen die elastischen Rückstellkräfte des Netzwerks. Dies geschieht zunächst, indem der statistische Normalzustand des Polymerknäuels nach und nach aufgelöst wird und die Ketten gestreckt werden. Die Streckung erfolgt dabei durch Rotation um frei drehbare Bindungen, wofür vergleichsweise wenig Kraft vonnöten ist. Hier muss hauptsächlich gegen den entropischen Effekt gearbeitet werden, dass die Polymerkette Freiheitsgrade verliert. Sind diese Möglichkeiten zur Dehnung komplett ausgereizt, müssten, zur weiteren Aufdehnung des Netzwerks, Bindungslängen und Bindungswinkel verzerrt und gedehnt werden, was ungleich mehr Kraft erfordert. Es ist unwahrscheinlich, dass diese zweite Phase der Dehnung durch Quellung alleine erreicht werden kann. Zusätzlich existieren natürlich auch noch andere, weniger leicht zu beschreibende Effekte wie das Lösen von Verschlaufungen.

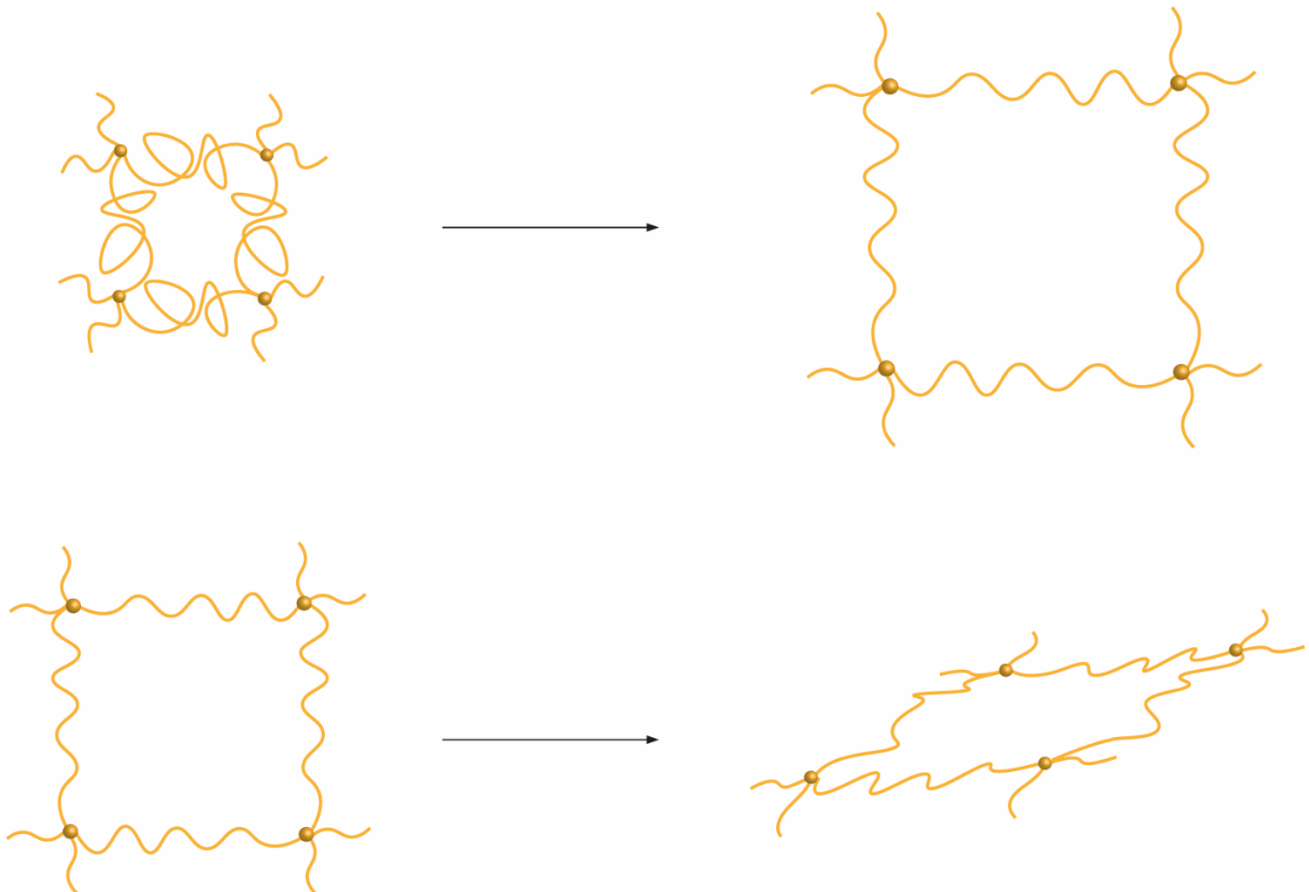


Abbildung 35: Schematische Darstellung eines Netzwerkabschnitts beim isotropen Quellen (oben) und beim anisotropen Verformen des Gels (unten).

Beim anisotropen Verformen des Netzwerks, wie auch beim anisotropen Quellen, müssen zusätzliche Kräfte überwunden werden um den gleichen Grad der Quellung erreichen zu können. Die Winkel der Polymerketten nahe der Vernetzungspunkte müssen aus ihrem bisherigen Zustand ausgelenkt werden, was bei den meisten Polymeren wenig Energie erfordert. Zusätzlich ist allerdings zu bedenken, dass bei einer anisotropen Verzerrung des Netzwerks sich auch die mittlere Porenform ins anisotrope verformt. Mit dem Übergang von durchschnittlich sphärischen Poren zu durchschnittlich ellipsoiden Poren sinkt das Verhältnis von Porenvolumen zu Porenoberfläche. Damit müssten die Ketten, welche die Pore begrenzen, stärker gestreckt werden als im isotropen Fall um das gleiche Porenvolumen zu erhalten. Da sich die Affinität von Polymer und Lösemittel zueinander nicht ändert hat dies notwendigerweise zur Folge, dass das Netzwerk weniger Lösemittel aufnehmen kann.

Die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels, welche hier als Sonde für die Anisotropie des Netzwerks verwendet wird, wird maßgeblich von zwei Netzwerkeigenschaften beeinflusst: von

der durchschnittlichen Orientierung der Ketten relativ zur Magnetfeldachse und vom Anteil des Lösemittels welcher unmittelbar mit diesen orientierten Ketten interagiert. Eine Verstreckung des Gels entlang der Magnetfeldachse hat damit, im Vergleich zum isotropen Gel, zwei Effekte: die durchschnittliche Orientierung der Ketten entlang der Magnetfeldachse nimmt zu und das Volumen/Oberflächen-Verhältnis der Poren sinkt, wodurch sich ein größerer Anteil der Lösemittelmoleküle in direkter Nähe einer orientierten Kette befindet. Dies sorgt damit für einen Anstieg der beobachteten Quadrupolaufspaltung.

Unter diesen Gesichtspunkten ist es nachvollziehbar, dass bei der Messreihe mit variablem Vernetzeranteil, bei denen Sticks mit nahezu identischem Durchmesser gleiche Längenänderungen zeigten, auch gleiche Quadrupolaufspaltungen resultierten. Die gleiche Längenänderung sorgt für eine gleiche Orientierungsanisotropie der Ketten, und die gleiche Menge an aufgenommenem Lösemittel bedingt einen gleichen Porendurchmesser.

Ebenso ist nachvollziehbar, dass trotz ähnlicher Längenänderung der Sticks bei der Messreihe mit variabler Monomerkonzentration unterschiedliche Quadrupolaufspaltungen resultieren. Die dünneren Sticks haben aufgrund der längeren isotropen Quellphase sowohl größere Poren, als auch geringfügig schwächer anisotrop orientierte Ketten.

Bei der Frage, warum beim variablen Vernetzeranteil die isotrope Quellbarkeit deutlich stärker skaliert als die anisotrope Quellbarkeit müssen einige Aspekte bedacht werden. Zunächst muss man sich verdeutlichen, dass bei isotroper Quellung in alle drei Raumrichtungen die Längenänderung kubisch mit dem aufgenommenen Lösemittelvolumen zusammenhängt. Im Fall der anisotropen Quellung in nur eine Raumrichtung ist dieser Zusammenhang nur noch linear. Auch wenn daher große Unterschiede in der Menge des isotrop aufgenommenen Lösemittels sich nur in relativ geringen Unterschieden der Längenänderung niederschlagen reicht dies nicht aus um zu erklären, warum die Längenänderung beim variablen Vernetzeranteil nahezu gleichförmig war.

Ein weiterer zu beachtender Aspekt ist der, dass sich die hier vereinfacht diskutierten Modelle nur bedingt auf die hier verwendeten Polyphenylacetylene anwenden lassen. Die Ketten von Polymeren, welche mit dem *random coil*-Modell beschrieben werden können haben i.d.R. große konformationelle Freiheiten und geringe Persistenzlängen.^[149] Polyacetylene verlieren gegenüber z.B. Polyolefinen bereits dadurch an konformationeller Freiheit, dass das Polymerrückgrat zur Hälfte aus Doppelbindungen besteht. Zudem sind die hier verwendeten

Monomere, mit den zu π -stacking fähigen Aromaten und den H-Brücken bildenden Amidgruppen, darauf optimiert die Persistenzlänge zu erhöhen. Die Stereoregularität und Stabilität der helikal-chiralen Ketten ist die Basis der angestrebten Enantiodifferenzierung. Das resultierende stäbchenartige Verhalten langer Kettensegmente ist es, was die Bildung von LLC-Phasen ermöglicht.^[58-60] Große konformationelle Änderungen am Rückgrat der Kette sind also nur dort möglich, wo diese helikale Überstruktur aufgebrochen wird. Die resultierende Inflexibilität der Ketten ist der wahrscheinlichste Grund dafür, dass das Polymernetzwerk der Einschränkung der Quellung in zwei Raumrichtungen weniger gut ausweichen kann. Der Vernetzungsgrad scheint damit nicht mehr der hauptsächlich limitierende Faktor der Quellung zu sein, anders als bei den PS-, PDMS- und PVAc-Gelen^[89, 93, 142] mit denen die PPA-Gele bisher verglichen wurden. Sie alle besitzen eine Knäuelstruktur.

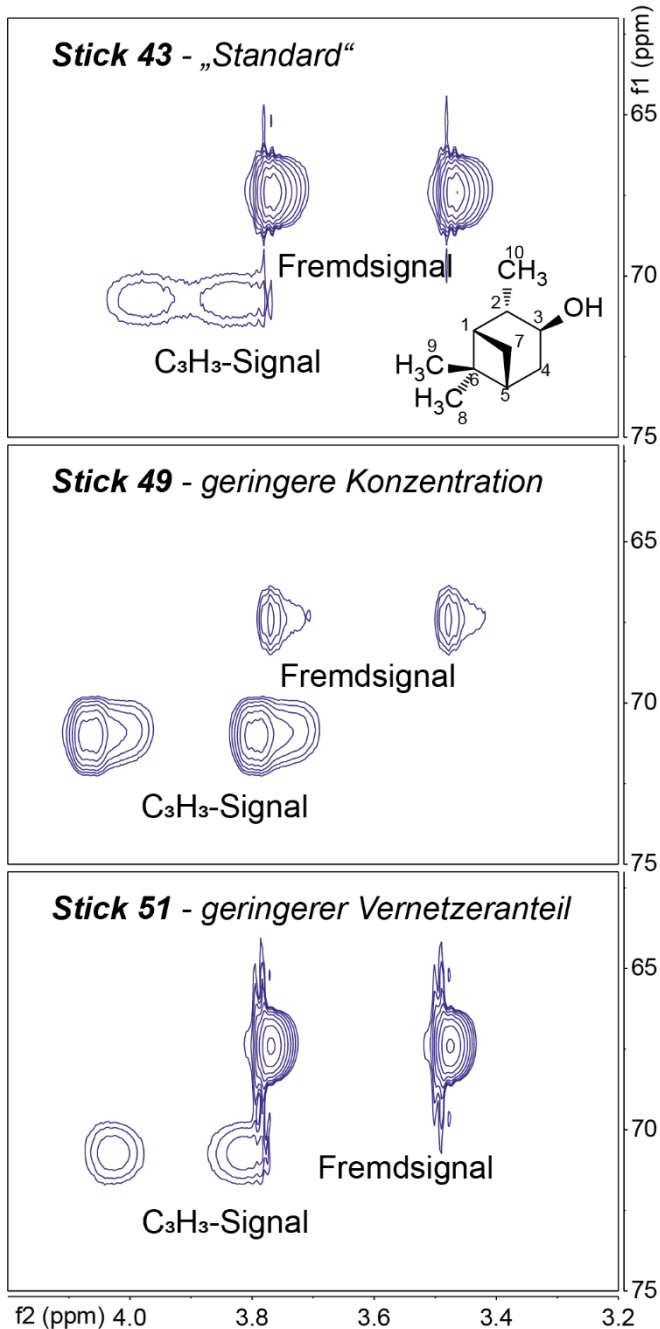


Abbildung 36: Ausschnitte aus drei CLIP-HSQC-Spektren von (-)-IPC in C10/L-ValDecyl Sticks: Stick **43** ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=25$), Stick **49** ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=10$), Stick **51** ($x(V)=0.04$; $w\%(M)=25$).

Neben der Kontrolle der Anisotropie sollten die Messreihen ebenfalls dazu dienen den Einfluss der Netzwerkdicke auf das Auftreten von Fremdsignalen und deren Signalintensität im Spektrum zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren von (-)-IPC in (nahezu) gleicher Konzentration in den Sticks aufgenommen und untersucht, um einen qualitativen Vergleich der Signalintensitäten vorzunehmen. In Abbildung 37 sind Ausschnitte dieser Spektren dargestellt, in denen das $\text{C}_3\text{-H}_3$ -Signalpaar bei ca. 71 ppm in F1, sowie das stärkste Fremdsignalpaar bei ca. 68 ppm in F1 zu sehen sind. Die hier dargestellten Sticks haben drei charakteristische Zusammensetzungen: Stick **43** mit 25 w% und 10 mol% Vernetzer, der eine starke Orientierung bei noch guter Signalqualität zeigte, Stick **49** mit gleichem Vernetzeranteil wie Stick **43**, aber einer niedrigen Konzentration von lediglich 10 w% in der Monomerlösung und Stick **51** mit gleicher Konzentration wie Stick **43**, aber einem niedrigen Vernetzeranteil von lediglich 4 mol%. Um die Sticks untereinander quantitativ vergleichen zu können wurden die Integrale der beiden Arten von Signalen gebildet und ihr Quotient gebildet.

Wie un schwer zu erkennen ist führte eine Reduktion der Konzentration der Monomerlösung bei der Polymerisation zu einer drastischen Reduktion der Fremdsignalintensität. Während das Verhältnis von Fremdsignal zu Analytensignal bei Stick **43** bei 6.03 lag reduzierte es sich für Stick **49** auf 0.18. Dies deckt sich mit den Erwartungen welche die isotropen Quellexperimente

weckten, bei denen Stick **43** eine dreimal höhere Menge Lösemittel aufnehmen konnte als Stick **49** und damit ein deutlich weitmaschigeres Netzwerk aufweisen muss. Allerdings gilt es zu bedenken, dass die Reduktion der Konzentration auch zu einem geringeren Durchmesser der Sticks führt. Dieser betrug für Stick **43** lediglich 1.7 mm, weniger als halb so viel wie der Durchmesser von Stick **49**. Damit ist die Diffusion von Oligomeren aus der Mitte des Sticks heraus um ein vielfaches leichter, allerdings führt dies bei gleichem NMR-Röhrchendurchmesser auch zu einer deutlich schwächeren Anisotropie. Während $1D(C_3H_3)$ bei Stick **49** -33.7 Hz beträgt liegt dieser Wert bei Stick **43** lediglich bei -2.2 Hz. Um also mit Gelen aus so niedrigen Konzentrationen arbeiten zu können, müssten sie mit einem deutlich höheren Durchmesser synthetisiert werden, was wiederum die Fremdsignalintensität zumindest etwas erhöhen würde. Der Vernetzeranteil hingegen zeigt keine deutliche Korrelation mit der Fremdsignalintensität, wie auch schon bei der Quadrupolaufspaltung. Während Stick **51** im isotropen Quelleexperiment zwar die 1.6-fache Menge an Lösemittel aufnehmen konnte wie Stick **43**, so zeigt sich nahezu kein Unterschied in der Fremdsignalintensität. Das genannte Verhältnis betrug 5.93 für Stick **51**. Allerdings scheint die Orientierung von (-)-IPC trotzdem schwächer zu sein. $1D(C_3H_3)$ beträgt hier lediglich -16.9 Hz.

Insgesamt sind diese Ergebnisse nicht vollständig zufriedenstellend. Während die Konzentration der Monomere während der Polymerisation zwar als Parameter identifiziert werden konnte, mit dem die Fremdsignalintensität korreliert, so war es nicht möglich diese Signale unter den gegebenen Bedingungen vollständig zu unterdrücken. Auch wenn das Verhältnis von 0.18 bei Stick **49** vertretbar scheint, so muss bedacht werden, dass hier mit sehr hohen Analytenmengen von $32 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$ gearbeitet wurde. Im realen Anwendungsfall, mit Analytenmengen $\leq 1 \text{ mg}$, wären damit selbst bei Sticks mit diesen optimalen Parametern die Fremdsignale noch deutlich intensiver als die Analytsignale. Dies bedeutet notwendigerweise, dass deutlich mehr Aufwand zur Entfernung der Oligomere betrieben werden muss, wenn diese Gele zum Einsatz kommen sollen.

4.1.3 Zwischenfazit

Mithilfe der synthetisierten bifunktionalen Acetylen-Monomere und dem literaturbekannten L-ValDecyl Monomer war es möglich quervernetzte PPA-Gele herzustellen. Diese zeigten innerhalb eines klar identifizierten Parameterbereichs gute Quelleigenschaften und konnten erfolgreich zur Enantiodifferenzierung von IPC eingesetzt werden. Damit konnten einige Einschränkungen des bisherigen Ansatzes, funktionalisierte Polymere herzustellen und diese anschließend zu vernetzen, überwunden werden. Reine PPA-Gele ohne achirale Matrix konnten hergestellt werden und die Synthese erforderte deutlich weniger Zeit. Allerdings führte die Verwendung der reinen PPA-Gele gegenüber den von WOLF^[104] hergestellten, ebenfalls auf L-ValDecyl basierenden PPA/PS-Gelen nicht zu einer stärkeren, sondern zu einer schwächeren Enantiodifferenzierung bei IPC. Ebenso wird IPC in den PPA/PS-Gelen bei ähnlichen Quadrupolaufspaltungen stärker orientiert als in den reinen PPA-Gelen.

Während dieser scheinbare inverse Zusammenhang zwischen dem Gehalt an chiralem Material im Gel und der Enantiodifferenzierung, bei ansonsten ähnlichen Polymeren, kontraintuitiv ist muss hier eine Besonderheit der PPAs beachtet werden. Die Inversionsbarrieren des Polymerrückgrats der PPAs sind, im Vergleich zu anderen helikalen Polymeren, sehr gering.^[60] Je nach Lösemittel mit dem das Polymer behandelt wird, neigt die Polymerhelix dazu unterschiedliche Konformationen anzunehmen. Dies beeinflusst auch die Farbe des Polymers. Während sie bei cis-transoidaler Konformation, die für die Enantiodifferenzierung günstig ist, gelb ist, kann sie in kontrahierter cis-cisoidaler Form auch rot oder schwarz sein.^[141, 150] In dieser kontrahierten Form ist die Zugänglichkeit des Aminosäurebausteins der Polymerseitenkette und des helikal-chiralen Rückgrats für Analyten eingeschränkt. Diese Konformationsänderung kann auch mechanisch hervorgerufen werden: die mechanische Kompression des gelben L-ValDecyl Polymers führt zu einer Farbänderung ins Rote.

Wie während der ersten Quellexperimente an den reinen PPA-Sticks offensichtlich wurde, wirken beim Quellen große mechanische Kräfte auf die Gele, die teilweise sogar zur Zerstörung der NMR-Röhrchen führten. Die Ergebnisse der Messreihe mit variablen Anteilen des C10-Vernetzers deuten außerdem daraufhin, dass das wenig elastische PPA-Netzwerk diesen Kräften nicht gut ausweichen kann. Eine Absenkung des Vernetzeranteils führte dort kaum zu erhöhter anisotroper Quellfähigkeit. Diese hohen Scherkräfte stören potentiell die Stereoregularität der Ketten. Zudem ist die Farbe der Gele Rot. Während dies zumindest zum Teil auch an der

höheren Konzentration an PPA gegenüber den gelben PPA/PS-Sticks liegen mag, ist es trotzdem auch ein Indiz für kontrahiert vorliegende Ketten. Damit wird die schwache Enantiodifferenzierung von IPC wahrscheinlich dadurch verursacht, dass sich nur ein geringer Anteil der Ketten in der stereoregulären Konformation befindet die sie brauchen, um eine starke, stereospezifische Interaktion mit dem Analyten zuzulassen.

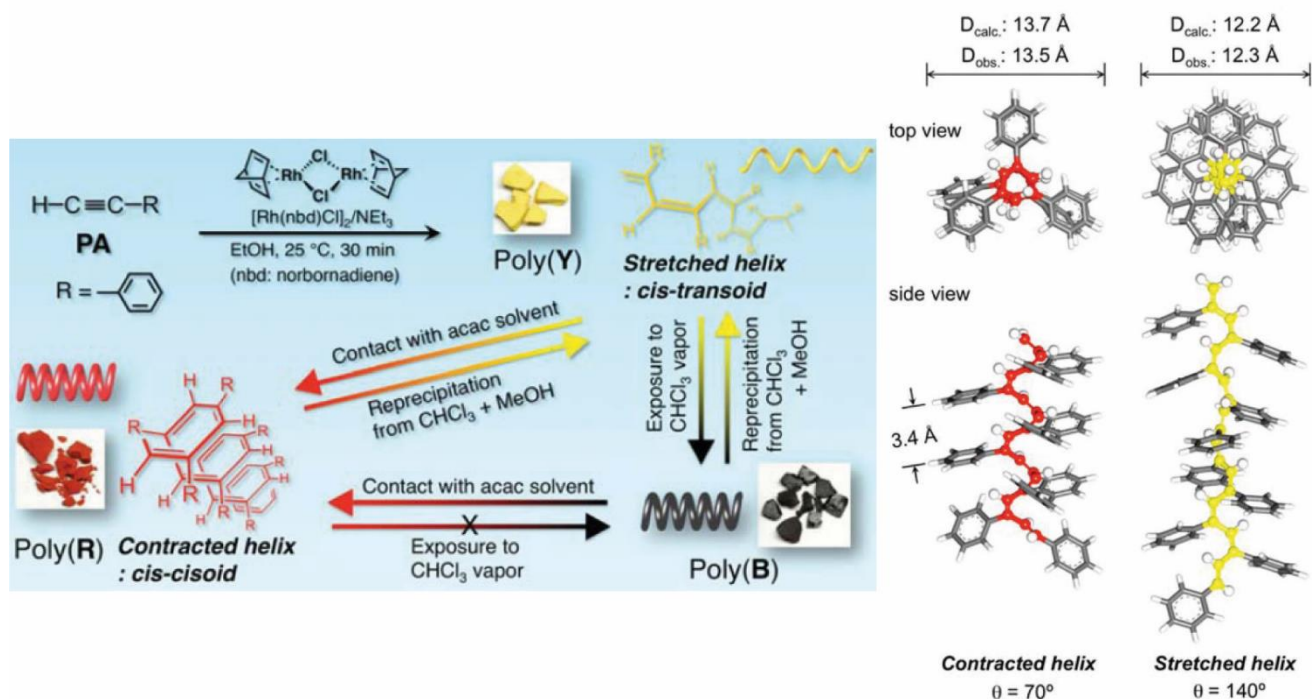


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Konversion verschiedener PPA-Konformere ineinander (links), mit den zugehörigen, modellierten Geometrien der Konformere (rechts). Abbildung entnommen und modifiziert nach TABATA et. al.^[141]

Ein weiteres, nicht vollständig gelöstes Problem der reinen PPA-Gele sind die, im Analytenspektrum auftretenden Fremdsignale. Unvernetzte Poly- und Oligomere könnten als ihre Ursache ausgemacht werden und ihre Intensität durch isotropes Quellen der Gele reduziert werden. Allerdings konnten die Fremdsignale im Rahmen der bisherigen Experimente nicht komplett unterdrückt werden. Vor dem Hintergrund, dass auch kurz-kettige PPA-Polymere stäbchenförmig sind, und aus einem engmaschigen Netzwerk entfernt werden müssen zu dem sie eine große Affinität besitzen, ist dies leicht zu erklären. Eine Verringerung der Netzwerkdicke erleichtert diesen Prozess, verringert allerdings auch die Orientierungsstärke des Gels, was potentiell dazu führt, dass keine aussagekräftigen Daten mehr extrahiert werden können.

Sowohl das Problem der Fremdsignale, als auch das Problem der mechanisch zu stark belasteten Ketten sollte zu lösen sein, indem ein insgesamt elastischeres, weitmaschigeres Gel verwendet wird. Die bereits untersuchte Methode des *Einbindens*^[103-104] von helikal-chiralen PPA-Ketten in ein achirales *random coil* Matrixpolymer könnte dies ermöglichen. Im Falle mechanischer Belastung des Gels sollten die wirkenden Kräfte zunächst Konformationsänderungen der *random coil*-Strukturen verursachen, bevor die konformationell eingeschränkten PPA-Helices verformt werden. Für eine maximale Beweglichkeit der Ketten sollte hierbei ein Polymer verwendet werden, welches einen Glasübergang unterhalb der Raumtemperatur besitzt. Um diesen Ansatz zu verfolgen, wurden Makro-Vernetzer aus achiralen Polymeren synthetisiert, welche im nächsten Abschnitt genauer erläutert werden.

4.2 PPA/PDMS-Copolymergele

4.2.1 Synthese und Quelleigenschaften

Die PPA-Ketten der PPA/PDMS-Copolymergele sollten, wie auch die der reinen PPA-Gele, innerhalb eines einzigen Syntheseschrittes polymerisiert und vernetzt werden. Dies erforderte die Synthese von Makrovernetzern, bei denen ein bereits existierendes Polymer mit mindestens zwei Phenylacetylen-Gruppen funktionalisiert wird. Das, für die Synthese ausgewählte, achirale Matrixpolymer sollte dabei mehrere Anforderungen erfüllen:

- Es sollte in definierten Längen, oder zumindest gut reproduzierbaren Molmassenverteilungen verfügbar sein um eine ebenfalls gut reproduzierbare Gelsynthese zu ermöglichen.
- Es sollte eine Glasübergangstemperatur $< 15\text{ °C}$ besitzen, um eine maximale Beweglichkeit der Ketten unter den Arbeitsbedingungen zu gewährleisten. Die so gewährleistete Elastizität sollte die anisotropen Quelleigenschaften positiv beeinflussen.
- Es sollte einfach mit Phenylacetylen-Gruppen modifizierbar sein.
- Es sollte keine neuen, negativen Eigenschaften in das Material einbringen, wie z.B. intensive Polymerrestsignale oder inkompatible Analytengruppen.

Die Wahl fiel schnell auf die Klasse der Polydimethylsiloxane (PDMS), weil sie mehrere essentielle Vorteile aufwiesen. PDMS ist mit Aminopropyl-Endgruppen in verschiedenen, recht eng definierten Kettenlängen kommerziell verfügbar. Die Aminogruppen lassen sich leicht für die Funktionalisierung mit *p*-Acetylenbenzoylchlorid heranziehen. Zudem bietet die Endgruppenfunktionalisierung, gegenüber der Funktionalisierung entlang der Kette, den Vorteil, dass die Morphologie des Netzwerks klarer definiert ist. Während z.B. der Abstand zweier Vernetzungspunkte entlang der PDMS-Kette statistisch verteilt wäre, ist er bei der Endgruppenfunktionalisierung mit der mittleren Kettenlänge recht eindeutig definiert. Auch die Elastizität eines vernetzten PDMS-Gels bei Raumtemperatur ist gewährleistet, da PDMS üblicherweise Glasübergangstemperaturen $< -120\text{ °C}$ besitzt.

Zudem sind PDMS-Gele, was die Anwendung als Alignment-Medium angeht, kein unbeschriebenes Blatt. LUY et al. verwendeten 2004 bereits mittels β -Strahlung vernetztes PDMS als Alignment-Medium.^[93] Neben einer recht großen Kompatibilität mit verschiedenen

organischen Lösemittel, selbst mit dem sehr unpolaren *n*-Hexan, zeigten diese Gele dabei den entscheidenden spektroskopischen Vorteil, dass die ¹H-NMR-Signale des Polymerrückgrats in einem Bereich liegen, in dem die meisten interessanten Analyten keine Signale aufweisen. Das Polymersignal war bei 0.1 ppm zu finden und für diese Substanzklasse recht scharf, sodass oberhalb von 0.6 ppm keinerlei Überlagerung mehr mit anderen Signalen zu beobachten war. Damit ist PDMS ein idealer Kandidat für das Matrixpolymer eines PPA-Copolymergels.

Es wurden Vernetzer in zwei unterschiedlichen Kettenlängen geplant. ihre Struktur ist in Abbildung 39 dargestellt.

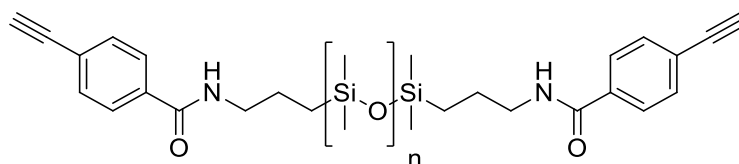
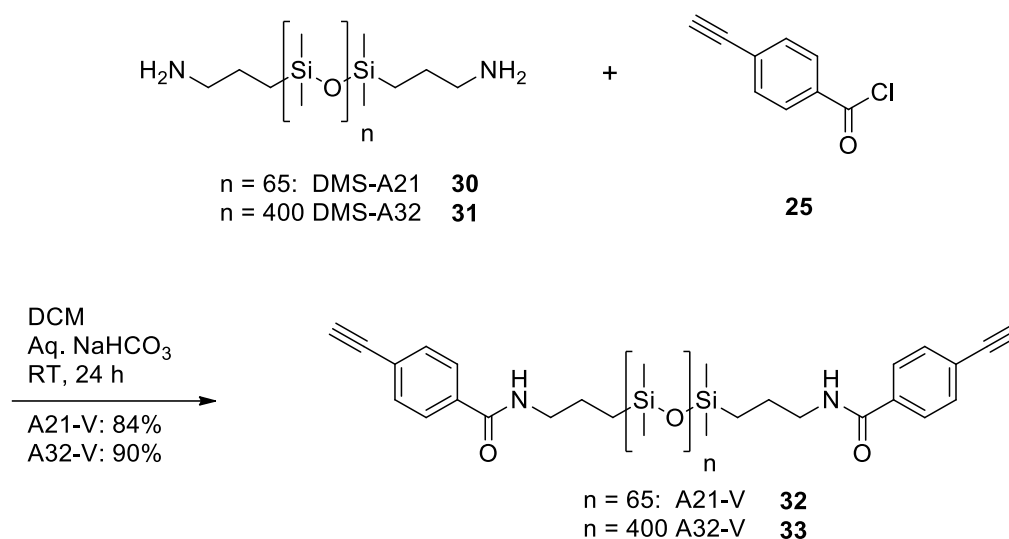


Abbildung 38: Struktur der PDMS-Makroquervernetzer.

Die Vernetzerstruktur wurde, aus mehreren Gründen, ohne chiralen Aminosäurebaustein geplant. Der gewichtigste dieser Gründe ist der, dass eine Endgruppenfunktionalisierung möglichst quantitativ ablaufen sollte. Die Eigenschaften längerer Polymerketten werden kaum von ihren Endgruppen beeinflusst, sondern von der Struktur der Kette selbst dominiert, was eine Auftrennung verschiedener Polymere nur nach ihren Endgruppen schwierig bis unmöglich macht. Daher wurden, als Edukte für die Vernetzersynthese, zwei aminopropyl-terminierte PDMS-Ketten unterschiedlicher Länge ausgewählt: DMS-A21 ($M_w = 5000$ g/mol; $n=65$) und DMS-A32 ($M_w = 30000$ g/mol; $n=400$) der Firma *Gelest Inc.* Die Amino-Endgruppen dieser Polymere erlauben in Kombination mit einer stark aktivierten Carbonylverbindung, wie z.B. einem Säurechlorid, diesen quantitativen Umsatz.

Die Aktivierung der Carbonsäuregruppe von Aminosäuren ist nicht komplett ohne Risiken. Je nach Substituenten am N-Terminus und den Reaktionsbedingungen kann es zur Racemisierung kommen. Zudem sind stark aktivierte Aminosäurederivate, wie z.B. Säurechloride, oft instabil und müssen *in situ* mit Reagenzien hergestellt werden, welche wiederum nicht mit den zu koppelnden nukleophilen kompatibel sind.^[151] Um eine aufwändige Optimierung der Reaktionsbedingungen und ggf. schlecht abzutrennende polymere Edukte oder Nebenprodukte zu vermeiden wurde daher die achirale, in Abbildung 39 gezeigte Variante gewählt, welche

recht einfach mit *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** unter SCHOTTEN-BAUMANN-Bedingungen herzustellen sind. Durch den bei PPAs stark ausgeprägten *Sergeant and Soldier* Effekt sollten sterisch anspruchslose, achirale Wiederholungseinheiten in geringer Zahl die Stereoregularität der Polymerhelices kaum beeinflussen.^[60, 152] Zudem bietet ein achiraler Vernetzer den Vorteil mit beliebigen chiralen Monomeren kombinierbar zu sein, statt, wie die in dieser Arbeit bisher verwendeten Vernetzer, auf ein bestimmtes Polymer zugeschnitten zu sein. Schema 12 zeigt die Synthese der Vernetzer.



Schema 12: Synthese der PDMS-Makroquervernetzer mit *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** unter SCHOTTEN-BAUMANN-Bedingungen.

Neben dem gezeigten Säurechlorid wurden auch initiale Versuche mit der freien *p*-Acetylenbenzoesäure und Kopplungsreagenzien wie Carbodiimiden oder Carbonyldiimidazol durchgeführt. Ein vollständig umgesetztes, reines Produkt in den mit dem Säurechlorid erreichten Ausbeuten wurde allerdings nicht erhalten. Die Ausbeuteverluste sind der Aufarbeitung geschuldet, in der das Produkt zweimal aus einer DCM-Lösung in Methanol gefällt wurde. Ein kleiner Teil des Polymers verbleibt dabei auch nach langer Standzeit suspendiert.

Der Erfolg der Synthese wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt. Durch die extrem niedrige chemische Verschiebung der Hauptkettensignale können die Signale der CH₂-Gruppen der Aminopropyl-Gruppen exzellent aufgelöst und integriert werden. Abbildung 40 zeigt die Spektren des kürzeren Edukts und zugehörigen Produkts.

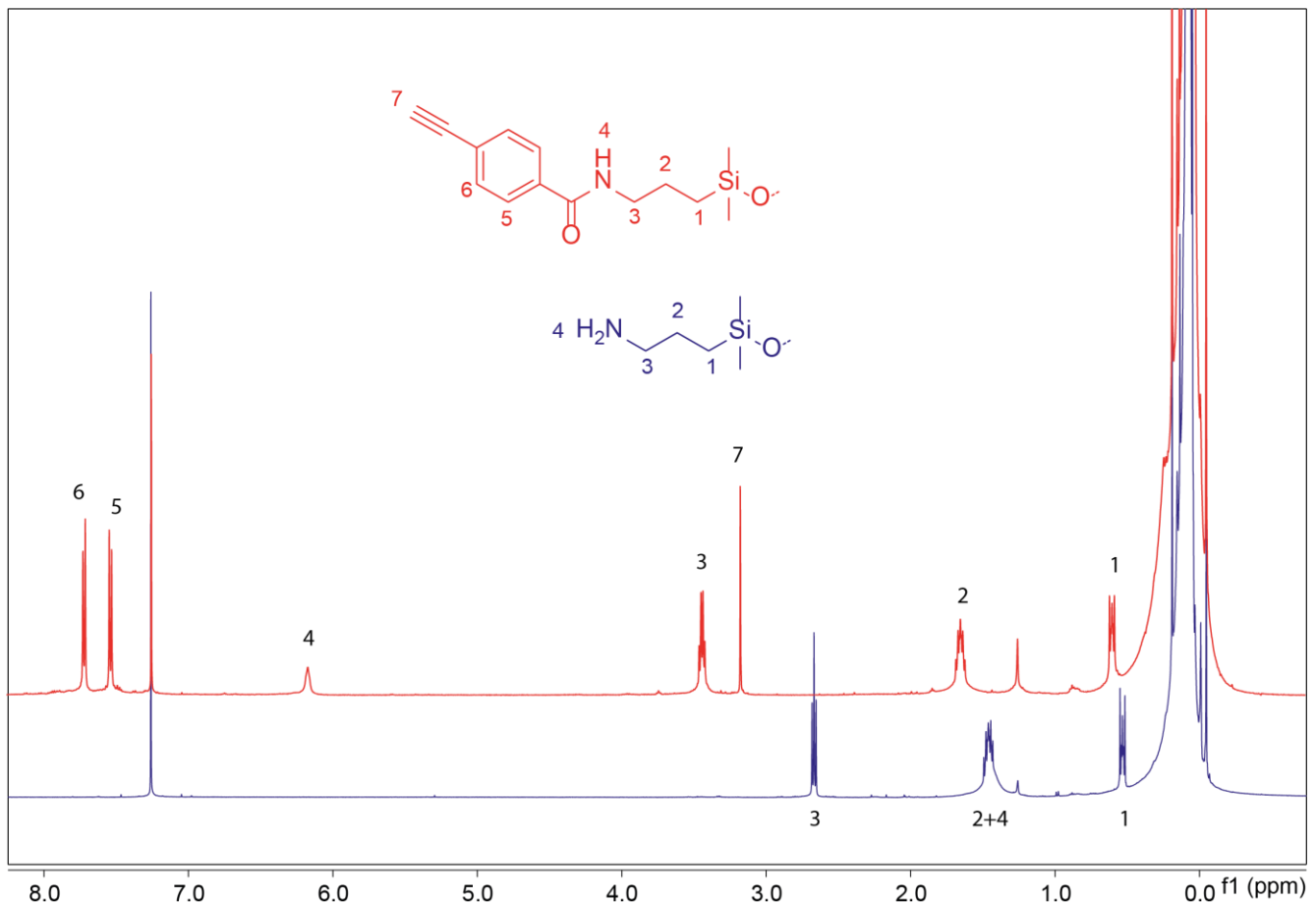


Abbildung 39: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von DMS-A21 (blau) und A21-V (rot) in CDCl₃. Die Spektren wurden bei einer Repetitionszeit von D1 = 10s an einem 500 MHz-Spektrometer aufgenommen um präzise integrierbare Spektren zu erhalten.

Wie gut zu erkennen ist ändert sich die chemische Verschiebung der CH₂-Gruppen der Propylkette deutlich durch die Amidierung. So ist leicht zu erkennen, dass im Produktspektrum keine Signale des Edukts mehr vorhanden sind. Das Integralverhältnis des zum Stickstoff α -ständigen Methylensignals und des Hauptkettensignals ist, bis auf eine Abweichung von ca. +4%, bei beiden Substanzen gleich. Diese Größenordnung von Abweichung ist innerhalb der Erwartungen für die Auswertung von Polymerensignalen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass kein signifikanter Abbau von Polymerketten während der Synthese oder der Aufarbeitung stattgefunden hat. Das charakteristische Acetylen-Singulett bei 3.17 ppm und die für para-Substitution typischen Aromaten-Dubletts bei ca. 7.5 ppm und 7.7 ppm sind im Produktspektrum deutlich zu erkennen.

Die Makroquervernetzer wurden, analog zu den „kurzen“ Vernetzern, in Gelsynthesen eingesetzt. Um die Nomenklatur der Zusammensetzung gegenüber den reinen PPA-Gelen nicht zu ändern und klar anzugeben, welcher Anteil der PPA-Wiederholungseinheiten an die achirale Matrix gebunden ist, wird der Vernetzeranteil weiter als Stoffmengenanteil angegeben. Der direkte Zusammenhang zwischen Vernetzeranteil und Vernetzungsgrad, wie er bei den reinen PPA-Sticks gilt, existiert bei den PPA/PDMS-Copolymergelen nicht in der gleichen Form. Um dies zu erklären muss ein kurzer theoretischer Exkurs unternommen werden.

Das Stoffmengenverhältnis der PPA-Monomere zu den Makroquervernetzern ist ausschlaggebend für das finale Verhältnis von PDMS zu PPA im fertigen Gel. Da aber eine der beiden Komponenten bereits als Polymer eingesetzt wird, die andere aber als Monomer, ist das Stoffmengenverhältnis nicht intuitiv deutbar. So ist z.B. die Molmasse des L-ValDecyl Monomers 5385.5 g/mol, die von A21-V ca. 5290 g/mol, wenn davon ausgegangen wird, dass sich die Molmassenverteilung der PDMS-Hauptkette während der Funktionalisierung nicht geändert hat. Kombiniert man diese Komponenten mit einem Vernetzeranteil von 10 mol% resultiert daraus ein Gel mit einem PDMS-Anteil von 60.4 w%. Dieser Massenanteil erhöht sich natürlich noch weiter, wenn die Molmasse des Vernetzers steigt und liegt für A32-V bei 89.7 w%. Eine Steigerung des Vernetzeranteils bzw. die Verwendung eines länger-kettigen Vernetzers führt damit also unweigerlich zu einer Reduktion des chiralen PPA-Anteils im Gel. Dies führt höchstwahrscheinlich zu signifikanten Änderungen der Geleigenschaften, da die makroskopischen physikalischen Eigenschaften der beiden Polymerarten, ebenso wie ihre molekulare Struktur, sehr unterschiedlich sind. Da der tatsächliche Anteil chiralen Materials im fertigen Gel für die Interpretation des Orientierungsverhaltens durchaus von Bedeutung ist, muss, dort wo eine Variation des Vernetzeranteils diskutiert wird, auch gelegentlich diese „Übersetzung“ vorgenommen werden. Daher wird im Folgenden bei der Diskussion einiger Gele auch der Massenanteil an PPA im getrockneten Gel angegeben, der allerdings nicht mit dem Massenanteil der Monomere in der Reaktionslösung zu verwechseln ist.

Nun muss noch verdeutlicht werden, welchen Einfluss dieser Zusammenhang auf den Vernetzungsgrad des Gels hat. Der Vernetzungsgrad hängt invers mit der mittleren Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten M_c zusammen. Betrachtet man nun die PPA-Ketten im Netzwerk bei zwei unterschiedlichen Vernetzeranteilen von 5 mol% und 10 mol%, so halbiert sich M_c von der Masse von 10 Wiederholungseinheiten auf 5 Wiederholungseinheiten (unter

Beachtung dessen, dass ein Vernetzer zwei Acetylene trägt). Dies bedeutet aber keineswegs eine Verdopplung des Vernetzungsgrades, da gleichzeitig der PPA-Anteil im Gel sinkt. Der Wert von M_c der Vernetzer ist ein fixer Wert und entspricht ihrer mittleren Molmasse, da sie endgruppenfunktionalisiert sind. Dieser Wert liegt also bei der Masse von 65 Wiederholungseinheiten für A21-V und 400 Wiederholungseinheiten für A32-V. Bei dieser Erhöhung des Vernetzeranteils von 5 mol% auf 10 mol% erhöht sich der PDMS-Anteil, bei Verwendung von A21-V, von 41.9 w% auf 60.4 w%. Dies erhöht die mittlere Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, da der Anteil an weniger dicht vernetztem Polymer steigt. Insgesamt muss also davon ausgegangen werden, dass eine *Erhöhung des Vernetzeranteils*, innerhalb gewisser Grenzen, nicht zu einer Erhöhung, sondern vielmehr zu einer *Absenkung des Vernetzungsgrades* führt.

Diese Absenkung zu quantifizieren ist nicht exakt möglich, da noch weitere Aspekte eine Rolle spielen. Die hier diskutierten Überlegungen zur Anzahl der Monomereinheiten zwischen zwei Vernetzungspunkten setzen z.B. voraus, dass jedes Vernetzermolekül auch tatsächlich zwei unterschiedliche Ketten vernetzt, was nur im theoretischen Idealfall auch so geschieht. Während die Betrachtung der Wiederholungseinheiten anschaulich ist, lässt sie keinen exakten Vergleich der Eigenschaften der beiden Polymere zu, da die helikalen Polyacetylene und die knäuelartigen PDMS nicht das gleiche Verhältnis von Wiederholungseinheiten zu tatsächlicher Kettenlänge haben.

Zudem lässt die Quantifizierung des Vernetzungsgrades über die *Masse* von Kettensegmenten nur einen verzerrten Blick auf den *Längen-* bzw. *Volumenanteil* der Polymerketten zueinander zu, da bei den PPAs ein großer Teil der Masse in den Seitenketten steckt. Bei den PDMS ist der Massenanteil der Hauptkette deutlich höher. Dies führt, in Kombination mit der Knäuelstruktur des PDMS, dazu, dass eine Erhöhung des Massenanteils von PDMS eine noch stärkere Absenkung des Vernetzungsgrades verursacht als zuerst offensichtlich ist. Zwei Polymerketten gleicher Masse, eine PPA, die andere PDMS, wären unterschiedlich lang, mit einer signifikant höheren Länge bei PDMS. Allerdings wird der Effekt der steigenden Vernetzung mit fallendem Vernetzeranteil immer schwächer und kehrt sich schließlich um, da M_c der PPA-Ketten mit fallendem Vernetzeranteil nicht linear, sondern exponentiell wächst.

Eine erste Syntheserieihe auf Basis von L-ValDecyl wurde geplant, um die Kompatibilität der neuen Vernetzer mit der etablierten Synthesemethode zu prüfen und einen sinnvollen Bereich für die Zusammensetzung der Sticks zu identifizieren. Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzungen der verwendeten Monomerlösungen in THF, sowie den Massenanteil von PPA im trockenen Gel.

Tabelle 3: Zusammensetzungen der Monomerlösungen der ersten PDMS-basierten Syntheserieihe, sowie der PPA-Anteil der fertigen Gele.

Nummer	Vernetzer	x (Vernetzer)	w% (Monomere in THF)	w% (PPA an der Gesamtmasse Polymer)
87	A21-V	0.10	50	39.6
88	A21-V	0.10	50	39.6
89	A21-V	0.20	50	22.0
90	A21-V	0.20	50	22.0
91	A32-V	0.05	50	19.5
92	A32-V	0.05	50	19.5
93	A32-V	0.025	50	33.2
94	A32-V	0.025	50	33.2
95	A21-V	0.10	25	39.6
96	A21-V	0.10	25	39.6
97	A32-V	0.05	25	19.5
98	A32-V	0.05	25	19.5

Diese erste Syntheserieihe offenbarte einige praktische Probleme, welche bei der Verwendung der kurzen Vernetzer nicht auftraten. Das Trivialste davon war, dass die hohe Viskosität der Vernetzer ein exaktes Abwiegen der Komponenten stark erschwerte, da ihre Durchflussrate durch Kanülen, auch mit einem hohen Durchmesser, recht langsam waren. Daher wurden für alle weiteren Synthesen, vor der Zusammenstellung der Lösungen, eine 50:50 w:w-Mischung

der Vernetzer und abs. entg. THF hergestellt und diese abgewogen. Entsprechend wurde später anteilig weniger reines THF zugesetzt.

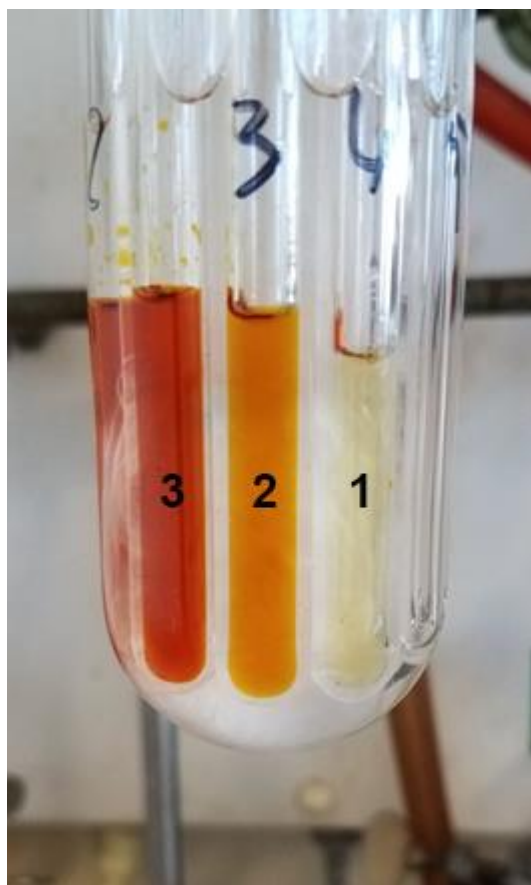


Abbildung 40: PPA/PDMS-Sticks in verschiedenen Phasen der Vergelung. **1:** Monomerlösung. **2:** Frisch initiierte, noch flüssige Lösung. **3:** Vollständig vergeltes Ansatz mit dunklerer Farbe.

Eine weitere Änderung gegenüber den reinen PPA-Sticks betrifft die Katalysatormenge. Durch die Reduktion der Menge der PPA-tragenden Monomere in der Polymerisationslösung um z.T. 80 % gegenüber den reinen PPA-Sticks müsste die Menge an Katalysatorlösung zum Initiieren der Polymerisation ebenfalls um 80 % sinken. Dies würde allerdings zu Mengen führen, welche mit einfachen Spritzen und Kanülen nicht mehr zuverlässig abzumessen sind. Daher wurde das M:I-Verhältnis für die PPA/PDMS-Copolymergele auf 250:1 abgesenkt. Es wurde die doppelte Menge Katalysatorlösung bei gleicher Konzentration eingesetzt. Um die Monomerkonzentration der Reaktionslösung gleich zu halten wurde entsprechend weniger Lösemittel eingesetzt.

Die Synthesen aller geplanten Sticks führten zu stabilen Gelen, was eine prinzipielle Kompatibilität des Katalysators mit dem zugesetzten Polymer belegt. Während der Synthese war zu beobachten, dass die Vergelung langsamer eintrat als bei den reinen PPA-Sticks und dass weniger Reaktionswärme abgegeben wurde. Beides kann durch die geringere PPA-Konzentration erklärt werden. Zudem sind die A21-V-Gele eher orange, anstatt der dunkelroten Farbe der reinen PPA-Sticks. Dies liegt in Teilen sicherlich ebenfalls an der geringeren Konzentration, könnte aber bereits ein Indiz für einen höheren Anteil cis-transoidaler Ketten sein. Abbildung 41 zeigt drei A21-V-Gele in verschiedenen Phasen der Vergelung. Rechts im Bild ist eine noch nicht initiierte Monomerlösung, mittig eine frisch initiierte Lösung und links ein vollständig vergeltes Stick nach ca. 5-6 min Reaktionszeit. Die Farbe der A32-V-Gele ist noch deutlich heller als die der A21-V-Gele und ist eher gelb als orange. Alle erhaltenen Sticks waren gummiartig elastisch, anders als die glasartig spröden reinen PPA-Sticks.

Ein weiterer praktischer Aspekt, welcher erst bei der Synthese offensichtlich wurde ist der, dass die hohe Viskosität der höher konzentrierten Reaktionslösungen die zügige Durchmischung des Katalysators stark erschwert. Hohe PDMS-Anteile und lange Vernetzernetzen verstärken das Problem. Während Sticks **87-89** gerade noch ausreichend durchmischt werden konnten, stellte sich nach der Aufarbeitung und Trocknung der Gele heraus, dass die Sticks **90-94** bereits mit bloßem Auge erkennbare Inhomogenitäten aufwiesen. Daher wurde in den nachfolgenden Synthesen hohe Konzentrationen um 50 w% zumindest für A32-V vermieden.

Die durchgängig homogenen Sticks wurden, wie die PPA-Sticks, durch isotropes Quellen gewaschen. Dabei war zu beobachten, dass die PPA/PDMS-Copolymergele insgesamt deutlich stärker quollen als ihre reinen PPA-Pendants. Insbesondere bei den Sticks aus niedriger konzentrierten Lösungen war dieses Verhalten auffällig stark ausgeprägt. Während sich der Durchmesser der Sticks **95** und **96** auf ca. 0.9 cm erhöhte, was bereits deutlich höher ist als der Durchmesser der gequollenen reinen PPA-Sticks, erreichten die Sticks **97** und **98** Durchmesser von ca. 1.1 cm. Um sie rissfrei trocknen zu können, mussten größere Glasröhrchen hydrophobisiert und verwendet werden.

Die Sticks wurden mit Lösungen verschiedener Analyten in CDCl_3 versetzt und bis zur homogenen Quellung regelmäßig durch ^2H -NMR-Spektren untersucht. Im Folgenden wird ihr Quellverhalten und ihre Spektrenqualität diskutiert. Eine Betrachtung ihrer Orientierungseigenschaften folgt im nächsten Abschnitt.

Die Zeit, welche benötigt wurde, bis sich ein Zustand homogener Quadrupolaufspaltung entlang der Gele einstellte, unterschritt die, bei den reinen PPA-Sticks benötigten Zeiten deutlich. Daher wurde bei dieser ersten Charge der Zeitpunkt der homogenen Quellung nicht exakt bestimmt. Ergebnisse aus späteren Quellexperimenten zeigten, dass bei PPA/PDMS-Copolymersticks mit 25 w% Monomerkonzentration mit Quellzeiten von 7-10 Tagen zu rechnen ist, bei Monomerkonzentrationen von 50 w% mit Quellzeiten von 11-14 Tagen. Dabei erreichen die Sticks beider Konzentrationen, aufgrund der unterschiedlich dicken Reaktionsgefäße, im trockenen Zustand ca. 3.6 mm Durchmesser und sind daher gut vergleichbar. Der Effekt des höheren Vernetzungsgrades durch die höhere Konzentration bei der Polymerisation ist also auch bei den PPA/PDMS-Copolymergelen deutlich zu erkennen. Bemerkenswert ist auch, dass keine

starken Unterschiede zwischen den Quellzeiten von A21-V-Sticks und A32-V-Sticks gleicher Konzentration auftraten. Damit scheint das PPA/PDMS-Verhältnis, in den betrachteten Grenzen, kaum einen Einfluss auf die Quellgeschwindigkeit zu haben. Insgesamt lagen damit die Quellzeiten deutlich unter denen der reinen PPA-Stick, die bei niedrigen Konzentrationen bei 18-21 Tagen lagen und bei hohen Konzentrationen nicht ermittelt werden konnte. Die Mobilität des Lösemittels scheint in den PPA/PDMS-Copolymersticks damit deutlich höher zu sein.

Qualitativ konnte außerdem beobachtet werden, dass die PPA/PDMS-Copolymersticks bis zum homogenen Zustand mehr Lösemittel aufnehmen als die reinen PPA-Sticks. Abbildung 42 zeigt PPA-Sticks und PPA/PDMS-Copolymersticks im trockenen und im anisotrop gequollenen Zustand. Der gequollene PPA/PDMS-Copolymerstick ist Stick **95**, mit einem zugeschnittenen Stick gleicher Parameter zum Vergleich. Der gequollene reine PPA-Stick ist ein C10-Stick mit 25 w% und $x(V) = 0.1$.



Abbildung 41: Vergleich von reinen PPA- und PPA/PDMS-Copolymersticks vor und nach der Quellung. Links: L-ValDecyl/C10. Rechts: L-ValDecyl/A21-V. Alle vier Sticks haben eine Zusammensetzung von $x(V)=0.1$ und $w%(M)=25$; gleich wie Stick **43** (C10) bzw. Stick **95** (A21-V)

Während bei C10-Sticks mit 25 w% im homogenen Zustand eine Verstreckung von ca. +70 % entlang der Röhrenachse beobachtet wurde lag dieser Wert für A21-V-Sticks mit 25 w% bei ca. +100%. Dies spricht für einen wahrscheinlich niedrigeren Vernetzungsgrad und potentiell höhere Affinität von $CDCl_3$ und PDMS im Vergleich zu PPA. Zudem war zu sehen, dass die überstehende Lösung über den PPA/PDMS-Copolymersticks bei längerer Lagerung nach und nach eine schwache Gelbfärbung annahm. Die wahrscheinliche Erklärung hierfür ist, dass die im Gel verbleibenden, unvernetzten Polymerreste nach und nach aus dem Netzwerk hinausdiffundieren. Dies konnte bei den reinen PPA-Sticks nicht beobachtet werden.

Lagert man die homogen gequollenen Polymersticks für längere Zeit unter Lösemittel lässt sich ein weiterer, deutlich langsamerer

Quellvorgang beobachten. Mit Erreichen einer uniformen Quadrupolaufspaltung entlang der Röhrenachse erhöht sich die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels nicht weiter, obwohl die Sticks weiter quellen und Lösemittel aufnehmen. Dieser Prozess ist sehr langsam und führt nur zu Verstreckungen von weiteren 5-15 % über den Verlauf mehrerer Monate. Während dieser Zeit beginnt die Quadrupolaufspaltung schließlich sogar wieder zu sinken. Das Maximum an Änderung wurde an einem A21-V-Stick beobachtet, der nach ca. 3 Monaten Quellzeit 8 % seiner maximal erreichten Quadrupolaufspaltung wieder verloren hatte. Veränderungen auf dieser Zeitskala sind höchstwahrscheinlich keine reinen Quellprozesse, sondern Ausdruck einer langsamen Veränderung der Netzwerkeigenschaften. Eine höhere Verstreckung bei ansonsten gleichen Parametern müsste eigentlich eine ebenfalls höhere Anisotropie der Ketten nach sich ziehen. Da während dieses Prozesses die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels aber fällt, ist zu vermuten, dass hier langsame Relaxationsprozesse des gespannten Netzwerkes ablaufen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich ein Teil der verschlauften Ketten unter dem mechanischen Stress nach und nach entwirren kann. Dies würde den tatsächlich beobachteten Vernetzungsgrad senken, was sowohl ein erhöhtes Quellvermögen als auch eine reduzierte Quadrupolaufspaltung nach sich ziehen sollte. Bindungsbrüche entlang der Ketten könnten den gleichen Effekt haben, sind unter den Lagerbedingungen der Proben, ohne direkten Lichteinfall bei RT, in diesem Zeitraum wahrscheinlich nicht der dominante Effekt.

Tabelle 4: Zusammensetzungen der Monomerlösungen der ersten PDMS-basierten Syntheseriehe, sowie die im homogenen Zustand erreichten Quadrupolaufspaltungen nach der Quellung mit CDCl_3 . Die Sticks **90-94** wiesen sichtbare Inhomogenitäten auf und wurden nicht verwendet.

Nummer	Vernetzer	x (Vernetzer)	w% (Monomere in THF)	w% (PPA an der Gesamtmasse Polymer)	$\Delta_\nu Q$ [Hz]
87	A21-V	0.10	50	39.6	146
88	A21-V	0.10	50	39.6	163
89	A21-V	0.20	50	22.0	110
95	A21-V	0.10	25	39.6	71
96	A21-V	0.10	25	39.6	73
97	A32-V	0.05	25	19.5	26
98	A32-V	0.05	25	19.5	28

Nach Erreichen des homogenen Zustands wurde die final erreichte Quadrupolaufspaltung aller Sticks ermittelt. Diese sind in Tabelle 4, zusammen mit der zugehörigen Zusammensetzung aufgelistet. Im trockenen Zustand hatten dabei alle Sticks einen Durchmesser von 3.6 mm ± 0.07 mm, mit Ausnahme der Sticks **97** und **98** welche einen Durchmesser von 3.4 mm aufwiesen. Die Ergebnisse entsprachen der Erwartung, dass eine Reduktion des Vernetzungsgrades ebenfalls eine reduzierte Quadrupolaufspaltung verursacht.

Die Quadrupolaufspaltungen der Sticks **87** und **88** lagen bei 146 Hz und 163 Hz, die von Stick **89** bei 110 Hz. Diese Veränderung ist auf den reduzierten PPA-Anteil von Stick **89** gegenüber den Sticks **87** und **88** zurückzuführen, welcher den Vernetzungsgrad senkt. Allerdings könnte auch eine stärkere Interaktion von CDCl_3 mit den PPA-Ketten gegenüber den PDMS-Keten der Grund dafür sein, dass die Quadrupolaufspaltung mit fallendem PPA-Anteil ebenfalls fällt. Insgesamt liegt damit die Quadrupolaufspaltung der höher konzentrierten PPA/PDMS-Copolymersticks in einer ähnlichen Größenordnung wie die der vergleichbaren reinen PPA-Sticks.

Die Sticks **95** und **96** erreichten Quadrupolaufspaltungen von 71 Hz und 73 Hz. Sie besitzen die gleiche Zusammensetzung wie die Sticks **87** und **88** und wurden lediglich in niedrigerer Konzentration polymerisiert. Damit kann die deutliche Reduktion der Quadrupolaufspaltung

zwischen diesen Stickpaaren ausschließlich auf den reduzierten Vernetzungsgrad zurückgeführt werden.

Die Sticks **97** und **98** erreichten Quadrupolaufspaltungen von jeweils 26 Hz und 28 Hz. Bei diesen Sticks ist vom geringsten Vernetzungsgrad aller hergestellten Gele zu rechnen. Sie wurden bei gleicher Konzentration hergestellt wie die Sticks **95** und **96**, weisen aber mit A32-V längere PDMS-Ketten und einen niedrigeren PPA-Anteil auf. Beides bedingt einen niedrigeren Vernetzungsgrad. Stick **89** weist einen ähnlichen PPA-Anteil auf, wurde aber in höherer Konzentration hergestellt und besitzt kürzere PDMS-Ketten. Beides bedingt einen höheren Vernetzungsgrad, der für die höhere Quadrupolaufspaltung sorgt.

Nach Erreichen des homogenen Quellzustands wurden CLIP-HSQC-Spektren der Proben aufgenommen um ihre Signalqualität und Orientierungsstärke zu beurteilen. Abbildung 43 zeigt das Spektrum von Stick **96**, der mit 35.2 mg (-)-IPC beladen wurde.

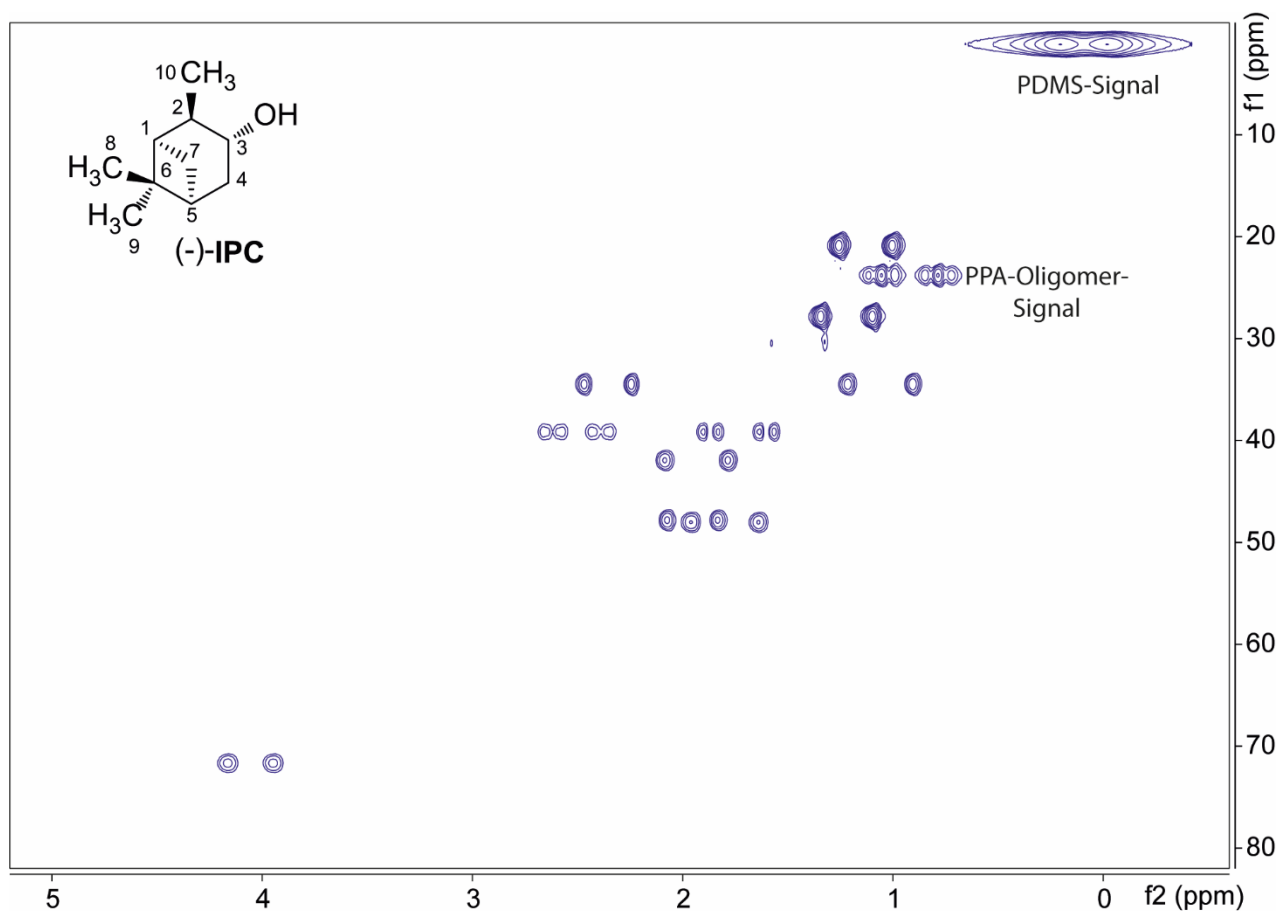


Abbildung 42: $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC-Spektrum von 35.2 mg (-)-IPC in CDCl_3 in Stick **96**. Es sind sichtbar weniger und weniger starke Oligomersignale erkennbar, zusätzlich zum PDMS-Rückgratsignal.

Wie auf den ersten Blick offensichtlich wurde ist die Spektrenqualität dieser Gele um ein Vielfaches besser als die selbst der besten reinen PPA-Gele. Vergleicht man dieses Spektrum mit dem Spektrum von Stick **15**, welches auf Seite 68 abgebildet ist fällt als erstes die nahezu vollkommene Abwesenheit von Fremdsignalen im Spektrum auf, exklusive dem breiten Signalpaar nahe [0/0] auf. Dieses Signalpaar wird vom Rückgrat der PDMS-Ketten verursacht. Die Signalpaare der unvernetzten PPA-Oligomere und Polymere z.B. bei einer ^1H -Verschiebung von 3.75 ppm sind in diesem Spektrum großteils abwesend. Lediglich eins der Oligomersignale, bei ca. [0.8/24] ist noch klar erkennbar. In späteren Proben, deren Experimente mit einer höheren Anzahl von Scans gemessen wurden konnten sie allerdings noch nachgewiesen werden. Trotzdem wurde damit das Ziel, die Reinigung der Sticks durch ein weitmaschigeres Netzwerk zu erleichtern, vollumfänglich erreicht.

Ebenfalls auffällig ist die deutlich geringere Verbreiterung der Analytensignale. Während man zunächst vermuten könnte, dass dies durch eine geringere Orientierungsstärke der PPA/PDMS-Copolymersticks verursacht wird, konnte durch die Auswertung der RDCs festgestellt werden, dass die Orientierungsstärke von IPC in Stick **96** sogar deutlich über der von Stick **15** liegt. Die in Stick **96**, bei einer Quadrupolaufspaltung von 73 Hz, gemessenen RDCs waren im Schnitt doppelt so groß wie die in Stick **15** gemessenen, bei einer Quadrupolaufspaltung von 44 Hz. Damit ist es wahrscheinlich, dass die reduzierte Signalschärfe in Stick **15** auf eine reduzierte translationale Freiheit des Analyten im Vergleich zu Stick **96** zurückzuführen ist. Dies deckt sich mit den Erwartungen an ein weitmaschigeres PPA/PDMS-Copolymergel und ist konsistent mit der Beobachtung, dass die Oligomere offenbar ebenfalls eine erhöhte Mobilität im Gel aufweisen. Dies erlaubte auch eine deutliche Reduktion der Messzeit. Das hier gezeigte Spektrum von Stick **96** wurde mit nur einem Viertel der Scans aufgenommen, die für das Spektrum von Stick **15** verwendet wurden.

Diese ersten Ergebnisse bestätigten die Annahme, dass eine Entfernung der Nebenprodukte der Polymerisation aus den PPA/PDMS-Copolymernetzwerken leichter möglich ist. Während das dreistufige Waschen der Sticks absolut ausreichend ist, um qualitativ hochwertige Spektren unter Testbedingungen, mit hohen Analytenmengen, zu erreichen, stellte sich die Frage, ob diese Gele auch unter Realbedingungen erfolgreich anwendbar wären. Zu diesem Zweck wurden zwei Sticks späterer Chargen einer 72-stündigen Soxhlet-Extraktion mit DCM unterzogen, nachdem sie bereits mit der Standardmethode aufgearbeitet wurden. Dabei wurden

Stick **133**, mit L-ValDecyl und A32-V ($x(V)=0.05$; $w\%(M)=42.5\%$), sowie Stick **184** mit L-ValDecyl und A21-V ($x(V)=0.10$; $w\%(M)=27.5\%$) ausgewählt. Die beiden Sticks wurden getrocknet und anschließend mit jeweils 2.7 mg und 3.0 mg (-)-IPC in 0.7 ml $CDCl_3$ zum quellen angesetzt. Nach Erreichen des homogenen Quellzustands wurden CLIP-HSQC-Spektren aufgenommen. Das aus Stick **184** erhaltene Spektrum ist in Abbildung 44 dargestellt.

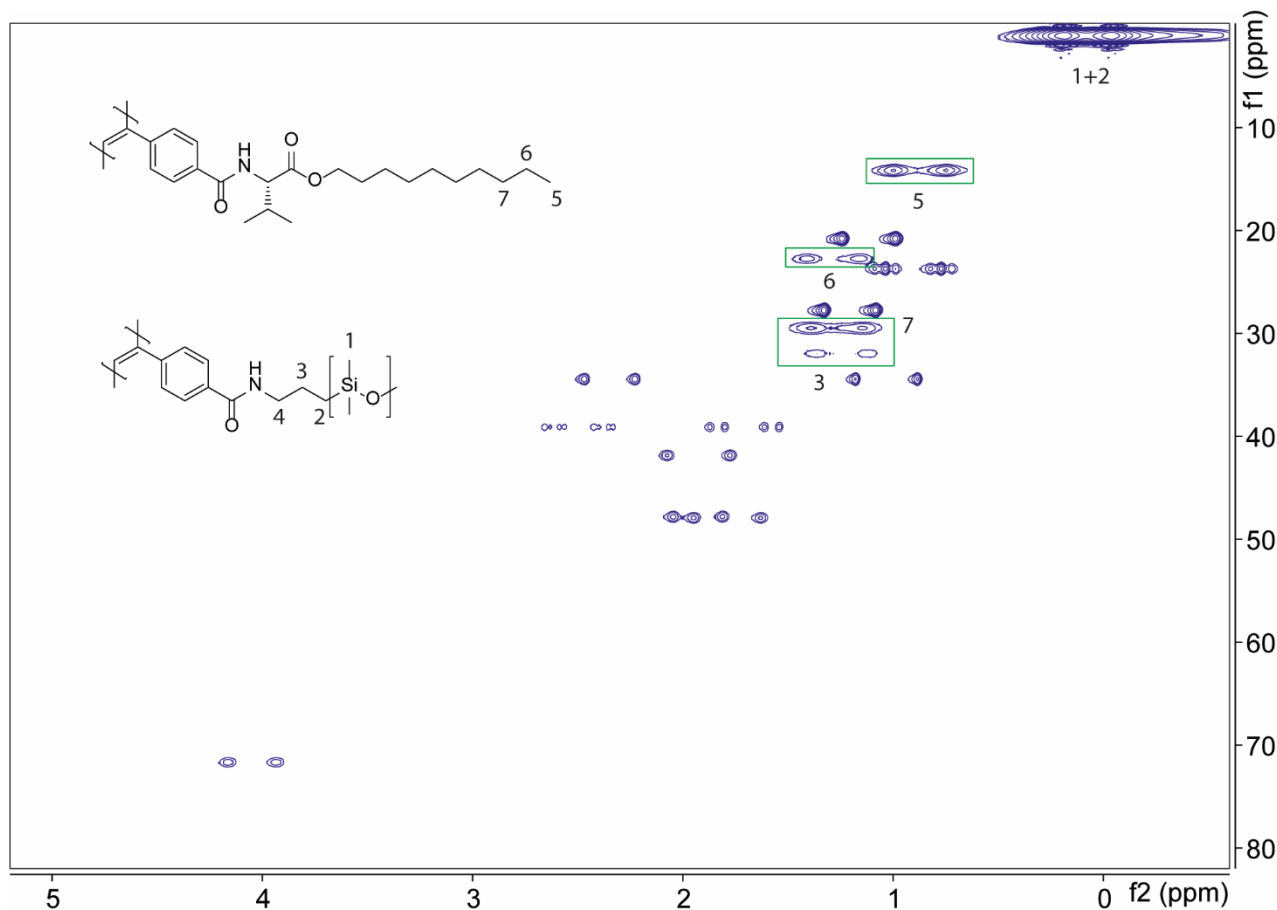


Abbildung 43: CLIP-HSQC-Spektrum von 3.0 mg (-)-IPC in Stick **184**. Die Strukturen der, den Stick ausmachenden Polymere sind schematisch dargestellt. Die vom PPA-Polymer verursachten Signale sind farblich markiert. Die Zuordnung der Fremdsignale erfolgte ausschließlich anhand ihrer chemischen Verschiebung.

Wie in der Abbildung klar erkennbar ist, sind die ursprünglich beobachteten Fremdsignale komplett abwesend, trotz der geringen Analytenmenge und langen Messzeit. Dafür beginnen andere, schwache und stark verbreiterte Fremdsignale aufzutreten, die höchstwahrscheinlich von den Polymeren stammen. Die auftretenden Signale können auf Basis ihrer chemischen Verschiebung wie oben gezeigt zugeordnet werden. Auffällig ist dabei, dass die meisten Signale komplett abwesend sind. Die Protonen **4** zeigen kein Signal, die Protonen **3** nur ein sehr schwaches und am Decylrest des PPA sind nur die letzten 3 Gruppen zu finden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass wie bereits oben diskutiert die eingeschränkte Beweglichkeit der

Polymerketten der Hauptgrund für die Signalverbreiterung im NMR ist. Der konformationell eingeschränkste Teil des Polymernetzwerks sind die PPA-Helices, und der sie umgebende Teil der Seitenketten der durch H-Brücken stabilisiert wird. Je größer die Entfernung zur Hauptkette ist, desto größer ist auch die konformationelle Freiheit der Gruppen und umso geringer ist die Signalverbreiterung. Daher sind nur die hier nummerierten, beweglichsten Teile des Netzwerks im NMR auch sichtbar.

Das in Abbildung 44 gezeigte Spektrum von Stick **184** wurde mit 64 Scans aufgenommen (ca. 530 min), gegenüber den 8 Scans (ca. 70 min) des in Abbildung 43 gezeigten Spektrums von Stick **96**. Die Signalqualität der Analytensignale selbst ist dabei unverändert gut und die Größenordnung der RDCs sehr ähnlich derer anderer Sticks identischer Zusammensetzung. Die Methode ist damit geeignet, um lösliche Moleküle restlos aus dem Gel zu entfernen, ohne die Geleigenschaften signifikant zu verändern. Damit sollte es auch möglich sein, die Analyten aus einem bereits beladenen Gel wieder zu entfernen. Die aus dem Gel extrahierten Rückstände wurden mittels MALDI-TOF-MS untersucht. Ein Ausschnitt des erhaltenen Spektrums ist in Abbildung 45 dargestellt.

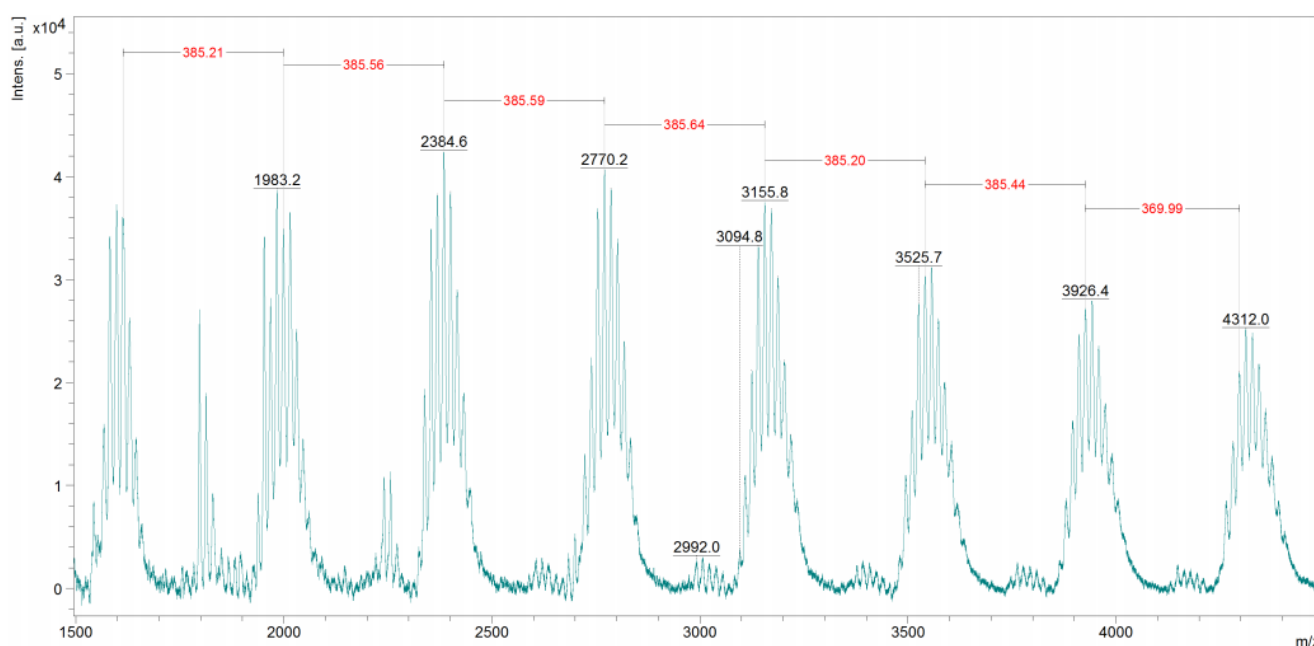


Abbildung 44: Ausschnitt aus dem MALDI-Spektrum des Soxhlet-Extrakts von Stick **184**. Der gemessene Abstand der Masse der Wiederholungseinheiten ist in Rot dargestellt.

Wie in der Abbildung zu sehen ist entspricht der Abstand der gefundenen Wiederholungseinheiten der Masse des L-ValDecyl Monomers. Damit kann bestätigt werden, dass auch nach den drei Tagen isotropen Quellens noch lösliche Polymerreste im Gel verbleiben.

Es wurden Peaks selbst bei $\geq 16\ 000$ m/z gefunden. Die Anzahl an Wiederholungseinheiten der diese Masse entspricht ist, unter Einbezug der TPV-Endgruppe, ≥ 42 Einheiten. Orientiert man sich an dem, von HEINEY et al. berechneten Modell für seine cis-transoidalen PPAs entspricht dies einer Helix mit einer Länge von ≥ 7.5 nm.^[153] YASHIMA et al. berechnete für das Alanin-basierte Pendant des hier betrachteten Polymers Persistenzlängen von 42.9 nm in CHCl₃ und 19.2 nm in THF.^[59] Sollte die Persistenzlänge des hier betrachteten Polymers in DCM nicht deutlich unter diesen Werten liegen ist davon auszugehen, dass die im Gel verbleibenden löslichen Polymerreste hauptsächlich als Stäbchen vorliegen, deren Längen den Großteil ihrer Ketten umfassen. Daher ist es nicht verwunderlich, dass diese Polymere nur schwer aus dem PPA/PDMS-Copolymernetzwerk und potentiell gar nicht aus dem reinen PPA-Netzwerk zu entfernen sind.

Im CLIP-HSQC-Spektrum traten neue, vorher nicht sichtbare Fremdsignale auf, die in Abbildung 44 markiert sind. Diese sind deutlich stärker verbreitert als die Analytensignale und die vorher gefundenen Fremdsignale und stammen damit höchstwahrscheinlich von den PPA-Polymerketten. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale passen zu den letzten drei CH₂-Gruppen und der CH₃-Gruppe am Ende der Decanol-Kette des L-ValDecyl-Monomers. Dieser Teil der Polymerseitenkette ist am weitesten vom Polymerrückgrat entfernt und damit auch am beweglichsten. Daher sind die Signale dieses Teils des Polymers auch am schärfsten, während die in ihrer Bewegung stärker eingeschränkten Teile der Polymerkette intensiver verbreiterte Signale haben. Damit dürften sie auch bei noch geringeren Analytenmengen kein Problem darstellen.

Die aus Stick 133 gewonnenen Spektren lieferten ähnliche Ergebnisse, mit dem einzigen Unterschied, dass die Fremdsignale noch weniger intensiv waren, was auf den geringeren PPA-Anteil im Gel zurückzuführen ist. Beide Vernetzer lassen also ein vollständiges Entfernen unvernetzter PPA-Ketten zu. Dadurch, dass der PDMS-Anteil der Polymermatrix der Sticks ein Restsignal außerhalb des relevanten Messbereichs generiert, und die PPA-Ketten aufgrund ihrer geringen Beweglichkeit ebenfalls nur sehr schwache Polymerrestsignale verursachen, ist dieses Copolymere PPA/PDMS-Alignmentmedium besonders geeignet um sehr geringe Analytenmengen zu untersuchen.

4.2.2 Orientierungs- und Differenzierungseigenschaften

4.2.2.1 Faktoren für eine gute Enantiodifferenzierung

Bei der Untersuchung der Orientierungseigenschaften lag der initiale Fokus auf dem Vergleich zwischen Homo- und Copolymersticks. Es sollte geklärt werden, inwiefern die Verwendung eines großen, achiralen Matrixanteils die Orientierungs- und Differenzierungsstärke beeinflusst. Um erste Erkenntnisse zu sammeln wurden Stickpaare der o.g. ersten PPA/PDMS-Copolymer-Syntheseriehe mit Lösungen verschiedener Analyten in CDCl_3 anisotrop gequollen. Bei den Sticks aus hochkonzentrierten Monomerlösungen konnte, aufgrund ihrer höheren Länge, ein Stick in zwei Stücke geteilt werden, die anschließend mit den Enantiomeren beladen wurden. Diese Stick-Stücke werden im Folgenden z.B. als Stick **88A** und Stick **88B** bezeichnet. Bei den Sticks aus niedriger konzentrierten Lösungen wurden die Paare mit identischen Parametern mit den korrespondierenden Enantiomeren eines Analyten beladen. Aufgrund ihrer sichtbaren Inhomogenitäten wurden die Sticks **90-94** nicht verwendet. Da sich bei der späteren Analyse der ^2H -Image-Spektren auch in Stick **87B** Inhomogenitäten zeigten, wurden die Daten aus diesem Stickpaar ebenfalls verworfen.

Das Stickpaar **89A** und **89B** wurde jeweils mit (+)-IPC und (-)-IPC beladen und nach Erreichen des homogenen Quellzustands wurden die RDCs extrahiert. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 46 dargestellt. Die extrahierten RDCs bewegen sich in einer Größenordnung, die eine Tensorberechnung ohne zu hohe Belastung experimenteller Unsicherheiten zulässt. Die SVD-Analyse der Daten ergab eine sehr gute Korrelation der experimentellen Werte mit den errechneten Werten aus dem Strukturmodell, mit $R^2 \geq 0.99$ und $Q \leq 0.1$ für die berechneten $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots. Da für alle Stickpaare dieser Charge Korrelationen dieser Güte oder besser erhalten wurden, werden im Folgenden die Korrelationen der theoretischen und experimentellen Werte nur noch dort diskutiert, wo ein neuer Analyt eingeführt wird oder die Werte abweichen.

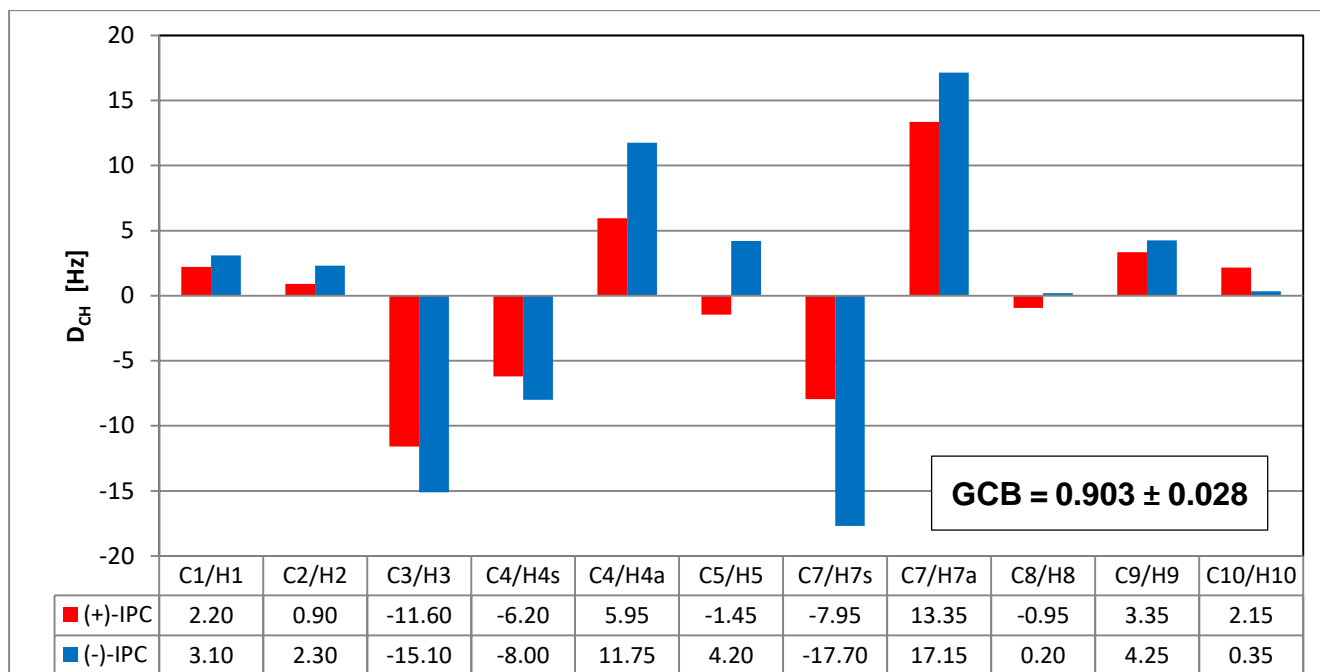


Abbildung 45: RDCs der Enantiomere von IPC in Stick **89A** ((+)-IPC) und Stick **89B** ((-)-IPC) (A21-V; x(V)=0.2; w%(M)=50%).

Die Größenordnung der beobachteten RDCs ist nahezu identisch mit denen der reinen PPA-Sticks **17** und **18**, obwohl die in Stick **89A** und **89B** gemessene Quadrupolaufspaltung mit 114 Hz nahezu doppelt so hoch lag wie die der reinen PPA-Sticks von 62 Hz. Dies zeigt ein weiteres Mal, dass die Quadrupolaufspaltung allenfalls innerhalb eines identischen oder sehr ähnlichen Systems herangezogen werden kann um die Orientierungsstärke eines Analyten vorherzusagen. Der für die Tensoren der Enantiomere berechnete GCB-Wert lag bei 0.903 ± 0.028 . Damit wurden die beiden Enantiomere, auch bei dem nur sehr geringen PPA-Anteil von 22 w%, stereospezifisch orientiert und können differenziert werden, wenngleich die Differenzierung weniger deutlich ausfällt als bei den bisher evaluierten reinen PPA-Sticks.

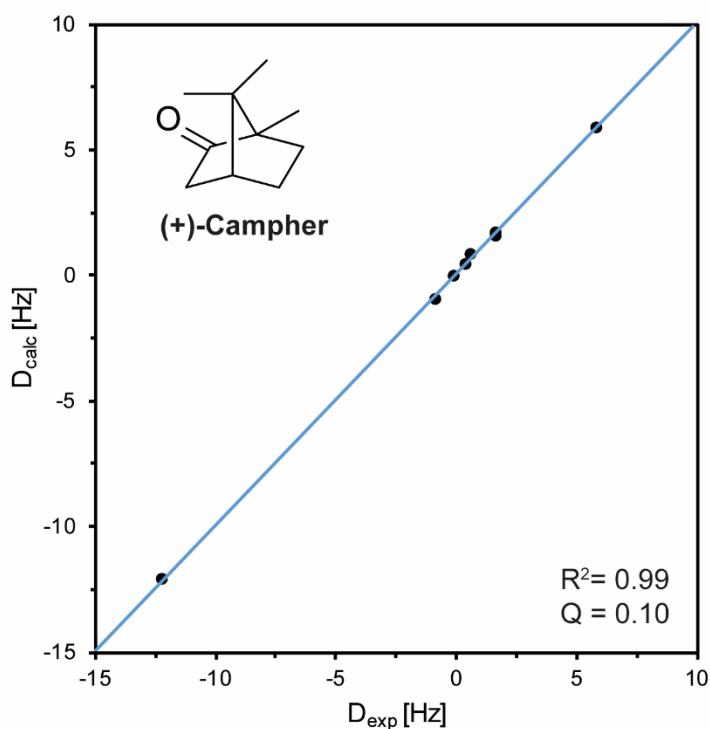


Abbildung 46: D_{exp}/D_{calc}-Plot der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (+)-Campher in Stick **88A**.

Das Stickpaar Stick **88A** und Stick **88B** wurde mit einem anderen Analyten als die bisherigen Sticks beladen: mit den Enantiomeren von Campher. Die Struktur von (+)-Campher ist im zugehörigen D_{exp}/D_{calc}-Plot von Stick **88A** dargestellt (Abbildung 47). Trotz der hohen Quadrupolaufspaltung von 169 Hz liegen die RDCs in ihrer Größenordnung unter denen von IPC in dem vergleichbaren Sticks **89A** und **89B**. Campher, ein H-Brücken-Akzeptor interagiert, trotz seiner ansonsten ähnlichen Struktur, augenscheinlich weniger stark mit den PPA-Ketten als der H-Brücken-Donor

IPC. Dieses Verhalten deckt sich mit jenem, dass in der korrespondierenden LLC-Phase beobachtet wurde.^[66] Trotzdem sind die RDCs für eine Auswertung ausreichend groß. Die Q-Faktoren der D_{exp}/D_{calc}-Plots lagen bei ≈ 0.10 ; die R²-Werte bei ≈ 0.99 . Damit korreliert dieser Datensatz ebenfalls gut mit den berechneten Daten aus dem Strukturmodell. Die RDCs beider Enantiomere sind in Abbildung 48 dargestellt.

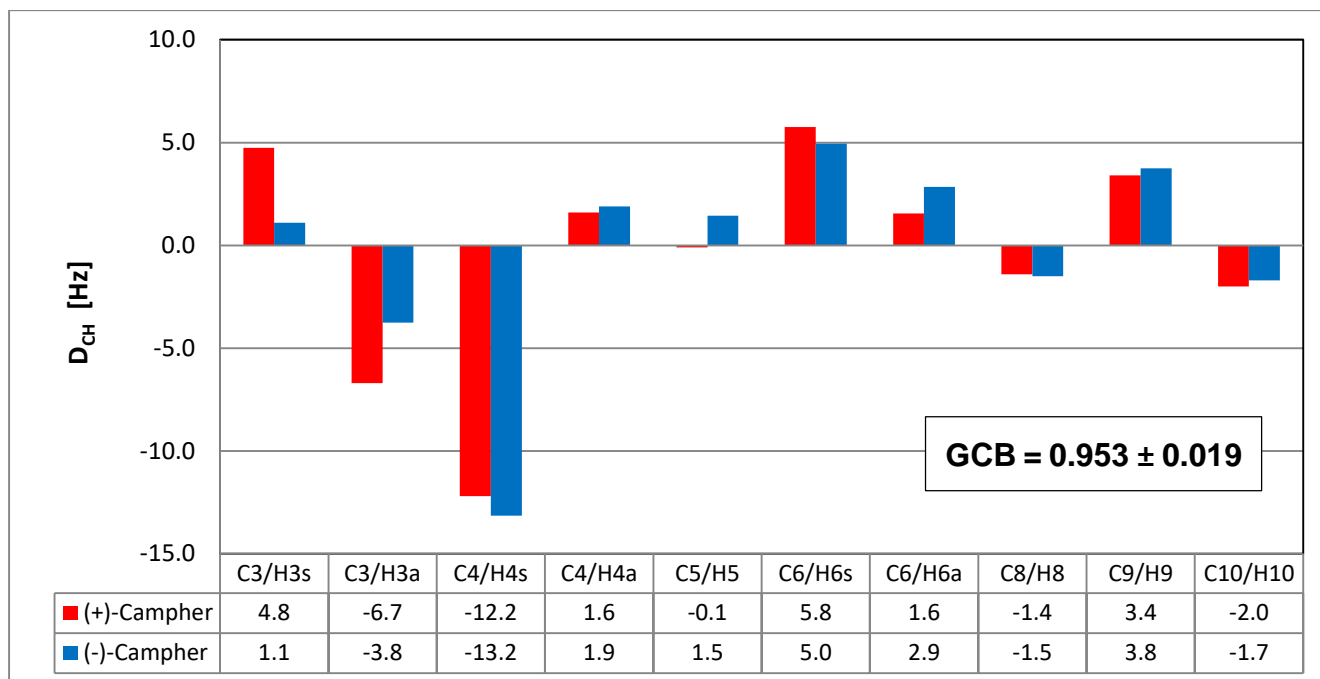


Abbildung 47: RDCs der Enantiomere von Campher in Stick **88A** ((+)-Campher) und Stick **88B** ((-)-Campher) (A21-V; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=50\%$).

Der für die Tensoren der Enantiomere berechnete GCB-Wert liegt bei 0.953 ± 0.019 . Damit liegt hier zwar eine Enantiodifferenzierung vor, allerdings ist sie deutlich schwächer als die Differenzierung von IPC in allen bisher vermessenen Medien. Dies stellt wieder eine leichte Abweichung zum Verhalten der korrespondierenden PPA-LLC-Phase dar, die gar nicht in der Lage ist Campher zu differenzieren.^[66] Trotzdem spiegelt sich hier das Verhalten der Phase zumindest insofern wieder, dass die Interaktion von Campher mit einem L-ValDecyl-Gel deutlich stereo-unspezifischer ist als die von IPC.

Auch die Stickpaare **95** und **96**, sowie **97** und **98** wurden mit den Enantiomeren von IPC zum Quellen angesetzt und die RDCs aus den Spektren der homogen gequollenen Sticks extrahiert. Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse der Messungen aus den Sticks **95** und **96**. Die Größenordnung der RDCs ist auch hier wieder ausreichend hoch. Sie liegt nur knapp unter der der Sticks **89A** und **89B**, bei einer deutlich geringeren Quadrupolaufspaltung von 74 Hz bzw. 77 Hz. Allerdings ist wegen des wechselnden Anteils an PPA, der hier bei 39.6 w% liegt, ein Vergleich wieder nur eingeschränkt möglich.

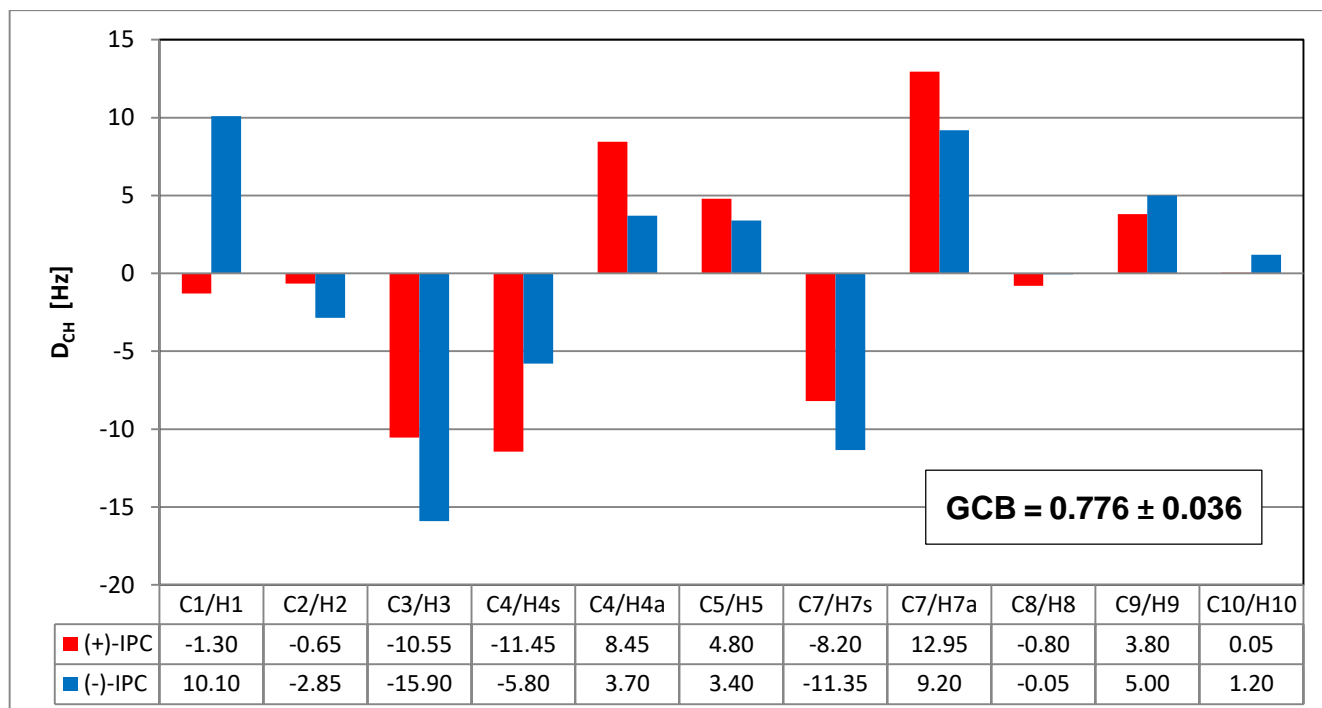


Abbildung 48: RDCs der Enantiomere von IPC in Stick **95** ((+)-IPC) und Stick **96** ((-)-IPC) (A21-V; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=25\%$).

Der für die errechneten Tensoren ermittelte GCB-Wert lag bei 0.776 ± 0.036 . Damit fällt die Differenzierung der Enantiomere von IPC in diesem Stickpaar, im Vergleich aller bisher betrachteten Gele, am stärksten aus. Damit ist ein erstes Indiz gegeben, dass die These, dass der Anteil an chiralem Material nicht der begrenzende Faktor der Enantiodifferenzierung ist, stützt. Um den Einfluss dieses Parameters vergleichen zu können wurde IPC zusätzlich in den Sticks **97** und **98** vermessen, welche mit A32-V vernetzt sind und einen noch geringeren PPA-Anteil aufweisen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 50 dargestellt.

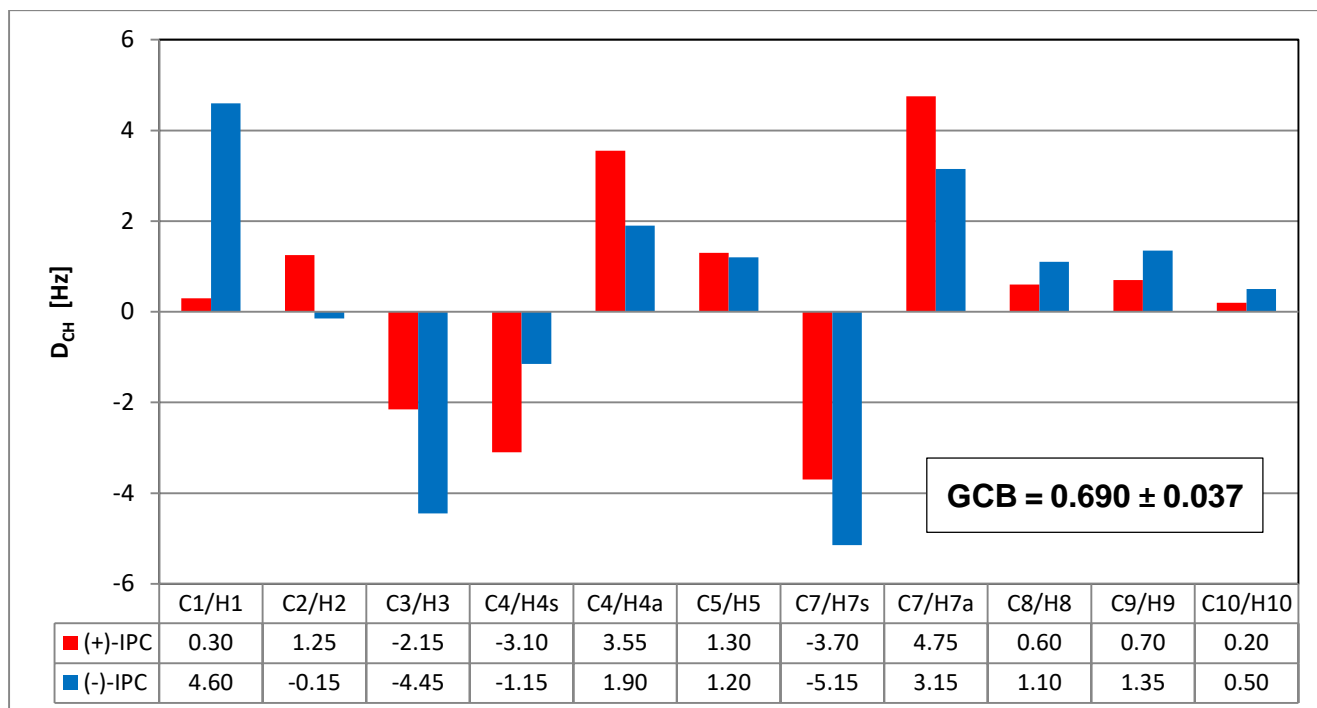


Abbildung 49: RDCs der Enantiomere von IPC in Stick **97** und Stick **98** (A32-V; $x(V)=0.05$; $w(M)=25\%$).

Die hier erhaltenen RDCs sind deutlich kleiner als die bisher betrachteten und bewegen sich an der Grenze dessen, was eine gesicherte Aussage über die Alignmenttensoren zulässt. Die Q-Faktoren der $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots liegen hier nur bei ≤ 0.2 ; die korrespondierenden R^2 -Werte bei ≥ 0.98 . Die erhaltene Quadrupolaufspaltung liegt bei 28 Hz. Dies wird zum Teil durch den etwas geringeren Durchmesser der Sticks verursacht, aber auch durch den noch geringeren Vernetzungsgrad der Sticks im Vergleich zu Stick **95** und Stick **96**, der durch den längeren Vernetzer A32-V und den geringeren PPA-Anteil von nur 19.5 w% bedingt wird. Der errechnete GCB-Wert für die Tensoren liegt bei 0.690 ± 0.037 und liegt damit sogar noch unter dem GCB der Sticks **95** und **96**. Tabelle 5 zeigt noch einmal die ermittelten GCB-Werte der hier diskutierten Stickpaare.

Tabelle 5: Vergleich der GCB-Werte von IPC und Campher in einigen PDMS und PPA-vernetzten Stickpaaren unterschiedlicher Zusammensetzung. Alle Messungen wurden in CDCl_3 durchgeführt. Detailliertere Ausführungen zur Zusammensetzung und deren Benennung sind bei den Tabellen 3 und 4 zu finden.

Nummer	Vernetzer	x (V)	w% (M)	w% (PPA)	Analyt	$\Delta_v Q$ [Hz]	GCB	Fehler
15/16	C10	0.10	21.7	100	IPC	48	0.797	0.048
88A/88B	A21-V	0.10	50	39.6	Campher	169	0.953	0.019
89A/89B	A21-V	0.20	50	22.0	IPC	114	0.903	0.028
95/96	A21-V	0.10	25	39.6	IPC	76	0.776	0.036
97/98	A32-V	0.05	25	19.5	IPC	28	0.690	0.037

Der niedrigste GCB-Wert für IPC, der bei den reinen PPA-Sticks erreicht wurde, war der GCB von 0.797 ± 0.048 der für die Sticks **15** und **16** ermittelt wurde. Diese hatten den niedrigsten Vernetzungsgrad aller reinen PPA-Sticks in denen beide Enantiomere gemessen wurden.

Der Grund dafür, warum die Enantiodifferenzierung von Stick **95** und **96** stärker ist als die der Sticks **89A** und **89B** ist bei der Betrachtung dieser beiden Stickpaare alleine nicht eindeutig. Die höhere Monomerkonzentration der Sticks **89A** und **89B** führt zu einem höheren Vernetzungsgrad, der bisher abträglich erschien, allerdings besitzen sie auch einen geringeren PPA-Anteil, was den Vernetzungsgrad wiederum senkt. Ob der PPA-Anteil darüber hinaus eine Rolle spielt blieb zunächst unklar, allerdings konnten die Daten aus Stick **97** und Stick **98** hier Aufschluss geben. Das Absenken des PPA-Anteils, der hier nur halb so hoch liegt wie bei den verglichenen Sticks, führt kontraintuitiverweise zu einer enantio-spezifischeren Orientierung statt zu einer unspezifischeren. Durch diese inverse Korrelation des PPA-Anteils mit der Stärke der Differenzierung ist zu vermuten, dass die Störungsfreiheit der Ketten tatsächlich der limitierende Faktor der Differenzierung ist. Wie allerdings an der geringeren Verlässlichkeit der Daten bereits sichtbar wird, kann diese Reduktion des PPA-Anteils und des Vernetzungsgrades nicht beliebig fortgeführt werden ohne die Aussagekraft des Datensatzes zu schmälern.

Diese ersten, vielversprechenden Ergebnisse lieferten Indizien für die Parameter, welche die Enantiodifferenzierung beeinflussen. Nach wie vor scheint ein geringerer Vernetzungsgrad in einer stärkeren Enantiodifferenzierung zu resultieren. Dies stützt die in Abschnitt 4.1.3 aufgestellte These, dass die Stereoregularität des Netzwerks durch die, beim anisotropen Quellen wirkenden Kräfte gestört wird, und diese Störung mit steigendem Vernetzungsgrad stärker wird. Dies scheint allerdings nicht der einzige limitierende Faktor zu sein, da ansonsten ein größerer Unterschied in der Enantiodifferenzierung der Sticks **95/96** und **97/98** zu beobachten sein müsste. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die, mit A32-V hergestellten Sticks zu einer deutlich schwächeren Orientierung führen und daher möglicherweise besser für größere Analyten geeignet sind.

Es wurden weitere Synthesen geplant, um mehr Erkenntnisse über eine mögliche, ideale Zusammensetzung zu erlangen. Da bisher keine systematische Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge, oder genauer des Monomer:Initiator-Verhältnisses bei der Polymerisation, stattgefunden hatte, wurde diese in einer folgenden Synthesereihe variiert. Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob sich dieser mögliche Einfluss auf beide Systeme erstreckt, wurden sowohl reine PPA- als auch PPA/PDMS-Copolymersticks hergestellt. Als Makroquervernetzer wurde A21-V ausgewählt. Für alle hergestellten Sticks dieser Reihe wurde ein Vernetzeranteil von $x(V)=0.1$ gewählt, bei einer Monomerkonzentration von 25 w% während der Polymerisation. Das Monomer:Initiator-Verhältnis wurde in Stufen von 250, über 500 bis 1000 variiert. Es wurden jeweils zwei Sticks mit identischen Parametern hergestellt und mit den Enantiomeren von IPC in $CDCl_3$ beladen, um anschließend die Quadrupolaufspaltung und die Enantiodifferenzierung vergleichen zu können. Da bei dem C10-Stickpaar mit dem niedrigsten M:I-Verhältnis beim Trocknen Risse auftraten konnten aus diesen Gelen keine Daten gewonnen werden. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 6: Ergebnisse der Syntheserieihe mit variablem M:I-Verhältnis. Die Daten von Stick 136 fehlen aufgrund von Rissen in diesem Stick.

Nummer	Vernetzer	M:I	$\Delta_{\nu}Q$ [Hz]	GCB	Fehler
135/136	C10	250	-	-	-
137/138	C10	500	61	0.620	0.040
139/140	C10	1000	67	0.694	0.036
142A/142B	A21-V	250	20	0.515	0.060
143/144	A21-V	500	26	0.580	0.054
145/146	A21-V	1000	30	0.602	0.051

Wie anhand der Tabelle zu erkennen ist, beeinflusst das M:I-Verhältnis sowohl die Quadrupolaufspaltung, als auch den GCB-Wert maßgeblich. Ein höheres M:I-Verhältnis sorgt für einen höheren Vernetzungsgrad und eine langsamere Vergelung, beeinflusst jedoch ansonsten die Zusammensetzung des Gels nicht. Daher eignet sich diese Syntheserieihe besonders gut um den Einfluss des Vernetzungsgrads isoliert zu betrachten.

Tatsächlich steigt mit dem M:I-Verhältnis auch die Quadrupolaufspaltung. Dieses Verhalten lässt sich sowohl bei den reinen PPA-Sticks, als auch bei den PPA/PDMS-Copolymersticks beobachten und bestätigt die Erwartungen. Diese Zunahme der Anisotropie der Polymerketten sollte sich auch in einer stärkeren Orientierung des Analyten widerspiegeln. Wie in Abbildung 51 zu erkennen ist, nimmt im Allgemeinen der Betrag der gemessenen RDCs mit steigendem Vernetzungsgrad ebenfalls zu, allerdings findet keine lineare Skalierung aller Werte statt. Während einzelne RDCs, wie z.B. die C_7H_{7a} -Kopplung, tatsächlich durchgehend zunehmen, ist dies für andere RDCs, wie z.B. die C_5H_5 -Kopplung nicht der Fall. Dies ist ein Zeichen dafür, dass der Alignment-Tensor nicht nur skaliert wird, sondern dass tatsächlich jedes Stickpaar unterschiedliches Alignment produziert.

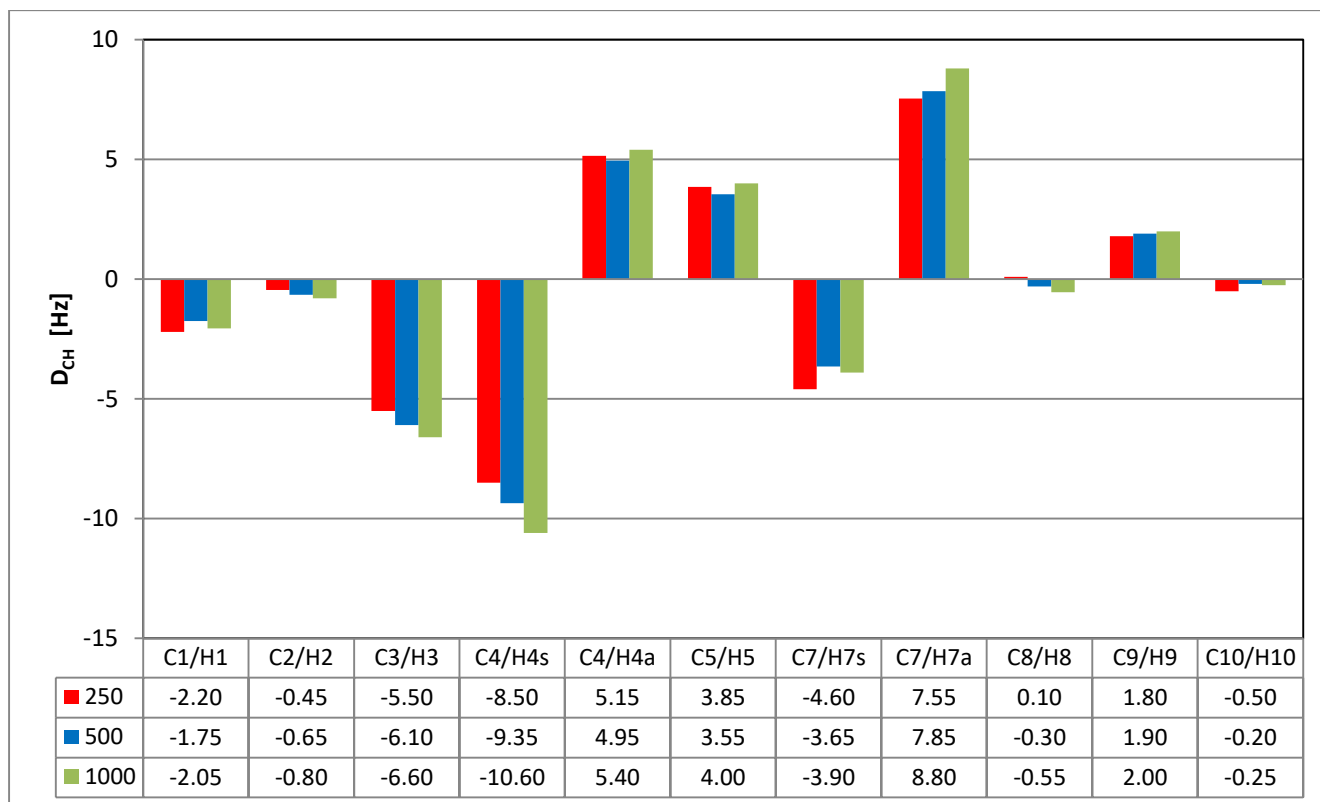


Abbildung 50: RDCs von (+)-IPC in den PPA/PDMS-Copolymersticks der Syntheserieihe mit variablem M:I-Verhältnis.

Dies wird auch durch die Ergebnisse der SVD-Analyse bestätigt. Während die Stärke der Orientierung mit dem Vernetzungsgrad zunimmt, sinkt die Enantiodifferenzierung. Ihr Maximum, gemessen am GCB-Wert, erreicht sie bei beiden Vernetzern in den Sticks mit dem niedrigsten Vernetzungsgrad. Auch hier erreichen die PPA/PDMS-Copolymersticks allerdings insgesamt eine höhere Differenzierung.

Damit scheinen die Stärke der Anisotropie des Mediums, und die damit zusammenhängende Orientierungsstärke, invers mit der Enantiospezifität der Orientierung zusammenzuhängen. Dies ist eine weitere Bestätigung der These, dass einer der limitierenden Faktoren der Enantiodifferenzierung dieses Systems die Störungsfreiheit der helikalen Ketten ist. Für die meisten weiteren PPA/PDMS-Copolymersynthesen wurde daher mit dem niedrigsten M:I-Verhältnis von 250 gearbeitet. Da allerdings die RDCs der hier vermessenen Gele eher an der Untergrenze dessen rangieren, was sich mit ausreichender Signifikanz auswerten lässt, wurde üblicherweise eine Konzentration von 27.5 w% anstatt von 25 w% verwendet, um den Durchmesser der Sticks zu erhöhen.

4.2.2.2 Stabilität der Orientierung bei Änderung der Gelparameter

Nachdem weitgehend geklärt war, welche Parameter zur Verbesserung der Enantiodifferenzierung variiert werden können, war als nächstes zu klären, inwiefern die Orientierung eines Analyten in Medien verschiedener Zusammensetzung ähnlich oder unterschiedlich ist. Diese Frage ist aus zweierlei Hinsicht interessant. Zum einen sind, selbst bei gleicher Auswahl der Parameter, bei verschiedenen Sticks geringfügige Unterschiede in der Zusammensetzung und Morphologie zu erwarten. Dies kann z.B. durch Unterschiede in der Einwaage, Verunreinigungen in der Monomercarge, z.T. desaktivierten Katalysator o.Ä. verursacht werden, den klassischen Problemen der Reproduzierbarkeit. Es stellt sich also die Frage, in welchem Parameter-Bereich eines Mediums der gleiche Analyt auch gleiche Orientierung erfährt, um Ergebnisse aus Sticks verschiedener Chargen vergleichen zu können. Zum anderen sind, bei den meisten Analyten, Datensätze aus mehr als einem Alignment-Medium vonnöten um eine hohe *diastereomeric differentiability* zu gewährleisten.^[122] Daher ist es ebenfalls von Interesse zu wissen, ob aus ähnlichen Medien potentiell unterschiedliche Datensätze zu generieren sind.

Zuallererst stellt sich die Frage, ob eine der bisher verwendeten Grundannahmen korrekt ist, nämlich die der enantiomeren Vertauschbarkeit. Konkreter formuliert: ob es zulässig ist anzunehmen, dass ein (+)-Enantiomer eines Analyten mit der Helix einer L-Aminosäure die gleiche Orientierung erfährt wie das (-)-Enantiomer des selben Analyten mit der Helix der korrespondierenden D-Aminosäure. Zu diesem Zweck wurde das literaturbekannte, auf D-Valin *ent*-**12** basierende Enantiomer des Monomers **5** hergestellt: *ent*-**5** bzw. D-ValDecyl. Die Synthese erfolgte dabei analog zum L-Monomer. Mithilfe dieses Monomers und A21-V wurden zwei Sticks mit $x(V)=0.1$, M:I=500 und einer Konzentration von 27.5 w% hergestellt, aufgearbeitet und mit den Enantiomeren von IPC in $CDCl_3$ beladen. Die Alignment-Tensoren dieser Sticks **151** und **152** wurden mittels SVD-Analyse ermittelt und die GCB-Werte ihrer Tensoren mit denen des Stickpaars **143/144** verglichen. Tabelle 7 zeigt die Matrix, welche die GCB-Werte der verschiedenen Tensorpaare darstellt.

Tabelle 7: GCB-Werte der Alignment-Tensoren der L-ValDecyl (**143** und **144**) und D-ValDecyl (**151** und **152**) Sticks mit den (+) und (-)-Enantiomeren von IPC. Die GCB-Werte der vertauschbaren Paare sind grün markiert.

		L-Val		D-Val	
		IPC	+	-	+
L-Val	+	-	0.587	0.584	0.999
	-	0.587	-	1.000	0.565
D-Val	+	0.584	1.000	-	0.563
	-	0.999	0.565	0.563	-

Wie anhand der Matrix zu erkennen ist führt die (+)-IPC/L-ValDecyl Kombination tatsächlich zu einer identischen oder zumindest kollinearen Orientierung wie die (-)-IPC/D-ValDecyl Kombination. Selbiges gilt für das andere korrespondierende Tensorpaar. Damit kann die getroffene Annahme als bestätigt angesehen werden. Auffällig ist außerdem, dass dieses Ergebnis erreicht wurde, obwohl die Monomerkonzentration der L-ValDecyl Sticks bei 25 w% lag, die der D-ValDecyl Sticks bei 27.5 w%. Damit scheint die Richtung der Orientierung von IPC, zumindest innerhalb dieser engen Grenzen, nicht von der Monomerkonzentration abzuhängen. Dieser Bereich ist bereits größer als das, was als üblicher Einwaagefehler anzunehmen wäre. Damit scheint, zumindest für diesen Parameter, kein Reproduktionsproblem zu bestehen.

Dies tangiert bereits den nächsten Aspekt, den es in dieser Fragestellung der Reproduzierbarkeit zu beleuchten gilt: Wenn die Zusammensetzung eines Mediums verändert wird um z.B. zu einer stärkeren Orientierung oder einer besseren Differenzierung zu gelangen, inwiefern kann es noch als das gleiche Medium betrachtet werden. Um diese Fragestellung zu klären wurden die Alignmenttensoren von IPC in einigen z.T. stark verschiedenen Gelen, auf Basis von A21-V und L-ValDecyl miteinander verglichen. Damit sollte ebenfalls Aufschluss darüber erhalten werden, inwieweit geringfügige Abweichungen in der Zusammensetzung noch Vergleiche zulassen. Die Zusammensetzungen der betrachteten Gele sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Sticks für den A21-V/L-ValDecyl Tensorvergleich.

Nummer	M:I	x (V)	w% (M in THF)
95/96	250	0.1	25
105A/105B	500	0.1	50
142A/142B	250	0.1	25
143/144	500	0.1	25
145/146	1000	0.1	25

Die Sticks dieser Reihe variieren sowohl im M:I-Verhältnis, als auch in ihrer Konzentration bei der Polymerisation. Als Maß für die Ähnlichkeit des Alignments zwischen diesen verschiedenen Sticks wurde der GCB-Wert der ignement Vergleiche gewählt. Bei identischem bzw. kollinearem Alignment sollte dieser Wert bei 1 liegen.

Das Stickpaar **95/96** besitzt zwar die gleiche Zusammensetzung wie der Stick **142**, stammt allerdings aus einer anderen Charge. Bei dieser Charge wurde während der Herstellung und Aufarbeitung beobachtet, dass die Polymerisation ungewöhnlich langsam war und die resultierenden Sticks dunkler und fester waren als andere Sticks identischer Zusammensetzung. Die Ursache war nicht klar zu identifizieren, auch wenn ein größtenteils inaktiver Katalysator und die daraus resultierenden wenigen, sehr langen Ketten die wahrscheinliche Ursache für dieses Verhalten sind: ein klassisches, wenn auch extremes Beispiel für ein Reproduktionsproblem. Daher wurde dieses Stickpaar in den Vergleich mit aufgenommen um in einer Art Modellversuch zu testen ob ein Gel mit einer ansonsten nicht weiter identifizierbaren Andersartigkeit ebenfalls vergleichbares Alignment produziert wie die restlichen Gele.

Die Matrix, welche die GCB-Werte aller möglichen Tensorpaare zeigt ist in Abbildung 52 dargestellt.

		95	96	105A	105B	142A	142B	143	144	145	146
	IPC	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
95	+	-	0.776	0.997	0.739	0.981	0.661	0.981	0.695	0.977	0.720
96	-	0.776	-	0.778	0.995	0.653	0.982	0.667	0.987	0.653	0.986
105A	+	0.997	0.778	-	0.734	0.971	0.670	0.981	0.706	0.977	0.732
105B	-	0.739	0.995	0.734	-	0.613	0.979	0.619	0.980	0.604	0.975
142A	+	0.981	0.653	0.971	0.613	-	0.519	0.993	0.558	0.992	0.589
142B	-	0.661	0.982	0.670	0.979	0.519	-	0.545	0.998	0.531	0.994
143	+	0.981	0.667	0.981	0.619	0.993	0.545	-	0.587	1.000	0.620
144	-	0.695	0.987	0.706	0.980	0.558	0.998	0.587	-	0.573	0.998
145	+	0.977	0.653	0.977	0.604	0.992	0.531	1.000	0.573	-	0.607
146	-	0.720	0.986	0.732	0.975	0.589	0.994	0.620	0.998	0.607	-

Abbildung 51: GCB-Matrix der Tensoren der Enantiomere von IPC in verschiedenen Gelen auf Basis von A21-V und L-ValDecyl. Homochirale Vergleiche sind grün markiert.

Wie in Abbildung 52 zu erkennen ist sind bei den homochiralen Vergleichen kaum Unterschiede in der Orientierung festzustellen. Mit einem minimalen Wert von 0.971 kann, unter Beachtung der üblichen Unsicherheiten der Methode, von nahezu identischem Alignment gleicher Enantiomere in allen betrachteten Gelen gesprochen werden. Dies gilt auch für das Stickpaar **95** und **96**. Das M:I-Verhältnis und die Konzentration bei der Polymerisation beeinflussen die Netzwerkdicke und damit höchstwahrscheinlich auch die Stereoregularität intensiv. Trotzdem können die hier betrachteten Sticks prinzipiell als das *gleiche Medium* betrachtet werden, deren Datensätze untereinander vergleichbar sind. Damit sind die Katalysatoraktivität und die Monomerkonzentration als eventuelle Ursache von Reproduktionsproblemen nur noch für die Stärke der Orientierung relevant, nicht mehr für die Orientierung an sich.

Da die Sticks der hier betrachteten Reihe alle den gleichen Vernetzeranteil besitzen, konnte dessen Einfluss auf das Alignment bisher nicht systematisch untersucht werden. Um diese Lücke zu schließen, wurde eine Syntheseriehe geplant, in der der Vernetzeranteil als einziger Parameter variiert wurde. Als System wurde wieder A21-V und L-ValDecyl gewählt, mit einem konstanten M:I-Verhältnis von 250 und einer Konzentration von 27.5 w%. Die Sticks wurden nach der Aufarbeitung mit (-)-IPC in CDCl_3 beladen und bis zur Homogenität quellen gelassen.

Tabelle 9 zeigt die Zusammensetzung der Sticks und ihre Quadrupolaufspaltung im homogenen Zustand.

Tabelle 9: Zusammensetzungen der Sticks der Syntheserieihe mit variablem A21-V-Anteil.

Nummer	x (V)	w% (PPA)	$\Delta_v Q$ [Hz]
362	0.025	74	-
363	0.050	58	77
364	0.075	47	87
365	0.100	40	83
366	0.125	34	80
367	0.150	29	82

Die Synthese der Sticks **363-367** war erfolgreich, wobei alle Sticks im trockenen Zustand den gleichen Durchmesser hatten. Dabei wiesen die Sticks mit einem höheren PPA-Anteil, bzw. geringerem Vernetzeranteil, eine höhere Festigkeit und geringere Elastizität auf als die Sticks mit einem geringeren PPA-Anteil. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass PPAs bei RT glasartig erstarrt vorliegen, PDMS hingegen ist bei dieser Temperatur gummiartig. Ebenfalls konnte beobachtet werden, dass alle Sticks, unabhängig vom PPA-Anteil, die nahezu exakt gleiche Farbe aufwiesen. Damit ist der Beweis erbracht, dass die unterschiedliche Färbung von reinen PPA- und PPA/PDMS-Copolymersticks kein Effekt der unterschiedlichen Konzentration ist, sondern tatsächlich durch den unterschiedlichen sterischen Zustand der PPA-Helices verursacht wird.

Stick **362** konnte nicht untersucht werden, da hier zwar eine Vergelung eintrat, diese aber nach der Trocknung nicht zu einem stabilen, zylindrischen Gel führte, sondern zu einem verzerrten Stäbchen, das sich nicht von der Röhrenwand lösen lies. Dies legt einen zu geringen Vernetzungsgrad nahe. Damit scheint spätestens unterhalb von $x(V)=0.05$ der Punkt erreicht, an dem ein fallender Vernetzeranteil tatsächlich auch zu einem geringeren Vernetzungsgrad führt. Auffällig ist ebenfalls, dass unter den stabilen Sticks zwar eine Änderung der Quadrupolaufspaltung stattfindet, allerdings ohne deutlichen Trend. Da sich allerdings hier

nicht nur der Vernetzungsgrad, sondern auch das Verhältnis der Polymere zueinander ändert kann dieser Effekt nicht eindeutig auf eine einzige Ursache zurückgeführt werden. Es ist zu erwarten, dass die Stärke der Interaktion zwischen CDCl_3 und PPA bzw. PDMS nicht in beiden Fällen exakt gleich ist.

Die RDCs von (-)-IPC in den Sticks wurden bestimmt und mittels SVD-Analyse die entsprechenden Alignment-Tensoren bestimmt. Die Korrelation der experimentellen Daten mit dem Strukturmodell war in allen Fällen zufriedenstellend. Abbildung 53 zeigt die GCB-Matrix für die bestimmten Tensoren.

Stick-Nr.		363	364	365	366	367
	mol% V	5	7.5	10	12.5	15
363	5	-	0.988	0.971	0.963	0.861
364	7.5	0.988	-	0.989	0.981	0.911
365	10	0.971	0.989	-	0.989	0.945
366	12.5	0.963	0.981	0.989	-	0.950
367	15	0.861	0.911	0.945	0.950	-

Abbildung 52: GCB-Matrix für die Tensoren von (-)-IPC in Sticks mit variablem Anteil von A21-V.

Wie in der Abbildung zu sehen ist, gibt es auch hier über einen breiten Parameterbereich keinen Unterschied in der Richtung der Orientierung, der als signifikant bezeichnet werden könnte. Die GCB-Werte der meisten Tensorpaare sind ≥ 0.971 . Ausnahmen sind alle Tensorpaare von Stick **367** (15 mol%), sowie das Paar von Stick **363** (5 mol%) und Stick **366** (12.5 mol%). Die Stärke der Orientierung hingegen ändert sich über den kompletten Bereich deutlich, wie in Abbildung 54 zu sehen ist. Dort sind beispielhaft die RDCs von (-)-IPC in den Stick **363**, **365** und **367** dargestellt.

Obwohl also die Stärke der Orientierung intensiv vom PPA-Anteil im Gel abhängt, und mit fallendem PPA-Anteil ebenfalls fällt, ändert sich die Richtung der Orientierung nur dann signifikant, wenn sehr große Unterschiede dieses Anteils vorliegen. Dies zeigt, dass die Interaktion von Analyt und Orientierungsmedium von PPA dominiert wird und liefert damit Indizien dafür, welche Interaktionen die Orientierung bestimmen. Die H-Brücken und dipolaren

Wechselwirkungen, welche zwischen IPC und den PPA-Seitenketten möglich sind, nicht aber mit den PDMS-Ketten, müssen hauptsächlich für die Orientierung verantwortlich sein.

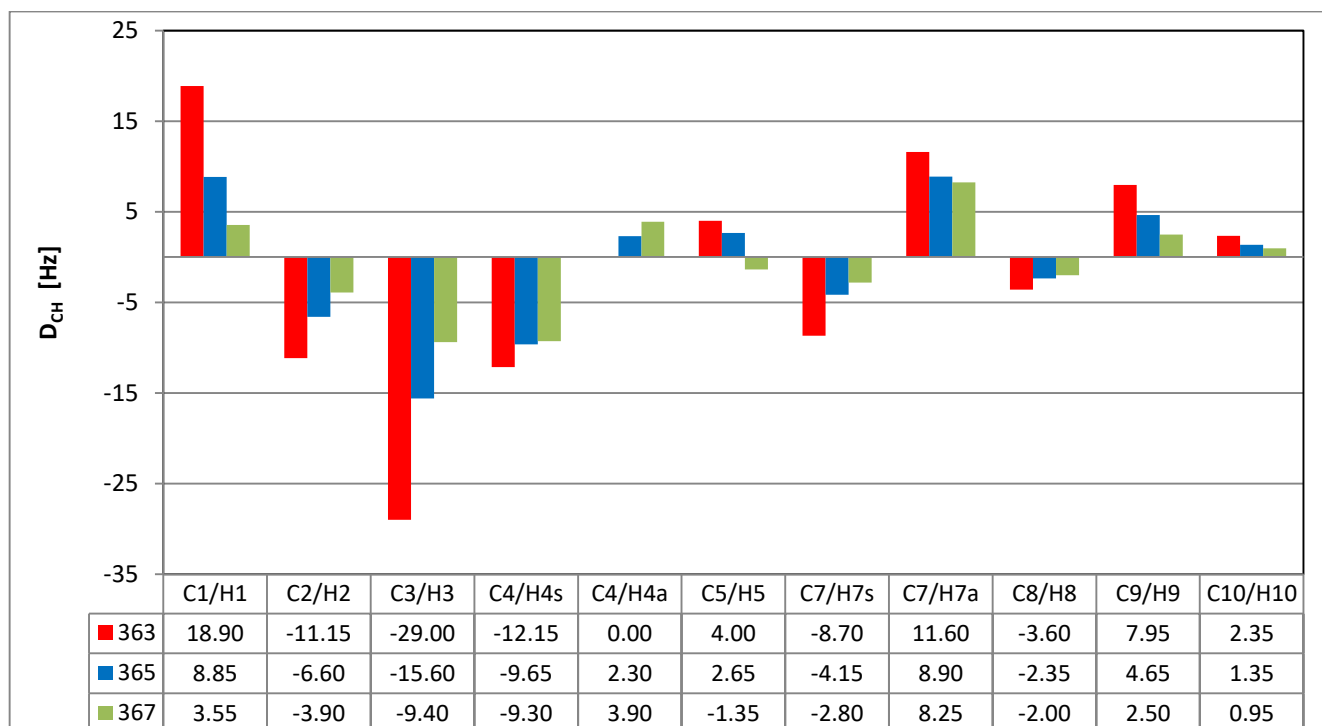


Abbildung 53: RDCs von (-)-IPC in drei Sticks der Syntheserieihe mit variablem A21-V-Anteil: Stick **363** mit 5 mol%, Stick **365** mit 10 mol% und Stick **367** mit 15 mol%.

Zusätzlich zeigen diese Daten, dass ungenaue Einwaagen der Monomere als Ursache von eventuellen Reproduktionsproblem ausgeschlossen werden können. Damit ist das PPA/PDMS-Copolymersystem in der hier verwendeten Synthesemethode ein sehr robustes System, das für einen sehr breiten Parameterbereich sehr ähnliche Orientierungen produziert, solange die Kombination aus Analyt, PPA-Monomer und Vernetzer nicht verändert wird. Gleichzeitig heißt dies allerdings auch, dass eine simple Änderung der Gelparameter kein geeigneter Weg ist einen *multi-alignment* Datensatz zu generieren.

Der hier festgestellte Zusammenhang zwischen dem PPA/PDMS-Verhältnis und der Orientierung erklärt auch eine Beobachtung, welche bereits zu einem früheren Zeitpunkt gemacht worden war: dass die Wahl der Länge des PDMS-Vernetzers die Orientierung beeinflusst. Dies war aufgefallen, als die Tensoren von drei Stickpaaren ähnlicher Zusammensetzung, aber mit unterschiedlichen Vernetzern verglichen worden waren: Sticks **97/98**, mit A32-V und $x(V) = 0.05$; Sticks **137/138** mit dem C10-Vernetzer und $x(V) = 0.10$; Sticks **143/144** mit A21-V und $x(V) = 0.10$. Alle Sticks wurden mit einem M:I-Verhältnis von

500 und einer Monomerkonzentration von 25 w% hergestellt. Die Tensoren der Enantiomere von IPC in diesen Stickpaaren wurden ermittelt und die GCB-Werte aller Tensorpaare ermittelt.

		A32-V		C10		A21-V		
		97	98	137	138	143	144	
		IPC	+	-	+	-	+	-
A32-V	97	+	-	0.724	0.701	0.552	0.877	0.648
	98	-	0.724	-	0.446	0.810	0.522	0.919
C10	137	+	0.701	0.446	-	0.690	0.928	0.612
	138	-	0.552	0.810	0.690	-	0.601	0.922
A21-V	143	+	0.877	0.522	0.928	0.601	-	0.581
	144	-	0.648	0.919	0.612	0.922	0.581	-

Abbildung 54: GCB-Matrix des Vernetzer-Vergleichs. Homochirale Vergleiche sind markiert.

Abbildung 55 zeigt die ermittelten GCB-Werte. Wie zu sehen ist erfährt IPC in allen drei Gelen deutlich unterschiedliches Alignment. Der Unterschied zwischen den reinen PPA-Sticks und den PPA/PDMS-Copolymersticks entsprach dabei den Erwartungen, da hier die PPA-Helices schließlich in sterisch sehr unterschiedlichen Zuständen vorliegen. Zu dem Zeitpunkt als dieser Vergleich angestellt wurde war allerdings nicht klar, was den ebenfalls deutlichen Unterschied zwischen den A21-V-Sticks und den A32-V-Sticks verursacht, da schließlich die Komponenten der Sticks chemisch nahezu identisch sind. Allerdings unterscheiden sich die hier betrachteten Sticks in ihrem Vernetzungsgrad und ihrem PPA/PDMS-Verhältnis deutlich: die Sticks 143/144 besitzen einen PPA-Anteil von 40.0 w%, während die Sticks 97/98 lediglich 19.5 w% PPA enthalten. Der Unterschied im Alignment zwischen Stick 97 und Stick 143 ist ähnlich groß wie der Unterschied zwischen Stick 363 und Stick 367, bei denen ebenfalls ein Stick einen doppelt so hohen PPA-Anteil wie der andere besitzt. Daher ist anzunehmen, dass die unterschiedliche Orientierung der Sticks 97/98 und 143/144 durch den unterschiedlichen PPA-Anteil verursacht wird. Es ist damit weiterhin zu erwarten, dass die Interaktion eines Analyten mit verschiedenen PPA/PDMS-Sticks ähnlich ist, solange das PPA-Polymer identisch ist. Ein mit L-ValDecyl/A32-V differenzierbarer Analyt sollte in L-ValDecyl/A21-V ebenfalls differenzierbar sein.

4.2.2.3 Analyten-kompatibilität der Methode

Nachdem das Orientierungs- und Differenzierungsverhalten einer einzigen Kombination aus Aminosäuren-Seitenkette und Analyt intensiv beleuchtet wurde, fiel der Fokus als nächstes darauf, die Breite der Anwendbarkeit der grundlegenden Methode zu prüfen.

Informationen darüber, welche Art von Analyt mit welcher Art von Medium kompatibel ist, sind für potentielle Anwender von großem Interesse. Moleküle mit ungeklärter Konfiguration, insbesondere Naturstoffisolate, sind üblicherweise nur in sub-Milligramm-Mengen verfügbar und eine Präparation vieler verschiedener Orientierungsmedien mit diesen Analyten sind daher nicht umsetzbar. Bisher ist in der Literatur keine deterministische Methode bekannt, mit der sich die Kompatibilität von Medium und Analyt voraussagen lässt. Allerdings sind im AK Reggelin bereits eine große Anzahl an strukturell ähnlichen PPA-LLCs mit einer Vielzahl an Analyten kombiniert worden. Daher sollte geklärt werden, inwiefern sich Erkenntnisse über die Analyt-Kompatibilität von PPA-LLC-Phasen auf die in dieser Arbeit betrachteten Gele übertragen lassen, um diese empirischen Erkenntnisse für Anwender der Gele nutzbar zu machen. Die höchste Anzahl an Datensätzen liegt dabei für das ValDecyl-Polymer vor. Eine Reihe von ValDecyl-Copolymersticks wurden mit einigen dieser Analyten beladen und die Orientierungs- und Differenzierungseigenschaften untersucht.

Als einer der ersten Analyten wurde der Monoterpen-Kohlenwasserstoff α -Pinen eingesetzt. Dies geschah in erster Linie um auszuloten ob, wie schon bei den ValDecyl LLC-Phasen, polare Gruppen notwendig sind um eine ausreichend hohe Orientierungsstärke zu erreichen.^[103] Zwei Sticks auf Basis von L-ValDecyl und A21-V, mit $x(V) = 0.1$; M:I = 500 und einer Monomerkonzentration von 27.5 w% in der Polymerisationslösung wurden mit den Enantiomeren von α -Pinen beladen und bis zum homogenen Zustand gequollen. Anschließend wurden CLIP-HSQC-Spektren der Proben aufgenommen und die RDCs extrahiert. Diese sind in Abbildung 56 dargestellt.

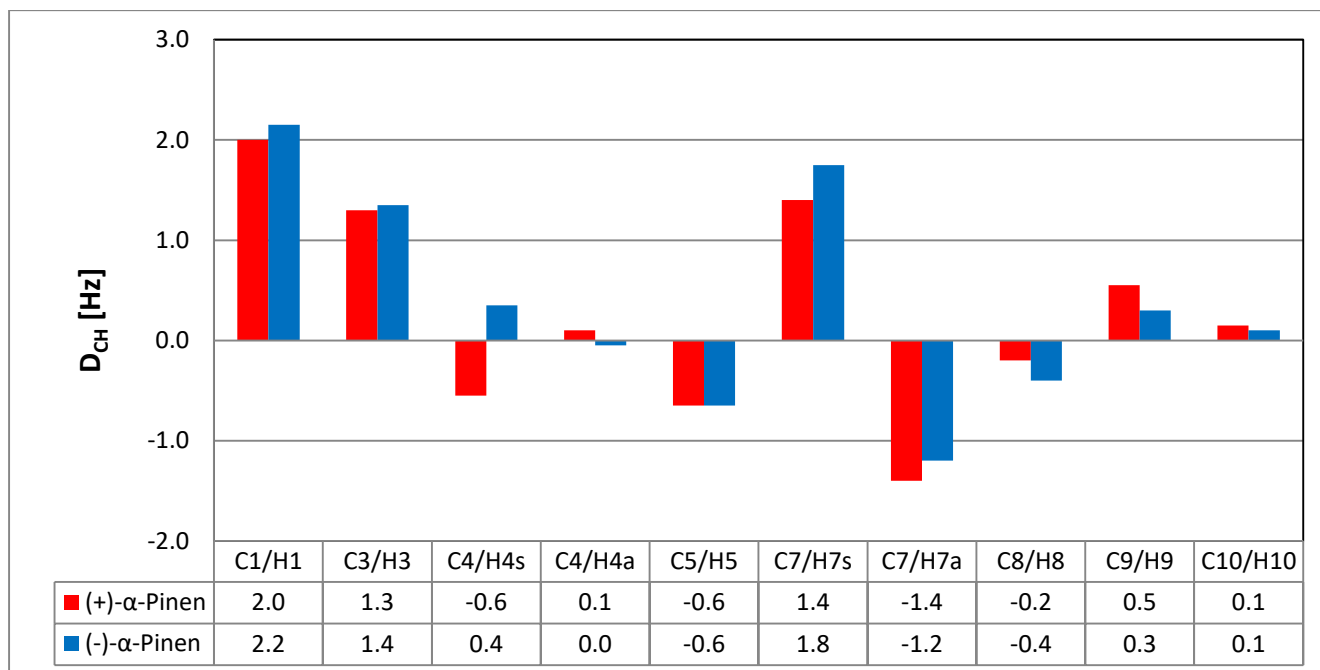


Abbildung 55: RDCs der Enantiomere von α -Pinen in Stick **153** und Stick **154** (A21-V; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$).

Wie in der Abbildung unschwer zu erkennen ist, bewegen sich die RDCs in einem extrem niedrigen Bereich von ≤ 2.2 Hz. Damit liegen sie deutlich unter dem Bereich, der Aussagen über die Orientierung der Analyten mit akzeptabler Sicherheit zulässt. Das Orientierungsverhalten von α -Pinen in ValDecyl/A21-V Sticks entspricht damit den Erwartungen, weshalb man sich polareren Analyten für die weiteren Untersuchungen zuwandte.

Das einzige Stickpaar, in dem Campher bisher vermessen worden war, Stickpaar **88A/88B**, bestand aus L-ValDecyl und A21-V, mit $x(V) = 0.1$; $M:I = 500$ und einer Monomerkonzentration von 50 w%. Nachdem die Enantiodifferenzierung von Campher in diesem Stickpaar, mit einem GCB von 0.953 ± 0.019 , noch nicht vollständig zufriedenstellend war wurde ein weiteres Stickpaar mit Campher in $CDCl_3$ beladen. Das gewählte Stickpaar **149/150** bestand aus L-ValDecyl und A21-V, mit $x(V) = 0.1$; $M:I = 500$ und einer Konzentration von 27.5 w% in der Polymerisationslösung. Damit wurde der gleiche Vernetzeranteil gewählt wie zuvor, allerdings bei deutlich geringerer Konzentration. Dies geschah mit dem Ziel durch den niedrigeren Vernetzungsgrad und die daraus resultierende Störungsfreiheit der Ketten, eine höhere Enantiodifferenzierung zu erreichen.

Die RDCs der beiden Enantiomere wurden extrahiert und auf ihrer Basis die Alignmenttensoren berechnet. Die $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots aus der entsprechenden SVD-Analyse sind in Abbildung 58 dargestellt.

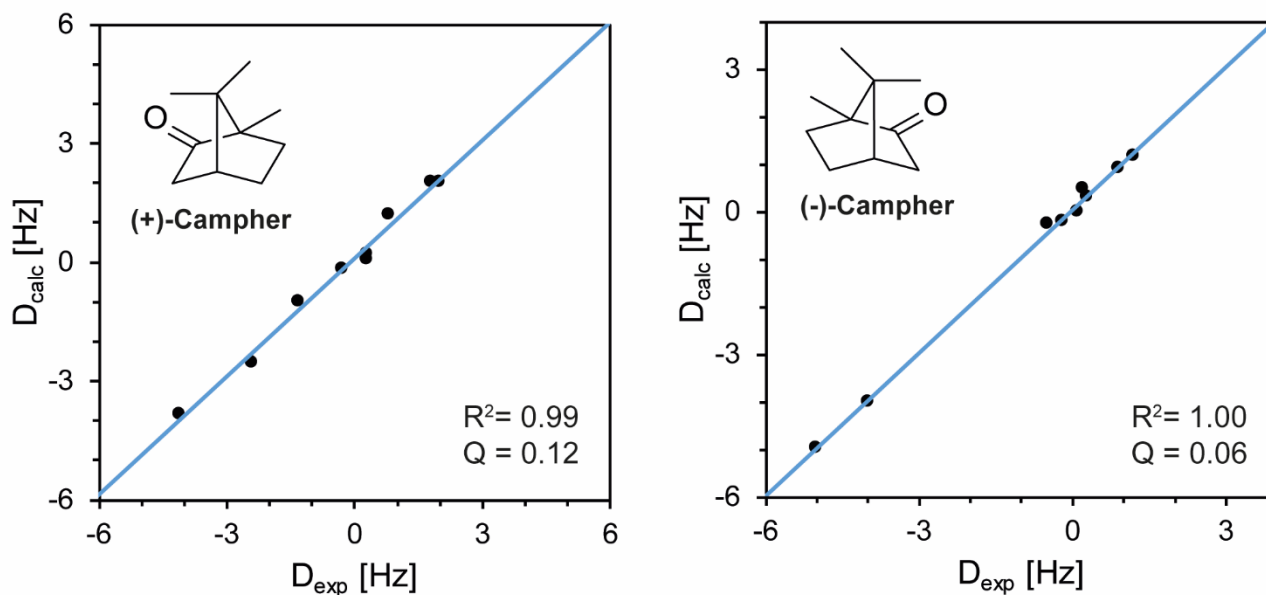


Abbildung 56: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von Campher im Stickpaar 149/150.

Wie in Abbildung 57 zu erkennen ist, liegt eine gute Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten Werte vor. Damit ist eine Berechnung des GCB-Wertes sinnvoll, obwohl die Orientierungsstärke recht schwach zu sein scheint. Der Vergleich der RDCs ist in Abbildung 58 dargestellt.

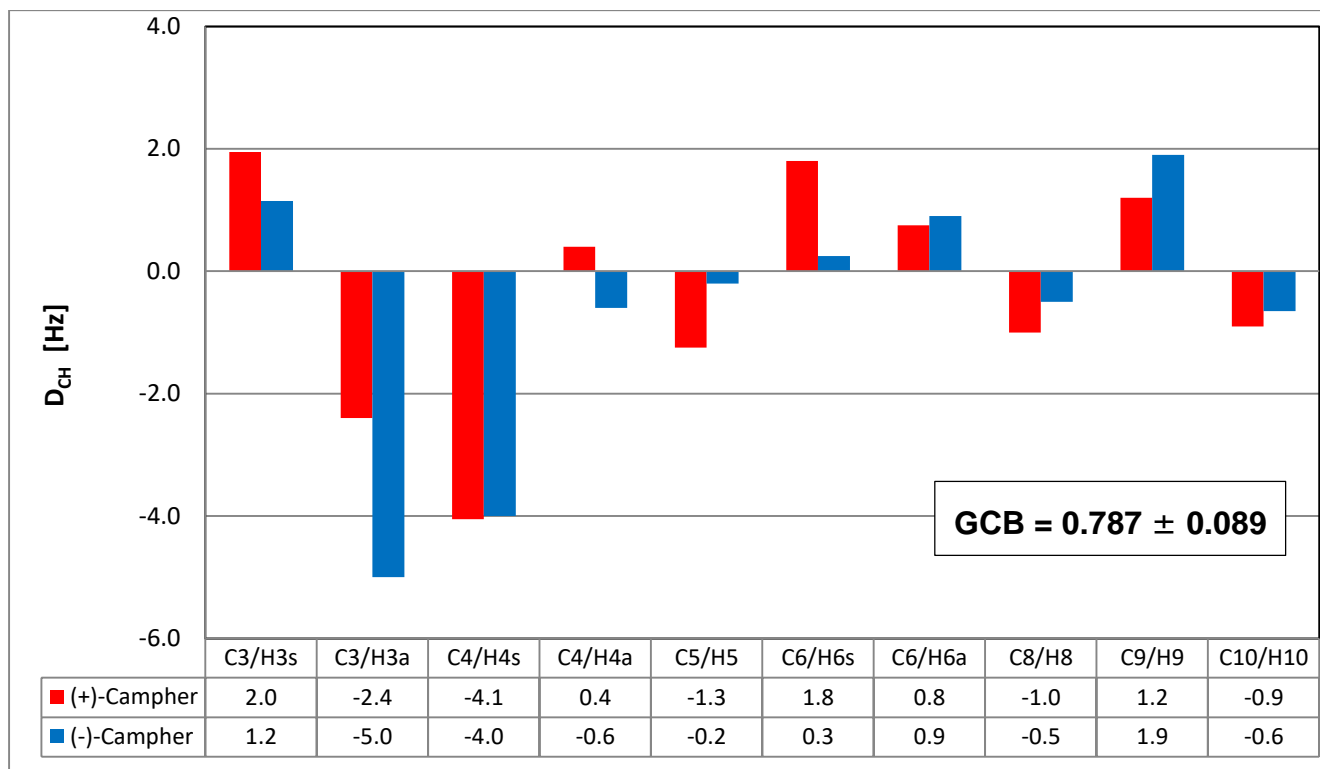


Abbildung 57: RDCs der Enantiomere von Campher in Stick 149 und Stick 150 (A21-V; x(V)=0.1; w%(M)=27.5%)

Der GCB-Wert dieses Tensorpaars beträgt 0.787 ± 0.089 . Damit liegt hier eine deutliche Enantiodifferenzierung vor, womit das Ziel einer höheren Differenzierung durch einen niedrigeren Vernetzungsgrad erreicht wurde. Allerdings brachte dies auch eine deutlich geringere Orientierungsstärke und damit auch einen größeren Einfluss der experimentellen Unsicherheiten mit sich. Dies spiegelt sich unter anderem in dem relativ hohen Fehlerbereich des GCB-Wertes wider, der sich aus der Monte-Carlo-Fehleranalyse ergibt, sowie dem höheren Q-Faktor von 0.12 für Stick 149. Trotz der insgesamt geringeren Zuverlässigkeit der Daten ist der Unterschied in der Orientierung der Enantiomere signifikant hoch. Damit setzt sich das Orientierungsverhalten der L-ValDecyl PPA/PDMS-Copolymersticks signifikant von der korrespondierenden LLC-Phase ab, mit der KRUPP einen GCB-Wert von 0.99 für die Enantiomere von Campher erreichte.^[103]

Diese erfolgreiche Differenzierung eines H-Brücken Akzeptors ist ein deutliches Alleinstellungsmerkmal der PPA/PDMS-Copolymergele, da die LLC-Phase des nativen L-ValDecyl-Polymers in KRUPPs Arbeiten ausschließlich H-Brücken Donore gut zu differenzieren schien. Die Strukturen, der von KRUPP untersuchten Analyten, zusammen mit ihren GCB-Werten in L-ValDecyl-LLC-Phasen, sind in der untenstehenden Abbildung 59 dargestellt.

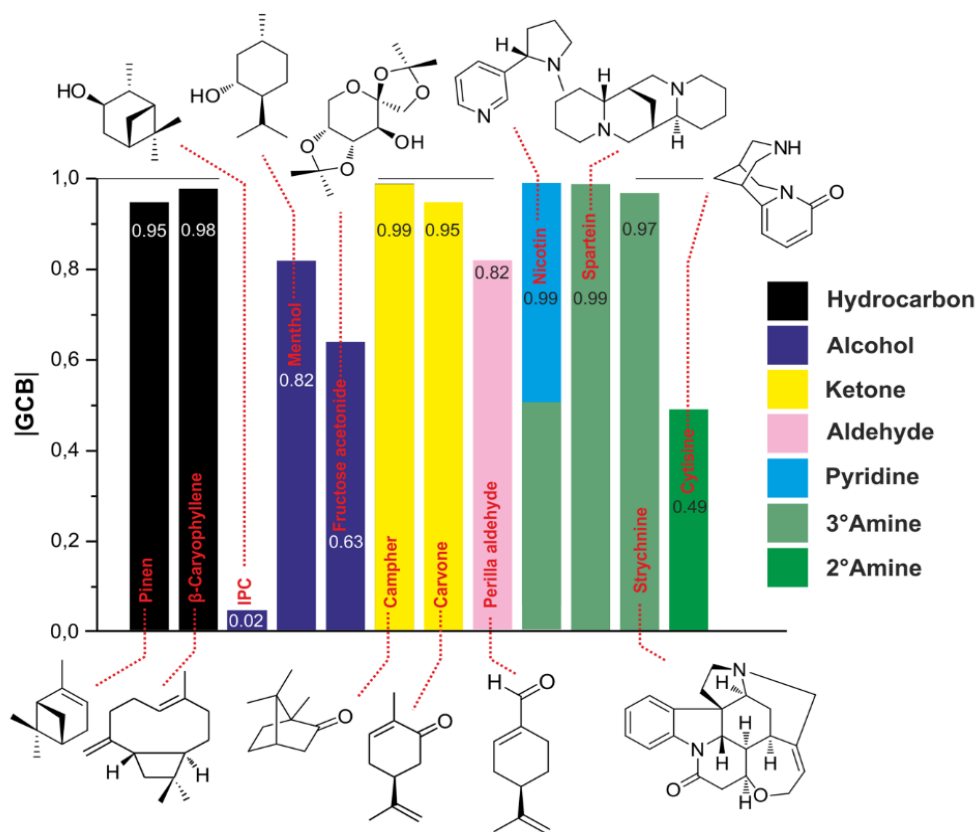


Abbildung 58: In der LLC-Phase von Poly-L-ValDecyl orientierte Analyten mit den zugehörigen GCB-Werten. Abbildung aus Literatur entnommen.^[66]

Wie in Abbildung 59 zu erkennen ist befanden sich unter den dort getesteten Analyten 5 mit guter Enantiodifferenzierung: drei Alkohole, ein sekundäres Amin und ein Aldehyd, der mutmaßlich in seiner Enol-Form interagiert.^[66] Dass nun die ValDecyl/PDMS-Sticks mit Campher ein Keton differenzieren konnten warf die Frage auf, ob noch andere H-Brücken Akzeptoren differenzierbar wären. Daher wurden weitere H-Brücken Akzeptoren in PPA/PDMS-Sticks vermessen, um dieses Verhalten weiter zu untersuchen und Aufschluss über das charakteristisch andere Orientierungsverhalten zu erlangen.

Als nächster, zu untersuchender Analyt wurde Strychnin ausgewählt. Während dieser Analyt zwar größer ist als die bisher Betrachteten, hat er dennoch eine ähnlich starre, kugelhähnliche Form mit einem geringen Querschnittsverhältnis. Darüberhinaus besitzt Strychnin verschiedene, als H-Brücken-Akzeptoren fungierende Gruppen, mit einem tertiären Amid, einem tertiären Amin sowie einer Etherfunktionalität. Wie in Abbildung 59 zu sehen ist, konnte auch Strychnin in der LLC-Phase von Poly-L-ValDecyl nicht differenziert werden. Da nur das (-)-Enantiomer von Strychnin natürlich vorkommt, wurden hier für die Analyse nicht zwei

Enantiomere in L-ValDecyl-Sticks orientiert, sondern nur das natürliche Enantiomer in Sticks auf Basis der beiden ValDecyl-Enantiomere. Die beiden dafür verwendeten Sticks: **173** für D-ValDecyl und **185** für L-ValDecyl, besaßen beide die gleiche Zusammensetzung wie die oben bereits für Campher verwendeten Sticks **149** und **150**. Diese hatte sich als guter Kompromiss zwischen einem niedrigen Vernetzungsgrad und ausreichender Orientierungsstärke erwiesen und wurde daher in folgenden Experimenten als „Standardrezeptur“ häufig eingesetzt. Von 21 möglichen Kopplungen waren 19 sicher aus den CLIP-HSQC-Spektren extrahierbar. Die erhaltenen RDCs sind in Abbildung 60 dargestellt.

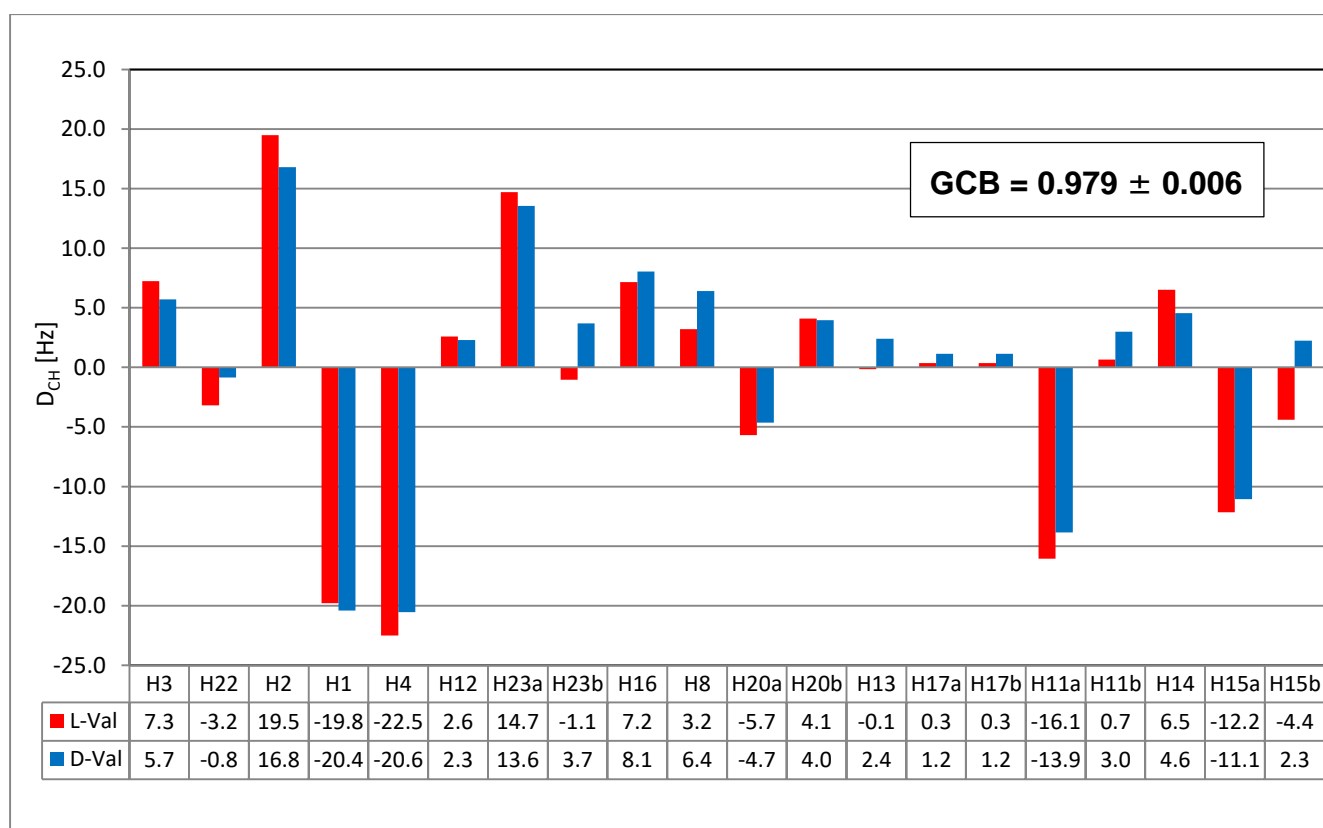


Abbildung 59: RDCs von (-)-Strychnin in CDCl_3 in Stick **173** (D-ValDecyl) und Stick **185** (L-ValDecyl) (A21-V; $x(V)=0.1$; $w(M)=27.5\%$). Bei der Bezeichnung der RDCs wurden aus Platzgründen nur die Protonen genannt.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist wurden RDCs auf einer Spanne von -22.5 Hz bis 19.5 Hz extrahiert, die GDOs lagen bei $0.975 \cdot 10^{-3}$ für D-Val und $1.132 \cdot 10^{-3}$ für L-Val. Damit erfährt Strychnin die bisher stärkste Orientierung aller vermessenen Analyten. Dies ist möglicherweise ein Effekt des höheren sterischen Anspruches des Analyten an sich. Anhand der RDCs wurden durch SVD die Alignment-Tensoren des Analyten in beiden Sticks berechnet und deren GCB-Wert gebildet. Abbildung 61 zeigt die $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der beiden Datensätze.

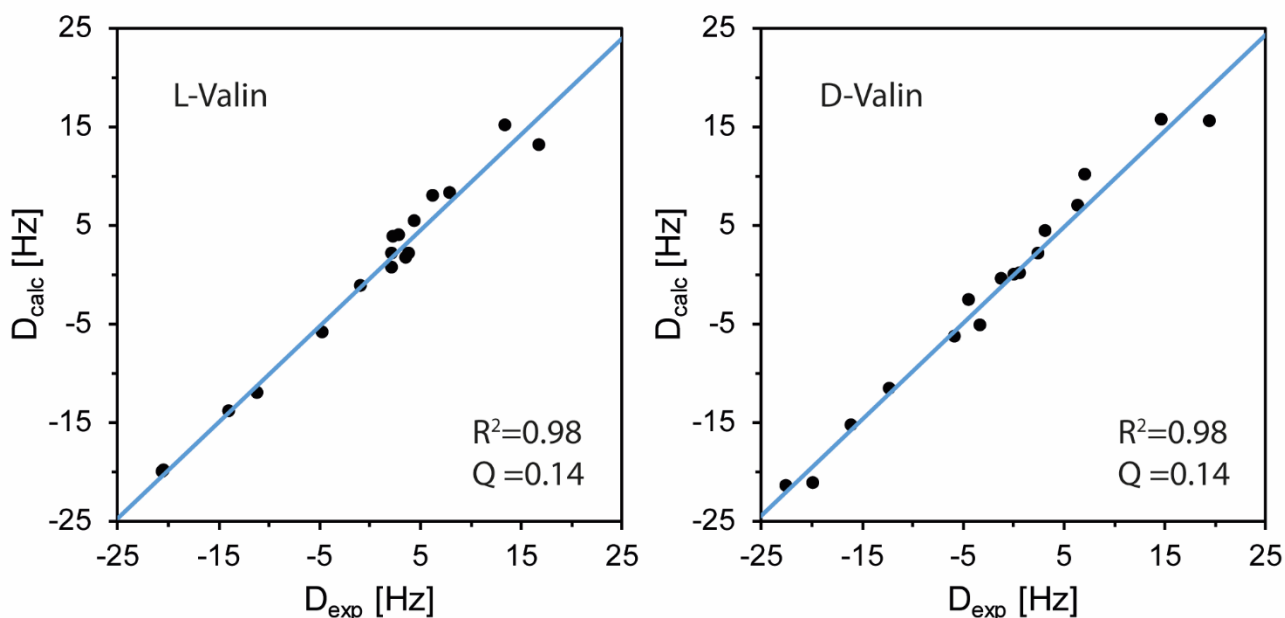
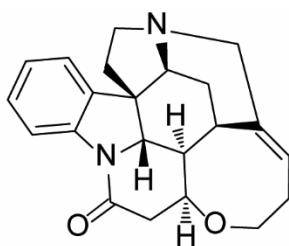


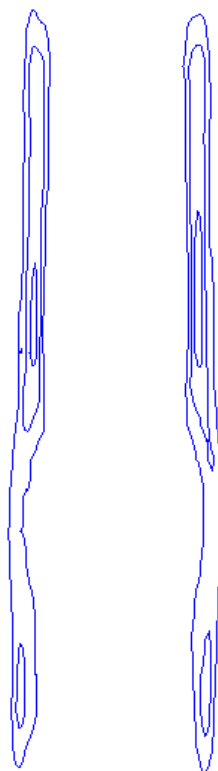
Abbildung 60: Oben: Struktur von (-)-Strychnin. Unten: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (-)-Strychnin im Stickpaar **173/185**.

Wie in der Abbildung zu sehen ist, ist die Korrelation der experimentellen und errechneten Werte weniger gut als bei den meisten anderen Datensätzen. Experimentelle Fehler als Ursache sind unwahrscheinlich, da keine intensive Verbreiterung der Signale vorlag und die RDCs gut extrahierbar waren. Die durchschnittliche Größe der RDCs sorgt ebenfalls dafür, dass die angenommenen experimentellen Unsicherheiten von 0.5 Hz bei der Auswertung statistisch nicht in diesem Ausmaß zu Buche schlagen sollten. Dies bedeutet, dass die experimentellen Daten nicht vollständig zum verwendeten Strukturmodell passen. Möglicherweise nimmt Strychnin im Gel eine, gegenüber dem isotropen Fall leicht verzerrte Konformation ein, die diese Unterschiede bedingt.

Der GCB-Wert der beiden Tensoren beträgt 0.979 ± 0.006 . Damit liegt hier, wenn man die nur mäßige Korrelation der Daten miteinbezieht, keine belastbare Enantiodifferenzierung vor. Damit wurde hier das gleiche Ergebnis erreicht wie in den ValDecyl-LLC-Phasen. Die Annahme, dass die ValDecyl/PDMS-Sticks generell in der Lage sind H-Brücken-Akzeptoren zu differenzieren, lässt sich anhand dieses Analyten nicht belegen. Da der genaue Mechanismus der Interaktion, der eine Differenzierung ermöglicht, allerdings nicht bekannt ist, widerlegt

dieses Beispiel die Annahme auch nicht vollständig. Um weitere Indizien zu sammeln, nach welchen Regeln kompatible Analyten ausgewählt werden können, wurde ein weiterer H-Brücken-Akzeptor untersucht, der in der ValDecyl-LLC-Phase nicht differenzierbar war: das tertiäre Amin Spartein.

Ähnlich wie bei Strychnin auch ist bei Spartein nur das (-)-Enantiomer kommerziell einfach erhältlich, da es in der Natur deutlich häufiger vorkommt. Daher wurden auch hier die beiden notwendigen Datensätze aus L-Valin und D-Valin basierten Sticks identischer Zusammensetzung gewonnen. Die verwendeten Sticks **176** (D-ValDecyl) und **180** (L-ValDecyl) besaßen dabei wieder die oben genannte Standardzusammensetzung für A21-V-Sticks. Beide Sticks wurden mit (-)-Spartein in CDCl_3 beladen und bis zur Homogenität gequollen.



Nach vollständiger Quellung musste allerdings festgestellt werden, dass beide Sticks optisch nicht sichtbare Inhomogenitäten aufwiesen, die erst im ^2H -Image Spektrum sichtbar wurden. Die RDCs konnten trotzdem extrahiert werden, indem das in Abschnitt 2.4.3 erläuterte CLIP-HSQC-Slice Experiment eingesetzt wurde. Abbildung 62 zeigt das zur Auswahl des Abschnitts verwendete ^2H -Image-Spektrum.

Wie in Abbildung 62 links zu sehen ist, hat der Stick eine weitgehend konsistente Quadrupolaufspaltung von 86 Hz, die auf einem Drittel der Höhe von einem Bereich unterbrochen wird, der eine höhere Aufspaltung besitzt. Das CLIP-HSQC-Slice-Spektrum wurde in einem 16tel der Probe, im oberen Bereich gemessen. Abbildung 62 zeigt einen Ausschnitt des erhaltenen Spektrums.

8

Abbildung 61: Ausschnitt des ^2H -Image-Spektrums von Stick **180**.

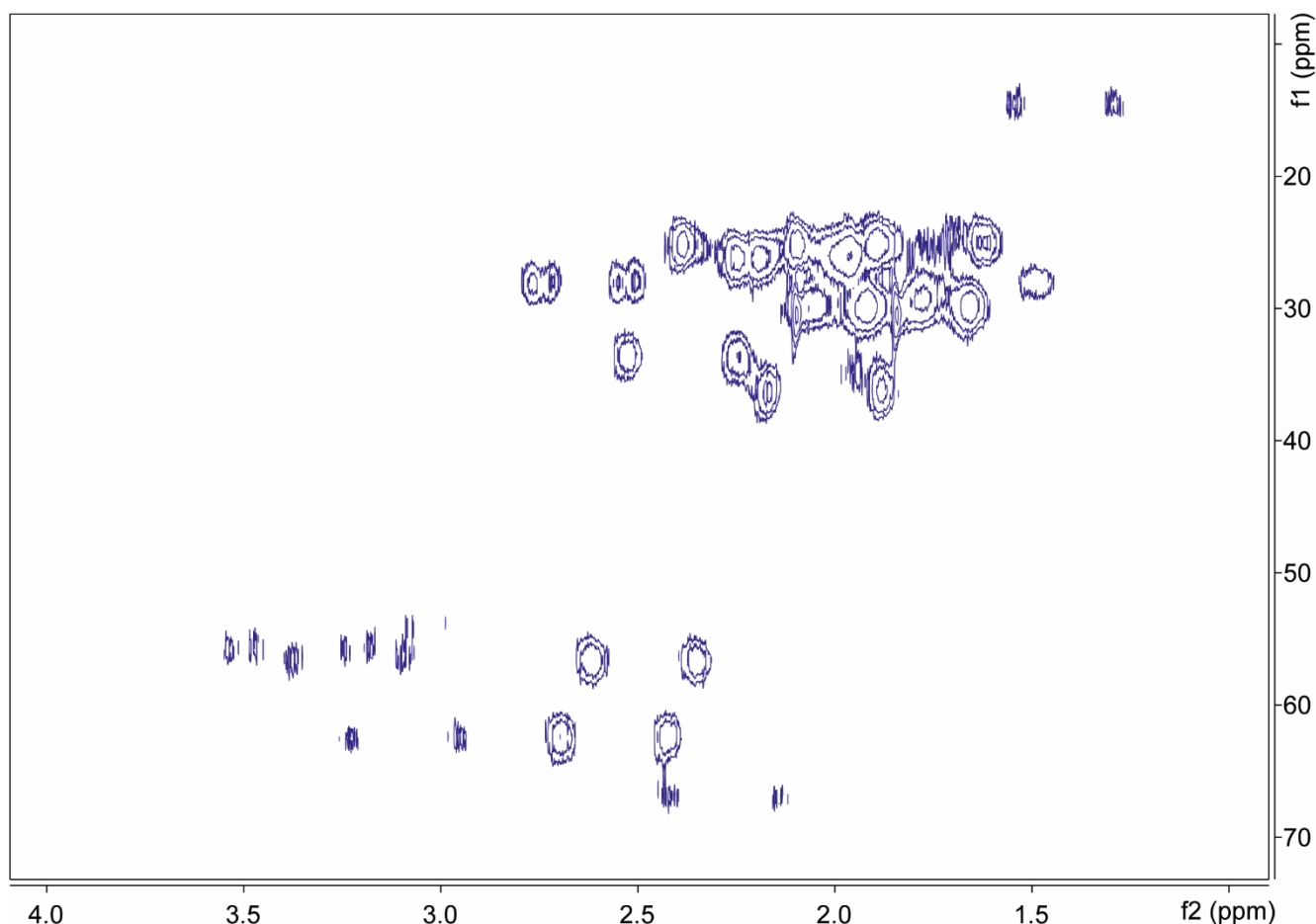


Abbildung 62: Ausschnitt des CLIP-HSQC-Slice-Spektrums von 27.7 mg (-)-Sparteïn in CDCl_3 in Stick **180**. Alle relevanten Signale des Analyten sind abgebildet.

Wie in Abbildung 63 zu erkennen ist sind die Analyten-Signale sichtbar. Allerdings ist das Signal/Rauschen-Verhältnis deutlich schlechter als in den CLIP-HSQC-Experimenten, in denen das volle Probenvolumen ausgenutzt wird, obwohl eine Messzeit von über 10 h für das Experiment angesetzt wurde. Trotzdem konnten von 18 messbaren Kopplungen 14 zweifelsfrei extrahiert werden. Während die absolute Anzahl an verschiedenen CH-Kopplungen bei diesem Analyten eigentlich bei 26 liegt, konnten, durch Überlagerungen der Signale, 8 von ihnen bereits aus dem isotropen Spektrum nicht extrahiert werden. Daher scheiden sie für die RDC-Analyse aus. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 64 dargestellt.

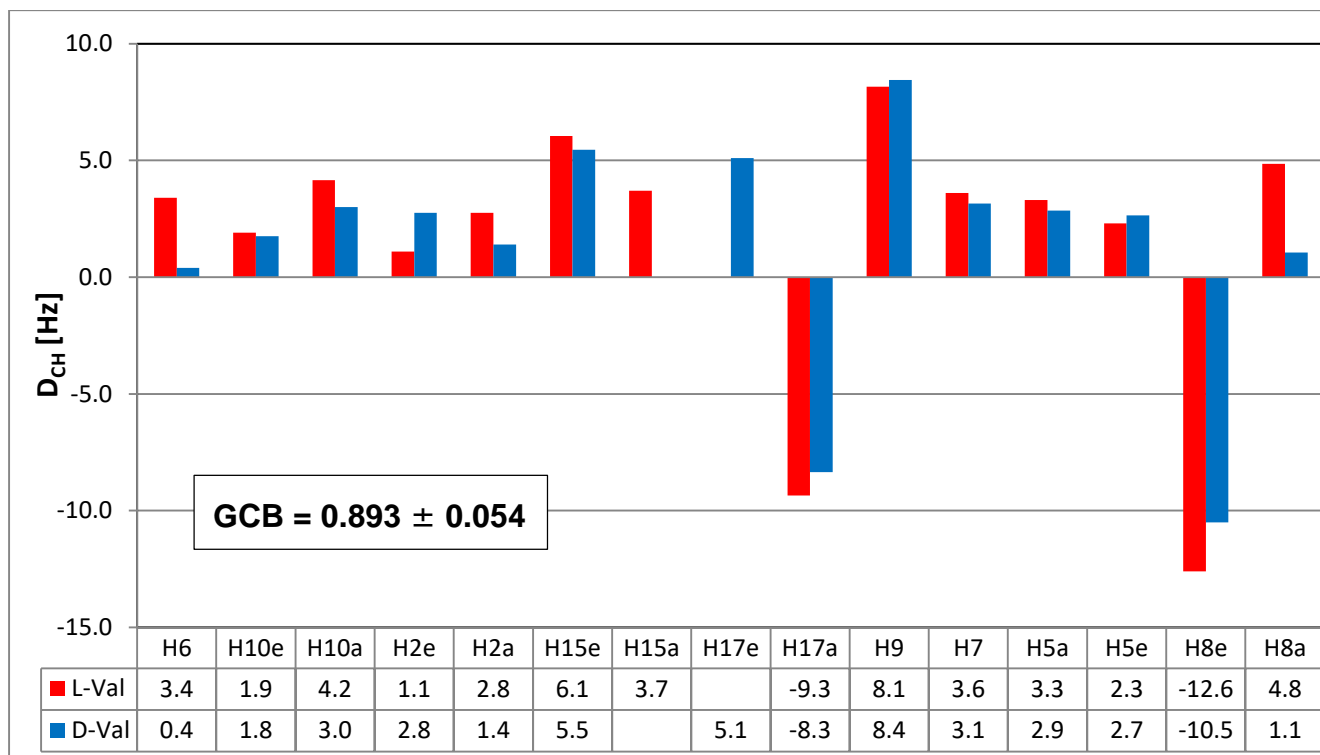


Abbildung 63: RDCs von (-)-Sparte in CDCl_3 in Stick **176** (D-ValDecyl) und Stick **180** (L-ValDecyl) (A21-V; $x(\text{V})=0.1$; $w(\text{M})=27.5\%$).

Abbildung 64 zeigt, dass mit einer Spanne von -12.6 Hz bis 8.1 Hz für Stick **180**, sowie -10.5 Hz bis 8.4 Hz für Stick **176** RDCs in einer Größenordnung erhalten werden konnten, die belastbare Aussagen über den Alignmenttensor zulassen.

Da Spartein eine gewisse konformationelle Freiheit besitzt, war hier die Beschreibung des Analyten mit einem einzelnen Konformer unzureichend. Wie KRUPP in seiner Dissertation bereits beschrieb,^[103] ist Spartein ein zur Chelatisierung fähiger Ligand für *s*-Butyllithium,^[154] und liegt dort auch nur mit seinen Stickstoffatomen in „cis“-Stellung vor, die geöffnete *trans*-Form wird bei der freien Base in ValDecyl-basierten LLC-Phasen allerdings präferiert. Diese *trans*-Form war zuvor bereits in theoretischen Arbeiten als das energetisch günstigere Haupt-Konformer postuliert worden.^[155] Abbildung 65 zeigt beide Konformere.

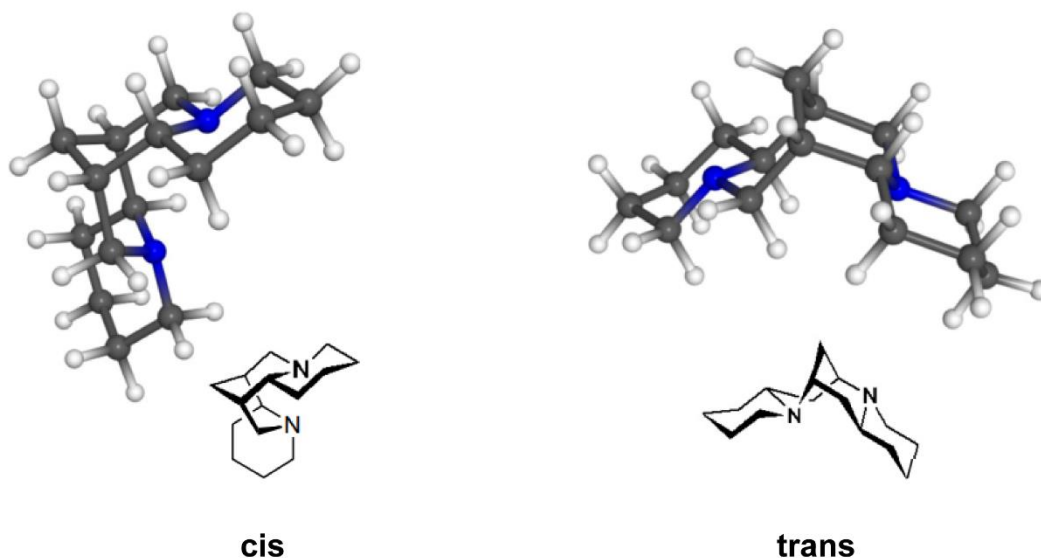


Abbildung 64: Konformere von Spartein, die in der MCST-Optimierung zum Einsatz kamen.

Wie zu erkennen ist unterscheiden sich die Konformationen vor allem in der Konformation eines der vier 6-Ringe. Während bei der *cis*-Form alle vier Ringe in Sessel-Form vorliegen begibt sich bei der *trans*-Form ein Ring in Wannen-Konformation, was die Orientierung der Ringe zueinander maßgeblich beeinflusst.

Die Optimierung des Konformerenverhältnisses wurde mittels des MCST-Programms von *Conarch*⁺ durchgeführt. Dabei wurden die gleichen Strukturkoordinaten verwendet wie bereits in KRUPPS Arbeit. Die resultierenden Konformerenverhältnisse lagen dabei bei 71.32 % *cis* zu 28.68 % *trans* für Stick **176** (D-ValDecyl) und 83.18 % *cis* zu 16.82 % *trans* für Stick **180** (L-ValDecyl). Damit scheint sich die Konformation von Spartein in den PPA/PDMS-Copolymersticks, gegenüber der Konformation dieses Analyten in den korrespondierenden LLC-Phasen, zu unterscheiden, in denen ein Anteil von ≥ 95 % *trans*-Konformation sowohl bei L-ValDecyl als auch bei D-ValDecyl vorlag.^[103]

Anhand der RDCs und den ermittelten Konformerenverhältnissen wurden durch SVD die Alignment-Tensoren des Analyten in beiden Sticks berechnet und deren GCB-Wert gebildet. Die $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der beiden Sticks sind in Abbildung 66 dargestellt.

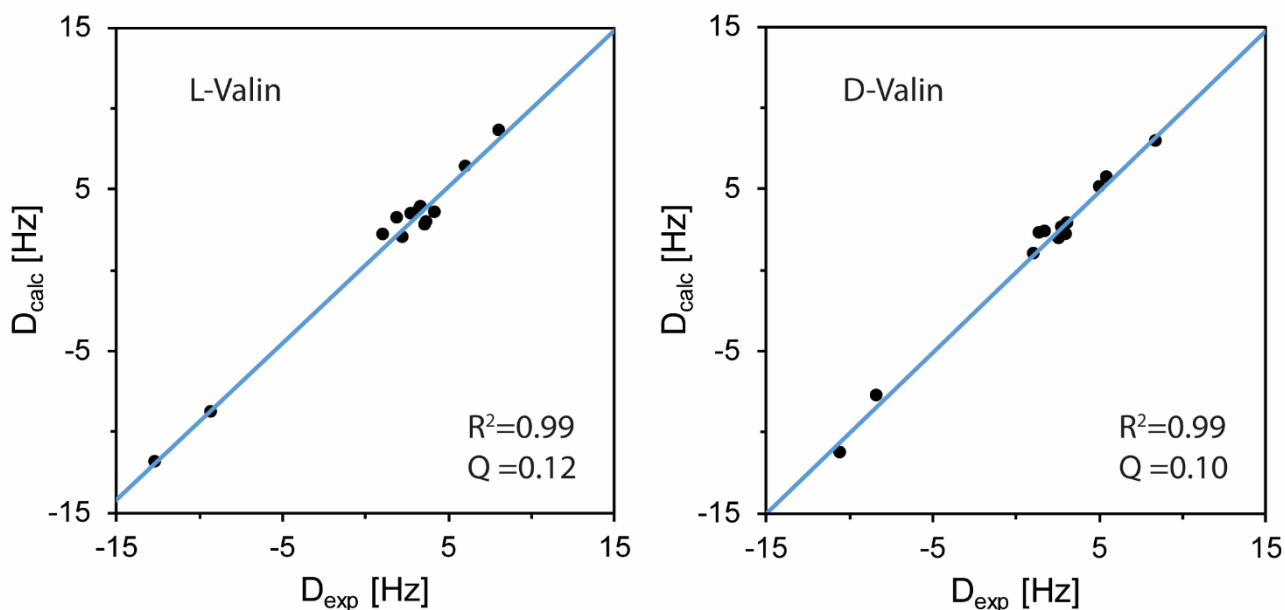


Abbildung 65: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (-)-Sparte in im Stickpaar 176/180.

Wie in der Abbildung 66 zu sehen ist, liegt in beiden Gelen eine gute Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten RDCs vor, wobei die Korrelation der Werte aus Stick 176 geringfügig schwächer ist. Der GCB-Wert der beiden Tensoren beträgt 0.893 ± 0.054 , womit eine moderate, aber doch signifikante Enantiodifferenzierung des Analyten vorliegt. Damit ist Spartein ein weiterer H-Brücken-Akzeptor, welcher durch die PPA/PDMS-Sticks auf Basis von ValDecyl differenziert werden kann, aber in der ValDecyl LLC-Phase nicht differenzierbar ist. Die Dominanz der *cis*-Konformation, gegenüber der in den LLC-Phasen präferierten *trans*-Konformation, könnte dabei eine Rolle spielen, oder ein Indikator für eine Interaktion mit dem Polymer sein, die nur in dieser Konformation möglich ist.

Da mit Campher und Spartein nun zwei H-Brücken-Akzeptoren erfolgreich differenziert werden konnten, kann die, für ValDecyl-LLC-Phasen augenscheinlich geltende Regel, dass solche Analyten nicht differenziert werden können, offenbar nicht auf die ValDecyl/PDMS-Sticks übertragen werden. Eine generelle Kompatibilität mit H-Brücken-Akzeptoren liegt allerdings ebenfalls nicht vor, da Strychnin in beiden Medien nicht differenziert werden konnte. Um die insgesamt noch unklaren Regeln der Interaktion zwischen Analyt und Medium weiter zu untersuchen, wurden noch weitere Analyten in ValDecyl/PDMS-Sticks orientiert.

Ein weiterer H-Brücken-Donor, der als Vergleichsanalyt ausgewählt wurde, ist Menthol. Da hier beide Enantiomere des Analyten vorlagen wurde auf zwei L-ValDecyl/A21-V Sticks mit Standardzusammensetzung zurückgegriffen, Stick **155** und Stick **156**. Die Sticks wurden jeweils mit einer Lösung der Enantiomere in CDCl_3 beladen und nach Erreichen des homogenen Quellzustands wurden CLIP-HSQC-Spektren aufgenommen. Die Signalqualität war ähnlich gut wie bei den meisten bisherigen Analyten und erlaubte eine Extraktion aller RDCs für (+)-Menthol in Stick **155** und 14 von 16 möglichen RDCs von (-)-Menthol in Stick **156**. Zwei der Kopplungen konnten durch Überlagerungen nicht zweifelsfrei extrahiert werden und wurden daher nicht berücksichtigt. Abbildung 67 zeigt die erhaltenen RDCs.

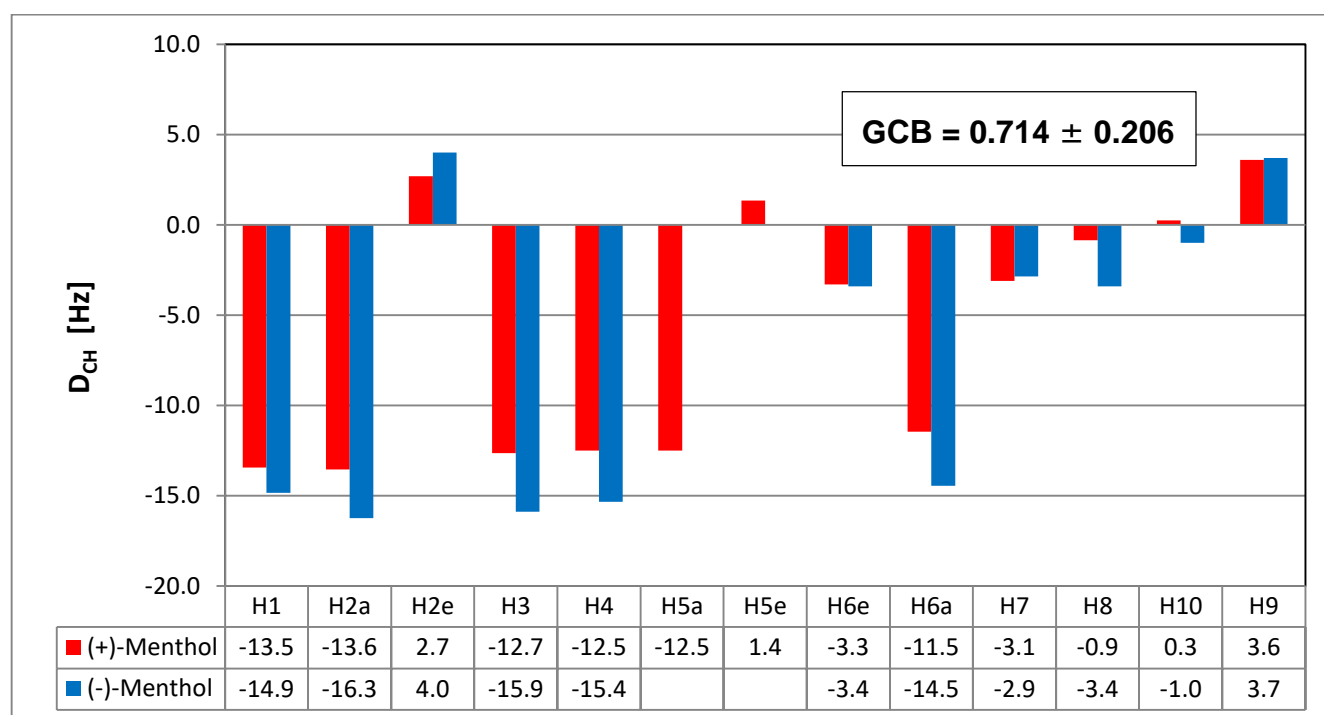


Abbildung 66: RDCs von (+)-Menthol und (-)-Menthol in CDCl_3 in Stick **155** und Stick **156** (A21-V; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$). Bei der Bezeichnung der RDCs wurden nur die Protonen genannt.

Abbildung 67 zeigt, dass mit einer Spanne von -13.6 Hz bis 3.6 Hz für Stick **155**, sowie -16.3 Hz bis 4.0 Hz für Stick **156** RDCs in einer Größenordnung erhalten werden konnten, die belastbare Aussagen über den Alignmenttensor zulassen. Anhand der RDCs wurden durch SVD die Alignment-Tensoren des Analyten in beiden Sticks berechnet und deren GCB-Wert gebildet.

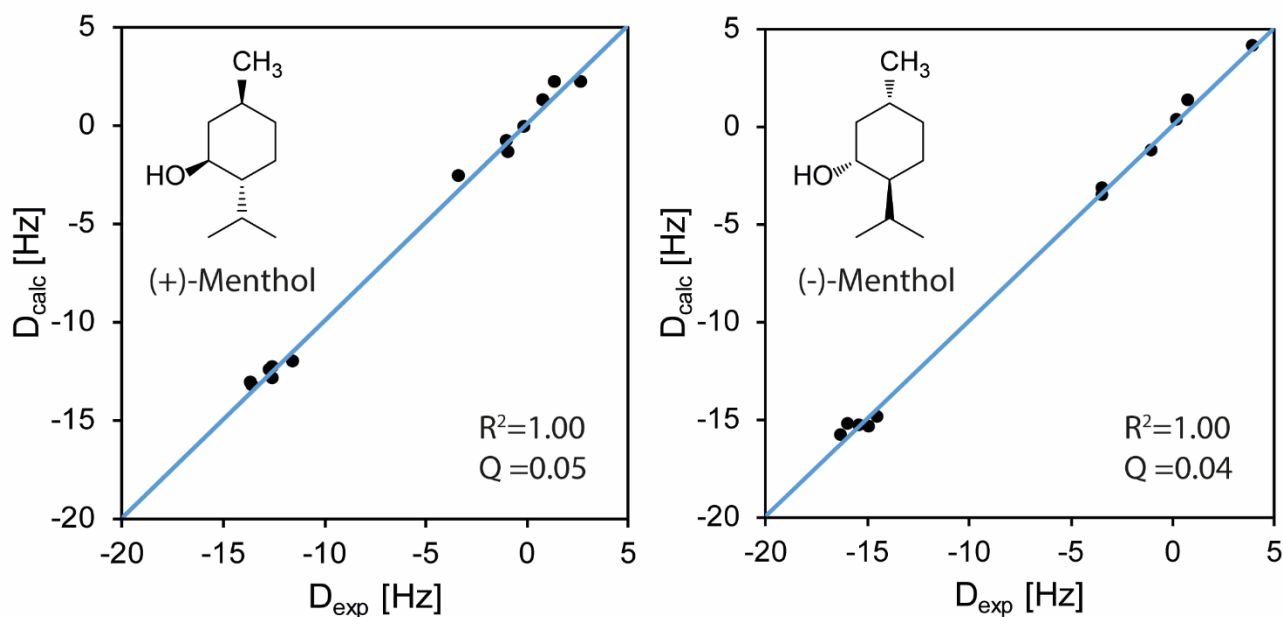


Abbildung 67: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Menthol im Stickpaar 155/156.

Wie in der Abbildung 68 zu sehen ist, liegt eine exzellente Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten Daten vor. Der GCB-Wert der Tensoren beträgt 0.714 ± 0.206 , womit eine Enantiodifferenzierung vorliegt. Allerdings ist auffällig, dass der MonteCarlo-Fehler des GCB-Werts mit 0.206 extrem hoch liegt, auch wenn der Fehlerbereich den GCB-Wert von 1 nicht berührt und damit trotzdem eine Differenzierung vorliegt. Wie in Abbildung 66 oben bereits zu sehen war, sind die Unterschiede der RDCs beider Enantiomere sehr klein, mit einem maximalen Unterschied von 3.2 Hz bei den Werten für $D(\text{C}_3\text{H}_3)$ und ähnlich kleinen Werten für die anderen Kopplungen. Daher macht sich der angenommene experimentelle Fehler von 0.5 Hz in der Fehlerrechnung anteilig sehr intensiv bemerkbar und führt zu der hohen Unsicherheit des GCBs. Trotzdem kann die Enantiodifferenzierung im Rahmen dieses Fehlers und den Einschränkungen der Methode an sich, als gesichert angesehen werden.

Nachdem eine Reihe von Analyten untersucht worden waren, deren Querschnittsverhältnis niedrig ist, die also näherungsweise kugelförmig sind, rückte die Frage in den Fokus, ob die PPA/PDMS-Copolymergele auch mit Analyten kompatibel sind, die ein hohes Querschnittsverhältnis besitzen. Für solche näherungsweise stäbchen- oder plättchenförmigen Analyten kann, aufgrund von sterischen Effekten, eine potentiell stärkere Orientierung und damit größere RDCs erwartet werden. Als Modellanalyt für dieses Experiment wurde Cholesterin ausgewählt, das aufgrund seiner Plättchenform sogar in der Lage ist selbst Mesophasen zu bilden.

Vor der Analyse der anisotropen Kopplungen wurde zunächst der isotrope Referenz-Datensatz erstellt, der im Anhang zu finden ist. Dabei wurden alle relevanten Spektren, isotrop wie später anisotrop, in CDCl_3 aufgenommen. Mithilfe von Korrelationsexperimenten, NOE-Experimenten und der Auswertung von $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten konnten alle Protonen des Steroid-Gerüsts zweifelsfrei zugeordnet werden. Die Nummerierung der Kerne erfolgte dabei arbiträr nach der Abbildung 69. Protonen auf der α -Seite des Steroidgerüsts werden im Folgenden mit *a* gekennzeichnet, die auf der β -Seite mit *b*. Entlang des Alkylrests ($\text{C}_{20}\text{-C}_{26}$), an dem eine klare Zuordnung der Methylen-Protonen nicht möglich war, werden diese nur mit 1 bzw. 2 unterschieden. Alle $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen der klar zugeordneten Protonen konnten aus dem isotrop aufgenommenen CLIP-HSQC-Spektrum des Analyten extrahiert werden.

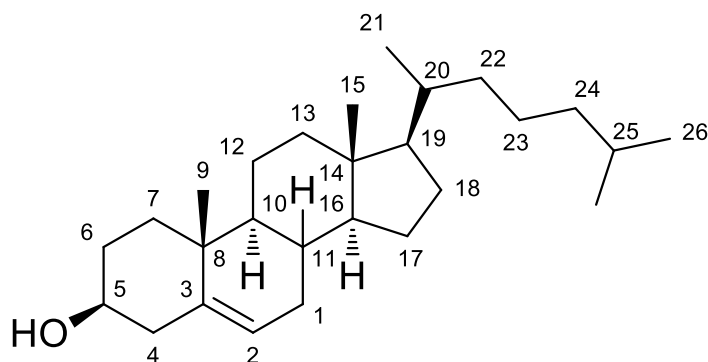


Abbildung 68: Struktur von Cholesterin mit der, in dieser Arbeit verwendeten Nummerierung der Kohlenstoff-Kerne.

Zunächst wurde auch dieser Analyt in ValDecyl/A21-V Sticks mit Standardzusammensetzung orientiert. Die CLIP-HSQC-Spektren der homogen gequollenen Sticks zeigten jedoch so intensiv verbreiterte und phasengestörte Signale, dass eine Auswertung der meisten Kopplungen unmöglich war. Damit schien die erste Vermutung einer stärkeren Orientierung dieses Analyten

bereits bestätigt. Allerdings könnte auch mangelnde translationale Freiheit der Grund für die Verbreiterung sein. Daher wurde ein weiteres Stickpaar (Stick **187**, Stick **190**) basierend auf L- bzw. D-ValDecyl präpariert, allerdings mit dem längeren Vernetzer A32-V und einer Zusammensetzung von $x(V)=0.05$; $w\%(M)=0.30$ und einem M:I-Verhältnis von 250:1. Dies sollte zu einer weniger starken Orientierung des Analyten führen. Während die Analytensignale in diesen Sticks weniger stark verbreitert waren als in den Vorherigen, reichte die Reduktion der Orientierungsstärke jedoch nicht aus um das Spektrum gut auswertbar zu machen.

Um die Orientierungsstärke weiter zu reduzieren, wurden weitere CLIP-HSQC-Spektren der Proben bei einer erhöhten Temperatur von 310 K aufgenommen. Anders als bei LLC-Phasen, bei der eine ausreichende Temperaturerhöhung die Anisotropie der Phase selbst beeinflusst und auch zu ihrem Zusammenbruch führen kann, ist bei quervernetzten Polymergelen mit einem deutlich geringeren Einfluss der Temperatur zu rechnen. Die grundlegende Struktur des Gels sollte unverändert bleiben, mit steigender Temperatur sollten jedoch die assoziativen Kräfte zwischen Analyt und Polymer, welche die Orientierung bedingen, leichter zu überwinden sein und die mittlere Orientierung damit sinken. Dieser Effekt trat tatsächlich ein. Die Quadrupolaufspaltung des Deuteriumsignals des Lösemittels sank im Stick **187** von 32 Hz auf 20.5 Hz und die Signalqualität im CLIP-HSQC-Spektrum verbesserte sich immens, wie in Abbildung 70 zu sehen ist.

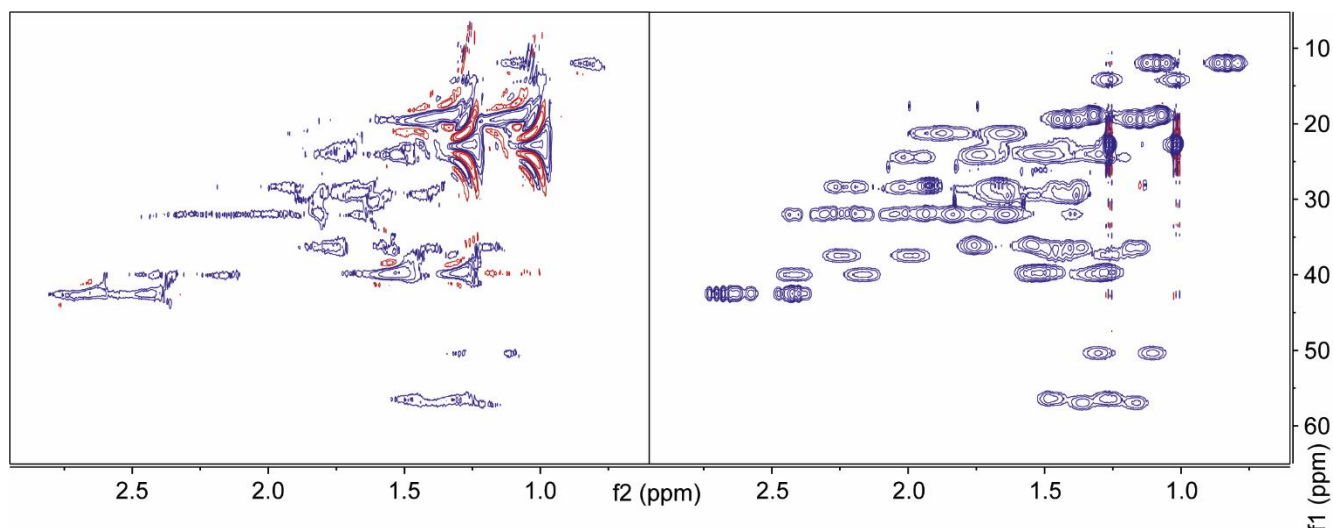


Abbildung 69: Ausschnitte aus zwei CLIP-HSQC-Spektren von Cholesterin in Stick **187**. Links: 64 Scans bei 300 K; Rechts: 16 Scans bei 310 K. Neben der intensiven Signalverbreiterung sind im linken Spektrum auch starke Antiphasenanteile (rot) mancher Signale zu erkennen.

Während bei 300 K nahezu keine Kopplungen extrahiert werden konnten, war es bei 310 K möglich 21 von 28 möglichen Kopplungen aus Stick **187** zu extrahieren. Aus Stick **190** konnten 20 von 28 Kopplungen extrahiert werden. Wegen mangelnder Ablesegenauigkeit durch asymmetrisch verzerrte Signale wurden jeweils vier dieser Werte für die weitere Auswertung ausgespart. Die im linken Spektrum ebenfalls sichtbaren Phasen-Störungen verschwanden bei höheren Temperaturen ebenfalls.

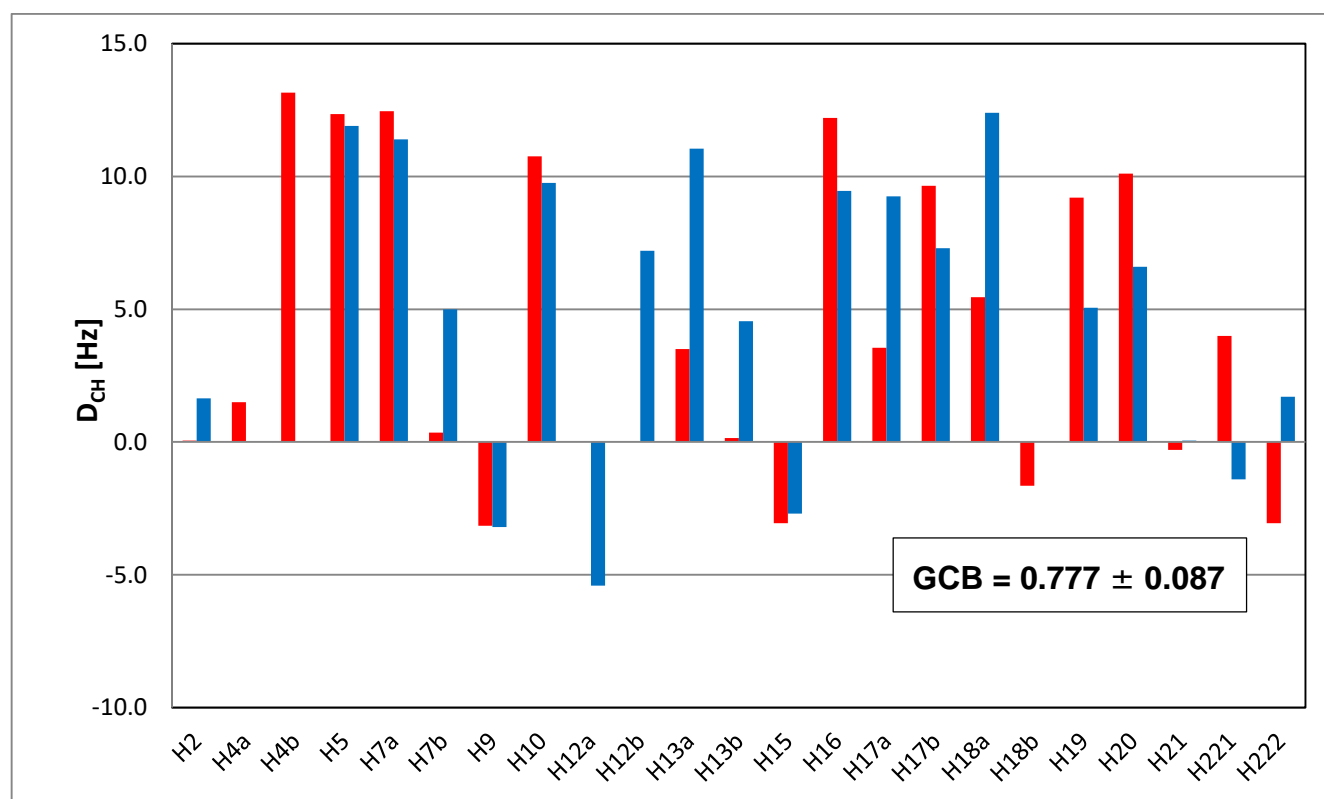


Abbildung 70: RDCs von Cholesterin in CDCl_3 in Stick **187** (L-ValDecyl; rot) und Stick **190** (D-ValDecyl, blau) (A32-V; $x(V)=0.05$; $w\%(M)=30.0\%$). Die Datentabelle befindet sich im Anhang.

Wie in Abbildung 71 zu erkennen ist, liegen die RDCs von Cholesterin bei 310 K in einem moderaten Größenbereich, mit Beträgen von ca. 4 Hz bis 12 Hz für die meisten Kerne. Dies lässt eine belastbare Berechnung der Alignmenttensoren zu. Anhand der RDCs wurden durch SVD die Alignment-Tensoren des Analyten in beiden Sticks berechnet und deren GCB-Wert gebildet.

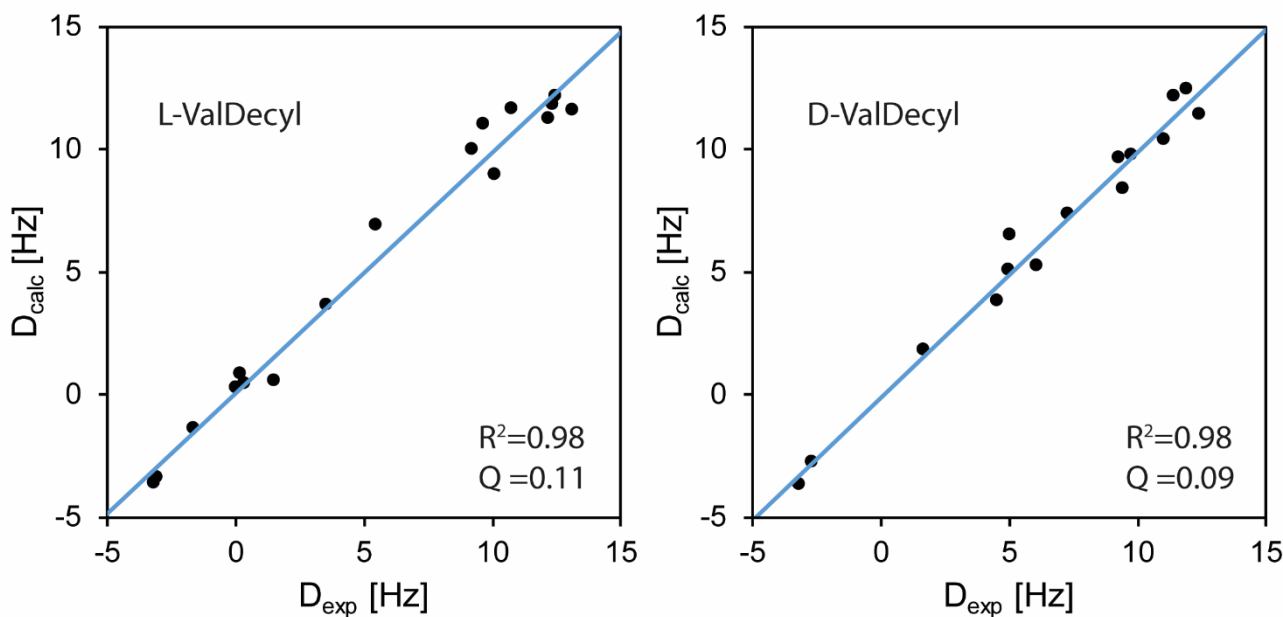


Abbildung 71: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von Cholesterin im Stickpaar 187/190.

Abbildung 72 zeigt die $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der beiden Datensätze. Es liegt eine hinreichend gute Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten Werte vor um Aussagen über das Orientierungsverhalten auf Basis des verwendeten Modells zu treffen. Der GCB-Wert der Alignmenttensoren beträgt 0.777 ± 0.087 . Damit liegt auch für Cholesterin in den ValDecyl-basierten Sticks eine eindeutige Enantiodifferenzierung vor.

Als H-Brücken-Donor entspricht dies den Erwartungen an diesen Analyten. Aufgrund des großen, unpolaren Steroidgerüsts und des Alkylrests könnte man vermuten, dass auch unpolare Wechselwirkungen eine Rolle spielen könnten. Dagegen spricht allerdings die nur sehr geringe Orientierungsstärke des Kohlenwasserstoffs *Pinen*, der ebenfalls als Analyt eingesetzt wurde. In PPA/PDMS-Sticks mit A21-V und Standardzusammensetzung wurden für diesen Analyten nur RDCs mit Beträgen von ≤ 2.2 Hz erhalten, was eine weitere Verwendung des Datensatzes unmöglich macht. Unpolare Wechselwirkungen allein scheinen damit nicht ausreichend für eine deutliche Orientierung zu sein. Andere Alkohole, wie IPC oder Menthol, erfuhren eine deutlich schwächere Orientierung als Cholesterin. Der sterische Einfluss der Form von Cholesterin, dass eine flache, langgezogene, plättchenartige Struktur aufweist, hat damit offenkundig eine signifikante Auswirkung auf die Orientierungsstärke.

Der letzte, als Vergleichsanalyt ausgewählte H-Brücken-Donor war (-)-Perillasäure. Auch bei diesem Analyten schlug die Extraktion der RDCs aus Sticks mit Standardzusammensetzung aufgrund zu starker Interaktion mit dem Medium fehl. Daher wurde ein weiteres Stickpaar (Stick **188** und Stick **191**), basierend auf L- bzw. D-ValDecyl und A32-V hergestellt und mit Perillasäure in CDCl₃ beladen. Die Zusammensetzung der Sticks war dabei wieder auf eine schwächere Orientierung ausgelegt und ist identisch mit der Zusammensetzung der Sticks **187** und **190**, die zuvor bei Cholesterin zum Einsatz kamen.

Auch bei (-)-Perillasäure reichte diese Reduktion der Orientierungsstärke allerdings nicht aus um die Signalverbreiterung ausreichend zu vermindern und die RDCs extrahieren zu können. Daher wurden auch hier CLIP-HSQC-Spektren bei 310 K aufgenommen um die Orientierungsstärke weiter zu senken. Dies verbesserte die Signalqualität immens, wie bereits bei Cholesterin, und aus den resultierenden Spektren konnten alle Kopplungen sicher abgelesen werden. Von den Signalen der 11 Protonen der Perillasäure überlagern sich einige derart, dass aus dem isotropen Spektrum nicht alle Kopplungen extrahiert werden konnten. Daher sind insgesamt nur maximal 8 RDCs bestimmbar. Diese sind in Abbildung 73 zu sehen.

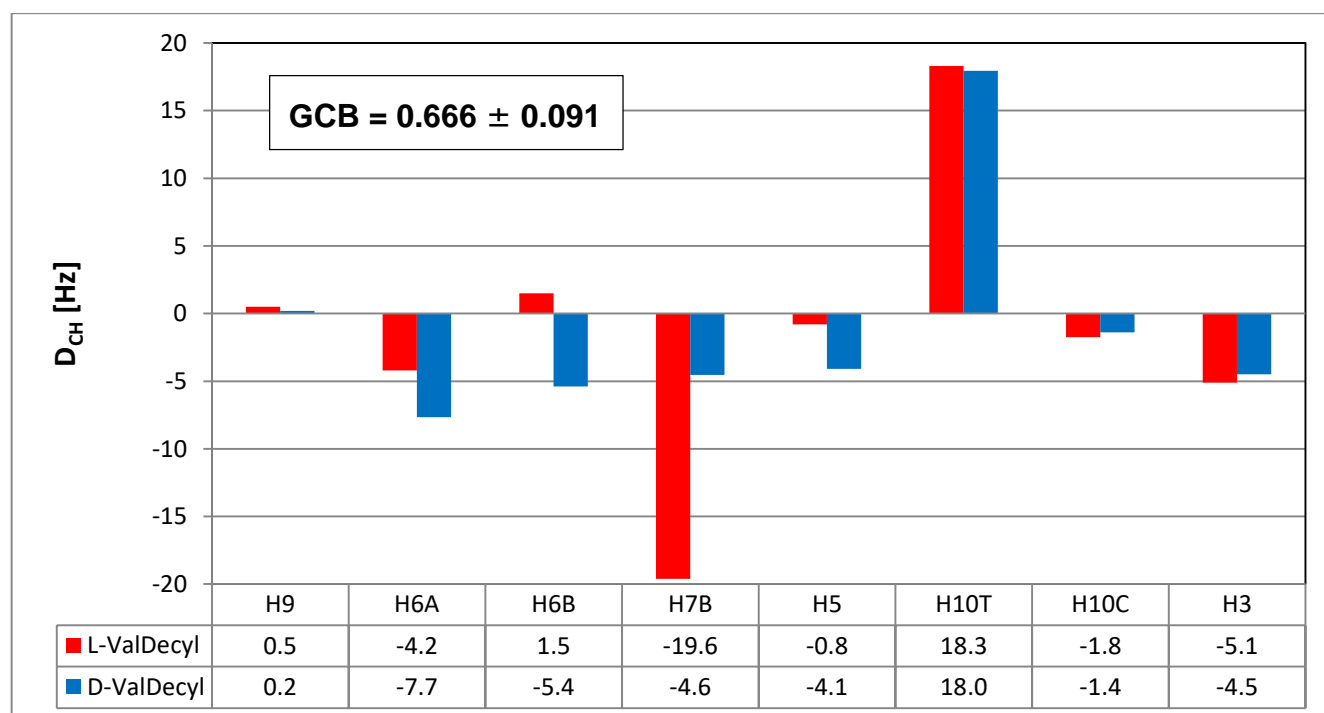


Abbildung 72: RDCs von (-)-Perillasäure in CDCl₃ in Stick **188** (L-ValDecyl; rot) und Stick **191** (D-ValDecyl, blau) (A32-V; x(V)=0.05; w%(M)=30.0%).

Wie die Abbildung erkennen lässt liegen die RDCs mit einer Spanne von -19.6 Hz bis 18.3 Hz in ihren Extrema recht hoch, allerdings haben die meisten RDCs deutlich geringere Werte von

≤ 6 Hz. Dennoch befinden sich die Werte damit insgesamt in einem Bereich, der belastbare Aussagen über die Tensoren zulässt. Anhand der RDCs wurden durch SVD die Alignment-Tensoren des Analyten in beiden Sticks berechnet und deren GCB-Wert gebildet.

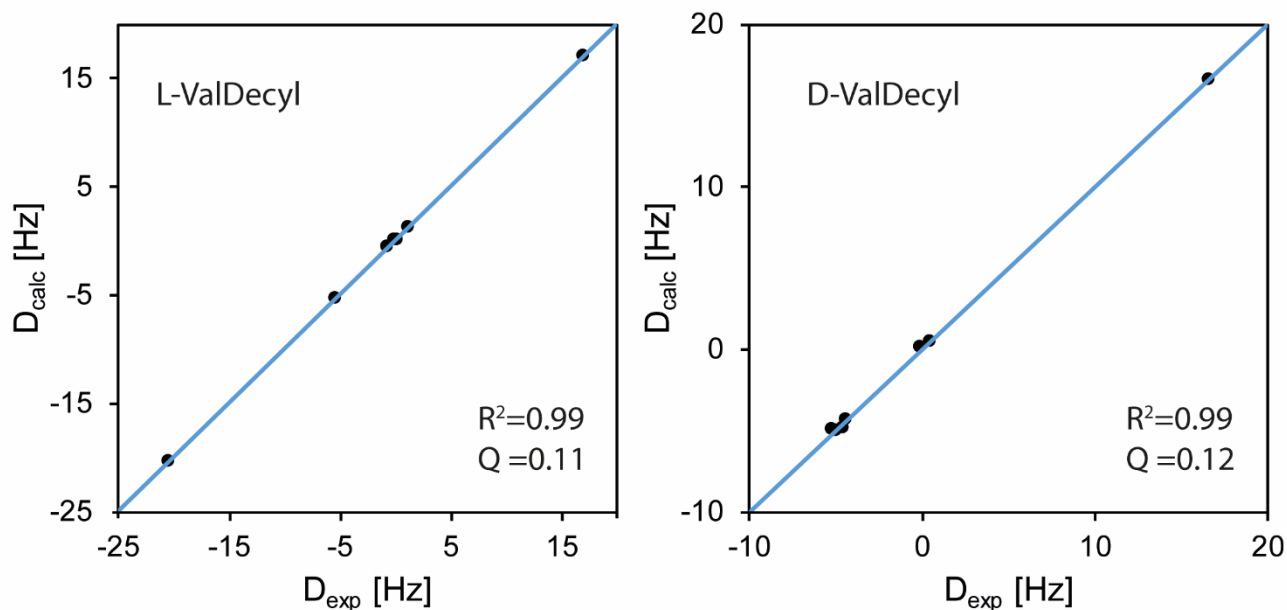
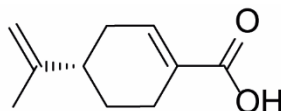


Abbildung 73: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs von (-)-Perillasäure im Stickpaar **188/191**, mit der Struktur des Analyten.

Wie in der Abbildung 74 zu sehen ist, liegt eine gute Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten Werte vor. Der GCB-Wert der Tensoren beträgt 0.666 ± 0.091 , womit eine deutliche Enantiodifferenzierung vorliegt. Dabei ist zu beachten, dass auch im Falle von Perillasäure mehrere Konformere möglich sind, die durch die Drehung um die C-C Einfachbindungen ineinander überführbar sind. Die Tensoren wurden mittels der MCST-Optimierung von *Conarch*⁺ unter Verwendung der zwei thermodynamisch günstigsten Konformer-Strukturen generiert. Diese sind in Abbildung 75 dargestellt.

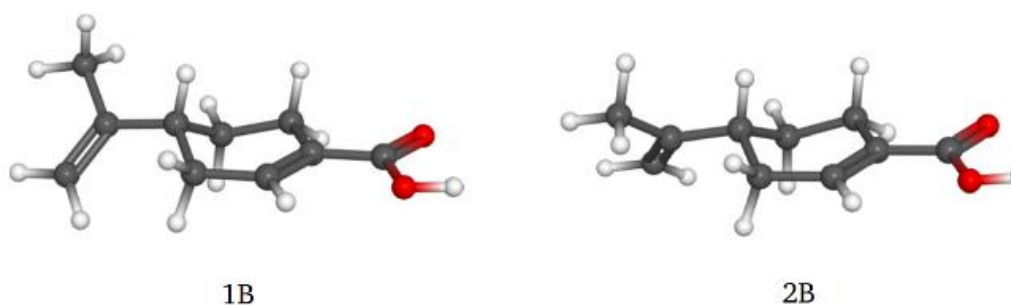


Abbildung 74: In der MCST-Optimierung berücksichtigte Konformere von (-)-Perillasäure.

Die iterative Optimierung der Konformeren-Verhältnisse ergab deutliche Unterschiede für beide Sticks. Während (-)-Perillasäure in D-ValDecyl mit 99.98 % de facto ausschließlich als Konformer 1B vorliegt, ist das Konformerenverhältnis in L-ValDecyl nahezu gleichmäßig verteilt, mit 45.01 % für 1B und 54.99 % für 2B. Damit unterscheidet sich nicht nur die Orientierung in den unterschiedlich konfigurierten Gelen deutlich, sondern auch das Konformerenensemble das den Analyten am besten beschreibt.

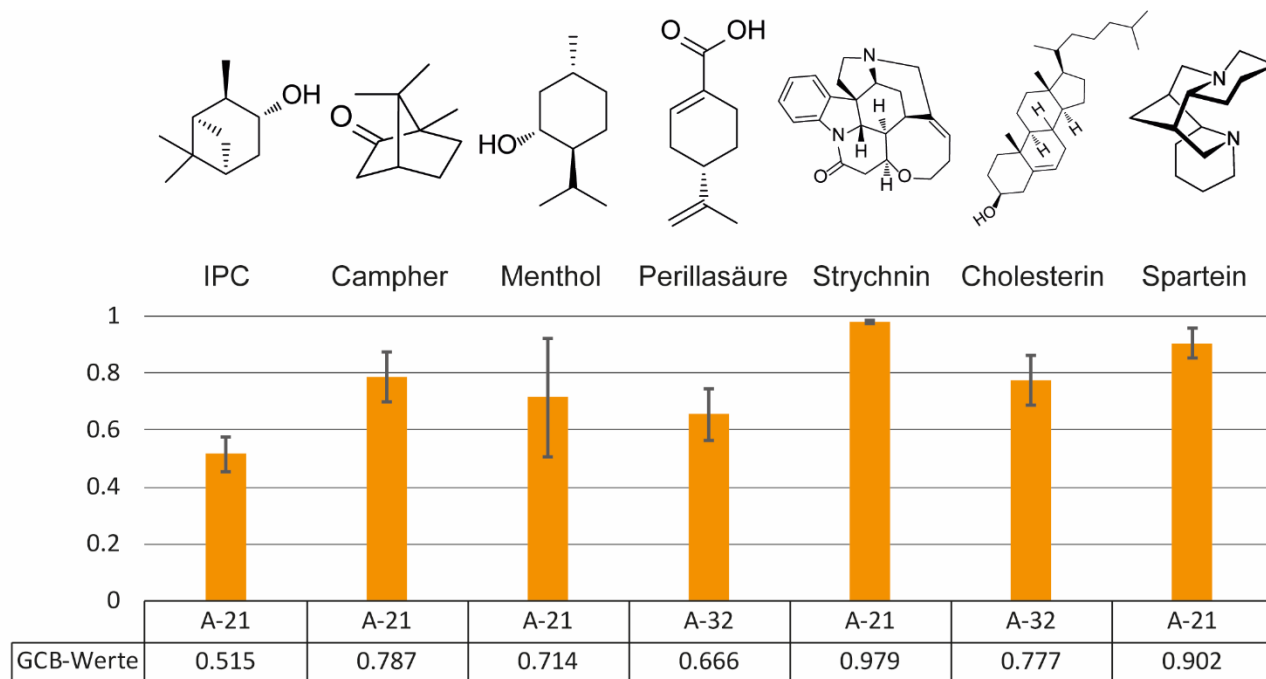


Abbildung 75: Übersicht über die, in ValDecyl/PDMS-Sticks orientierten Analyten mit den zugehörigen GCB-Werten und Fehlerbalken. Der verwendete Vernetzer ist mitangegeben.

Nach der Evaluierung der einzelnen Datensätze soll hier ein Versuch unternommen werden, die Randbedingungen für eine erfolgreiche Differenzierung abzuschätzen. Abbildung 76 gibt einen Überblick über die bisher untersuchten Analyten. Zunächst scheinen polare Gruppen, insbesondere H-Brücken-Donoren und Akzeptoren, notwendig für eine ausreichend starke Interaktion zu sein. Pinen, welches keine solcher Gruppen trägt, wurde kaum über die statistische Unsicherheit hinaus orientiert.

Wie bei den ValDecyl-basierten LLC-Phasen^[66] wurden alle Analyten mit H-Brücken-Donorgruppen erfolgreich differenziert. Anders als bei diesen Phasen jedoch konnten auch Analyten mit H-Brücken-Akzeptorgruppen differenziert werden. Allerdings fiel die Differenzierung, dort wo sie möglich war wie bei Campher und Spartein, schwächer aus als bei allen Donor-Analyten. Zudem konnte Strychnin, der insgesamt größte untersuchte Akzeptor-Analyt, nicht differenziert werden. Mit Blick auf die annähernd „kugelförmige“ Konformation von Strychnin und die unregelmäßigeren Querschnitte von Spartein und Cholesterin könnte die Form des Analyten hier ein entscheidender Faktor sein.

Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen kann damit bestätigt werden, dass die mit den ValDecyl-LLC-Phasen kompatiblen Analyten ebenfalls mit den ValDecyl/PDMS-Copolymersticks kompatibel sind. Eine generelle Aussage über die Kompatibilität von Akzeptor-Analyten kann nicht getroffen werden.

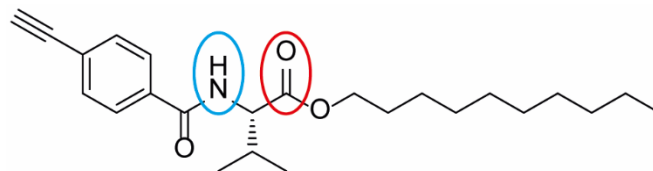


Abbildung 76: Struktur des L-ValDecyl-Monomers mit markiertem H-Brücken-Akzeptor (rot) und H-Brücken-Donor (blau).

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte in der unterschiedlichen Zugänglichkeit der stereospezifisch interagierenden Gruppen am Polymer gesucht werden. Um H-Brücken bilden zu können, müssen die Donor-Analyten mit einer Akzeptor-Gruppe am Polymer interagieren, die Akzeptor-Analyten benötigen eine Donor-Gruppe. Die als Akzeptor fungierende Ester-Gruppe des ValDecyl-Polymers liegt in der entstehenden Polymer-Bürste weiter außen als die als Donor fungierende Amid-Gruppe. Selbst der relativ geringe Unterschied in der Nähe zum Polymerrückgrat sollte einen recht großen Einfluss auf die sterische Zugänglichkeit der Gruppen haben, insbesondere da die Isopropylgruppe der Seitenkette sozusagen „passiert“ werden muss um das Amid zu erreichen. Dies würde erklären, warum die kleineren Akzeptor-Analyten differenziert werden können, das größere Strychnin aber nicht. Außerdem könnte ein Unterschied in der Ganghöhe der Helix, und damit der Zugänglichkeit der Gruppen, eine Erklärung dafür sein, warum sich das gleiche Polymer anders verhält, je nachdem ob es eine Homopolymer-Phase bildet oder in ein PDMS-Copolymergel eingebettet ist.

Die hier diskutierten Indizien lassen allerdings keine vollständig konklusiven Schlüsse zu. Die hier angestellten Schlussfolgerungen sollen explizit als Vermutungen angesehen werden. So erklären sie z.B. auch nicht, warum die Orientierungsstärke von Strychnin höher ist als die von Campher oder Spartein, wenn die für die Interaktion notwendige funktionelle Gruppe schlecht zu erreichen ist. Mutmaßlich existieren noch andere Wege der Interaktion, die stereospezifisch sind und mutmaßlich weiter entfernt vom Stereozentrum und der stereoregulären Helix stattfinden. Möglicherweise können DFT-Modellierungen der Helix-Struktur selbst in der Zukunft Aufschluss über diese Fragen geben.

4.2.2.4 Einfluss der Aminosäuren-Seitenkette

Um die Breite der Anwendbarkeit der Methode weiter zu beleuchten, ist nicht nur die Frage relevant, wie kompatibel ein einzelnes, chirales Polymer mit verschiedenen Analyten ist, sondern auch wie eine Variation in der Struktur des Mediums das Orientierungsverhalten beeinflusst. Anders als bei den PPA/PS-Copolymergelen, bei denen das chirale Polyacetylen als Vernetzer für die achiralen PS-Monomere fungierte, ist bei den PPA/PDMS-Gelen das achirale PDMS der Vernetzer für die chiralen Acetylen-Monomere. Diese Inversion der Rollen der chiralen und achiralen Komponenten eröffnet die Möglichkeit die gleichen PDMS-Vernetzer mit beliebigen Acetylen-Monomeren zu kombinieren und so die Orientierungseigenschaften der Gele zu verändern.

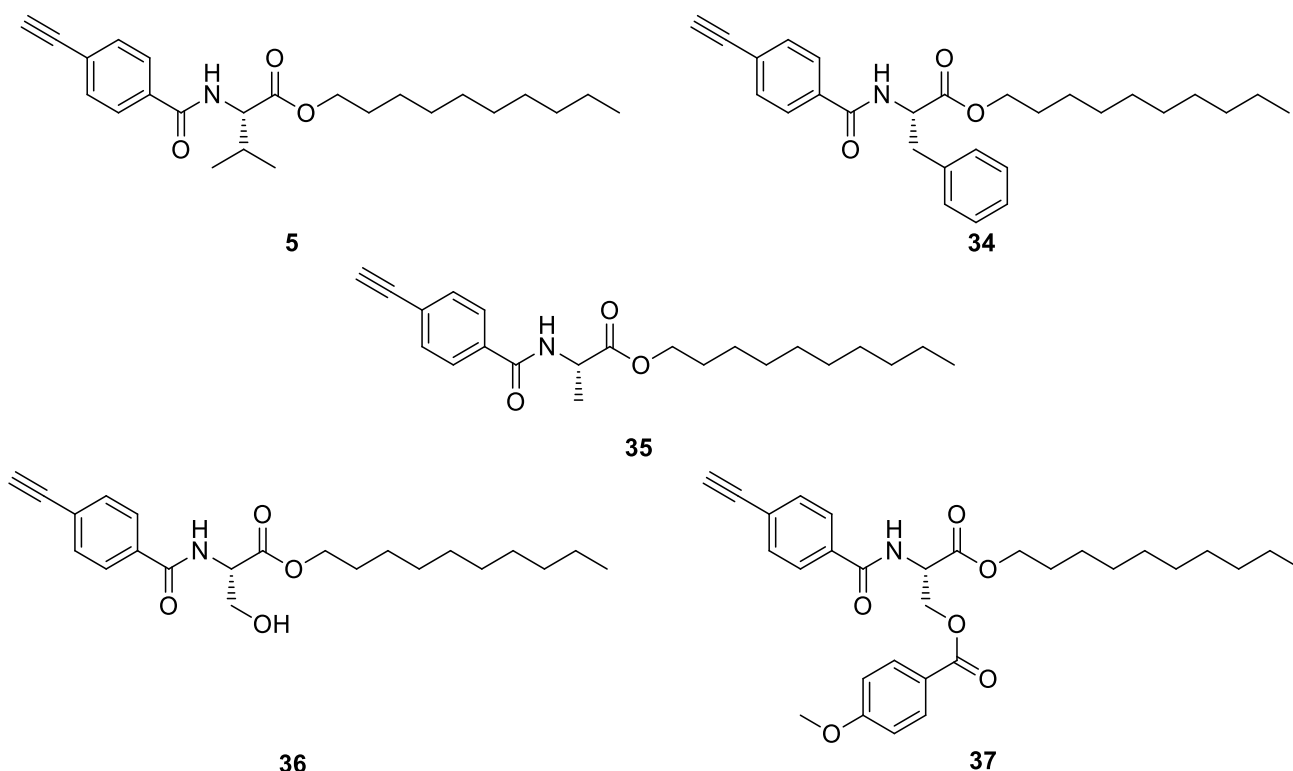


Abbildung 77: Strukturen der literaturbekannten Monomere, die in dieser Arbeit zur Herstellung von Gelen verwendet wurden.

Frühere Arbeiten zu PPA-LLC-Phasen aus dem AK Reggelin haben bereits gezeigt, dass schon geringe strukturelle Variationen der Polymere in der Aminosäure-Seitenkette die Eigenschaften der resultierenden Phasen intensiv beeinflussen. Dies betrifft sowohl makroskopische Eigenschaften des Materials, wie die Persistenzlänge und die kritische Konzentration der Polymere, als auch die Orientierungseigenschaften verschiedener Analyten. So konnte KRUPP

z.B. zeigen, dass sich der Drehsinn der resultierenden Polymerhelix ändert, wenn bei gleich konfiguriertem Stereozentrum der AS sterisch wenig anspruchsvolle Seitenketten wie bei L-ValDecyl *poly-5* oder L-AlaDecyl *poly-35* gegen sterisch anspruchsvolle Seitenketten wie bei L-PheDecyl *poly-34* ausgetauscht werden.^[62, 103] Zudem konnte er intensive Unterschiede in der Orientierungsstärke und Enantiodifferenzierung verschiedener Analyten beobachten, je nachdem welche AS-Seitenkette vorlag.^[103]

NOLL konnte das kompatible Analytenspektrum der PPA-LLC-Phasen auf H-Brücken-Akzeptoren erweitern, indem er auf *poly-L-SerDecyl poly-36* basierte Polymere verwendete um Campher zu differenzieren. In der Erwartung, dass die enantiospezifische Interaktion an der OH-Gruppe der Seitenkette stattfände, blockierte er diese im nächsten Schritt um *poly-MetSerPhenol poly-37* zu erhalten, das Campher allerdings nicht schwächer, sondern stärker differenzierte als *poly-36*.^[63]

Die Vielzahl an empirischen Ergebnissen, die zur Kompatibilität verschiedener AS-Seitenketten mit verschiedenen Analyten vorliegen, zeigen bisher vor allem eins: dass der Mechanismus der Interaktion von Analyt und Polymer nicht vollständig verstanden ist und daher eine Vorhersage der Enantiodifferenzierung kaum möglich ist. Zudem ist das Verhalten der Polymere in Lösung offenbar stark von der AS-Seitenkette abhängig, was intensive Auswirkungen auf die Neigung der Polymere zur Selbstordnung in LLC-Phasen hat. Das unterschiedliche Phasenverhalten der Polymere trägt vermutlich zu ihrem unterschiedlichen Orientierungsverhalten bei.

Dieser Abschnitt soll sich mit dem Einfluss der AS-Seitenketten auf das Orientierungs- und Differenzierungsverhalten der Gele beschäftigen. Während es auch hier von großem Nutzen wäre, wenn sich diese empirischen Ergebnisse aus LLC-Phasen auf die PPA/PDMS-Copolymergele übertragen ließen, ist es fraglich, ob dies möglich ist, da die Art und Stärke der Selbstordnung der Polymerketten hier nur eine untergeordnete Rolle spielt, wenn überhaupt. Um dies zu untersuchen, wurden Gele auf Basis der in Abbildung 78 gezeigten Monomere hergestellt. Dabei wurden 34 und 35 auf Basis der Literaturvorschrift von KRUPP synthetisiert,^[62, 103] 36 und 37 auf Basis der Vorschrift von NOLL.^[63]

Da für die Polymere aller oben gezeigten Monomere RDC-Datensätze von IPC vorlagen, wurde dieses Molekül wieder als Referenzanalyt für die erste Messreihe ausgewählt. Es wurden mit A21-V Stickpaare aller neuen Monomere mit der Standardzusammensetzung von $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$ und $M:I=250$ hergestellt. Dabei muss beachtet werden, dass aufgrund der unterschiedlichen Molmassen der Monomere hier geringfügig unterschiedliche Massenverhältnisse von PPA zu PDMS resultieren. Als Referenzdatensatz für ValDecyl **5** wurde der Datensatz der Sticks **142A/142B** ausgewählt, die eine geringfügig geringere Konzentration von 25 w% aufwiesen.

Die Herstellung aller Polymersticks erfolgte analog zu den bisherigen Synthesen mit ValDecyl **5**. Alle Gele konnten erfolgreich synthetisiert und aufgearbeitet werden, ohne dass offensichtliche Differenzen in den optischen oder mechanischen Eigenschaften der Gele zu erkennen waren. Lediglich bei einer späteren Synthesereihe mit PheDecyl, bei einer höheren geplanten Monomerkonzentration von 50 w%, traten Löslichkeitsprobleme auf, die allerdings die niedriger konzentrierten Ansätze nicht betrafen. Alle Stickpaare wurden mit den Enantiomeren von IPC in $CDCl_3$ beladen und bis zur Homogenität quellen gelassen. Es waren keine deutlichen Unterschiede in der Quellgeschwindigkeit zu bemerken.

Es wurden 2H -Image Spektren, sowie CLIP-HSQC-Spektren aller Proben aufgenommen. Nachdem sichergestellt wurde, dass alle Gele eine homogene Quadrupolaufspaltung aufwiesen, wurden die RDCs der Analyten extrahiert. Dies war bei allen Proben möglich, bis auf diejenigen welche mit SerDecyl hergestellt worden waren. Dort zeigte sich die Interaktion als zu stark, und die resultierende Signalverbreiterung machte eine Auswertung der meisten Kopplungen unmöglich. Selbst eine sukzessive Erhöhung der Temperatur auf 315 K führte nicht zu einer ausreichenden Reduktion der Verbreiterung um die Signale auswertbar zu machen. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von WOLF, der in SerDecyl-LLC-Phasen ebenfalls eine zu starke Verbreiterung der Signale von IPC beobachtete, um die resultierenden Spektren auswerten zu können.^[104]

Die RDCs, welche aus den anderen Spektren extrahiert werden konnten, wurden zur Bestimmung der jeweiligen Alignmenttensoren mittels SVD herangezogen. Dabei lag die Korrelation aller jeweiligen experimentellen und zurückgerechneten Werte miteinander in einem zufriedenstellenden Bereich, mit Werten für R^2 von ≥ 0.99 und Q von ≤ 0.10 . Die einzige

Ausnahme bildete der Datensatz von (-)-IPC in MetSerPhenol mit $R^2 = 0.98$ und $Q = 0.17$. Damit ist die Korrelation zwar auffällig schlechter als die der anderen Datensätze, aber nicht schlecht genug um den Datensatz von der weiteren Auswertung auszuschließen.

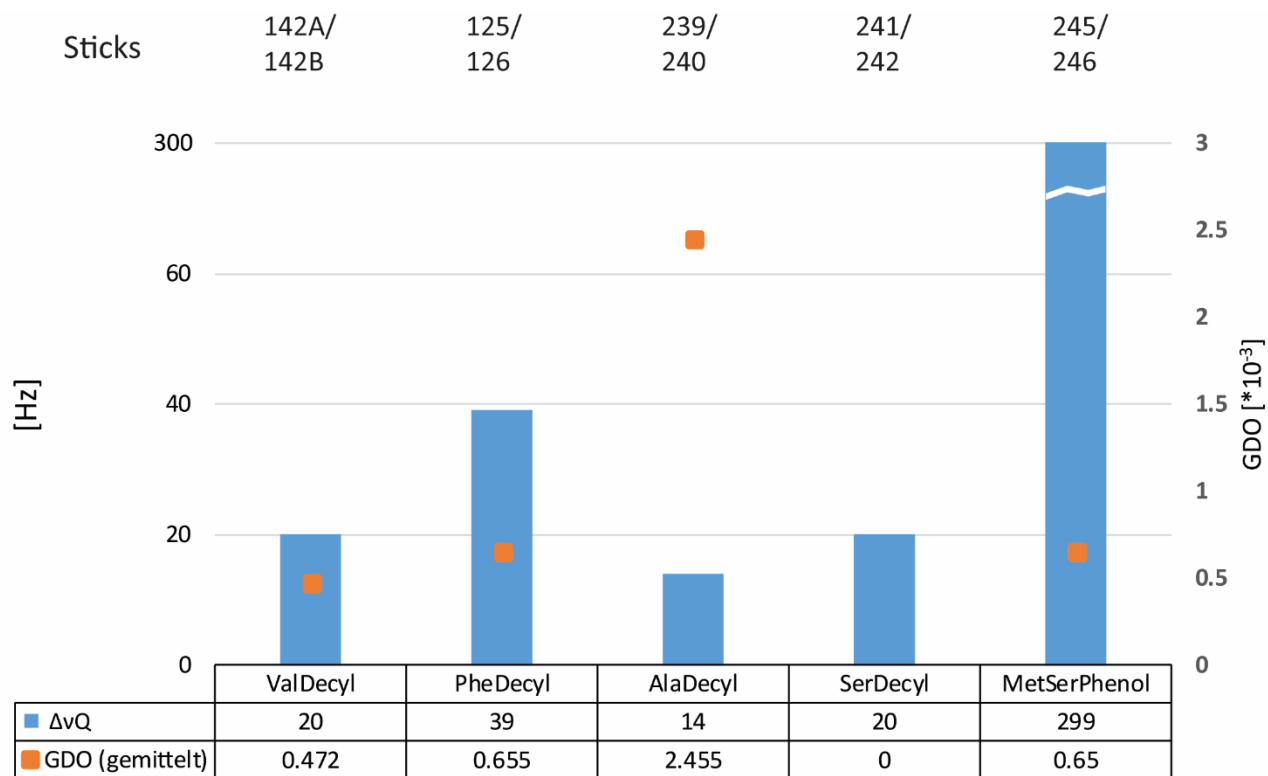


Abbildung 78: Quadrupolaufspaltung und zwischen den Enantiomeren gemittelte GDOs von IPC in den Gelen auf Basis verschiedener Monomere. Alle Gele wurden mit A21-V hergestellt ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $M:I=250$). Alle Sticks wurden nach dem gleichen Verfahren aufgearbeitet und in $CDCl_3$ mit IPC gequollen.

Zunächst wurden die Unterschiede in der Orientierungsstärke von Lösemittel und Analyt untersucht. Abbildung 79 zeigt die bei 300 K gemessene Quadrupolaufspaltung von $CDCl_3$, sowie die gemittelten GDOs von IPC in dem jeweiligen Stickpaar.

Die erste Beobachtung, die anhand der Daten gemacht werden konnte, ist die, dass auch die Stärke der Interaktion von Lösemittel und Medium stark von der AS-Seitenkette abhängt. So zeigt $CDCl_3$ im AlaDecyl-Gel eine geringere Aufspaltung als im ValDecyl-Gel, während sie beim PheDecyl-Gel höher ist. Während die meisten Polymere zumindest Quadrupolaufspaltungen in einer ähnlichen Größenordnung zeigten, lag die im MetSerPhenol-Gel beobachtete Aufspaltung dagegen um mehr als das zehnfache über dem Durchschnitt der anderen Polymere. Da die Gelparameter sehr ähnlich sind und auch keine deutlichen Unterschiede in der Quellfähigkeit oder der Verstreckung auftraten, ist anzunehmen, dass die tatsächliche Anisotropie der Ketten

in allen Proben recht ähnlich ist und die Unterschiede hauptsächlich durch die wechselnde Stärke der Interaktion verursacht wurden. Eine weitere Bestätigung dafür, dass die Quadrupolaufspaltung als Sonde für die Anisotropie nur innerhalb eines Polymer/Lösemittel-Systems geeignet ist, nicht aber beim Wechsel einer der beiden Komponenten.

Dies zeigt sich ebenfalls darin, dass die Quadrupolaufspaltung offenkundig nicht geeignet ist, um die Orientierungsstärke von IPC in den unterschiedlichen Gelen abzuschätzen. Es ist keine deutliche Korrelation zwischen der Quadrupolaufspaltung eines Gels und den GDOs erkennbar. So erfährt IPC offenkundig in SerDecyl-Gelen die stärkste Orientierung, obwohl hier der zweitniedrigste Wert für die Quadrupolaufspaltung vorliegt. Aufgrund der fehlenden Auswertbarkeit des Spektrums konnte hier kein GDO bestimmt werden. Im MetSerPhenol-Gel hingegen, das eine immense Quadrupolaufspaltung aufweist, ist die Orientierungsstärke eher durchschnittlich. Während in der Literatur die Analyse der Datensätze aus LLC-Phasen einige Indizien dafür lieferte, dass die Orientierung des Lösemittels einen Einfluss auf die Orientierung des Analyten hat^[66] scheint dies zumindest im Vergleich der hier vorliegenden Gele nicht der Fall zu sein.

Die Trends, welche AS-Seitenkette zu welcher Art von Interaktion führt, scheinen hingegen nahezu identisch zu sein. Die LLC-Phase von *poly*-MetSerPhenol zeigte eine drastisch höhere Quadrupolaufspaltung in CDCl₃ als eine vergleichbare *poly*-ValDecyl-Phase, bei sehr ähnlicher Orientierungsstärke für IPC.^[104] Die Gelsticks der entsprechenden Monomere zeigen dasselbe Verhalten. Ebenso ist die Orientierung von IPC in *poly*-AlaDecyl-Phasen deutlich stärker als in *poly*-ValDecyl-Phasen^[103] und noch deutlich höher in *poly*-SerDecyl-Phasen^[104] bei insgesamt sehr ähnlichen Quadrupolaufspaltungen. Dieses Verhalten ist in den korrespondierenden Gelen ebenfalls zu beobachten. Lediglich die etwas erhöhte Quadrupolaufspaltung der PheDecyl-Gele gegenüber den ValDecyl-Gelen bricht mit dem Trend der LLC-Phasen, wenn auch nicht drastisch.

Damit konnte es als wahrscheinlich angesehen werden, dass die Erkenntnisse aus der Untersuchung von PPA-LLC-Phasen, darüber welcher Analyt in welchem Polymer wie stark orientiert wird, auf die korrespondierenden Gele übertragen werden kann. Da hier allerdings nur das Verhalten eines Donor-Analyten betrachtet wurde, wurde eine vergleichbare

Untersuchung auch für Campher unternommen. Zu diesem Zweck wurden zwei weitere Stickpaare mit Standardzusammensetzung, auf Basis von SerDecyl **36** und MetSerPhenol **37** hergestellt und mit Campher in CDCl_3 bis zur Homogenität quellen gelassen. Die RDCs des Analyten sowie die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels wurden aus den jeweiligen Spektren extrahiert und die Alignmenttensoren wurden bestimmt. Dabei lagen die Korrelationen der experimentellen und zurückgerechneten Daten in einem akzeptablen Bereich von R^2 von ≥ 0.98 und Q von ≤ 0.13 . Die erhaltenen Daten wurden mit den bereits vorliegenden Daten aus dem auf ValDecyl basierenden Stickpaar **149/150** verglichen, dass ebenfalls die Standardzusammensetzung besitzt.

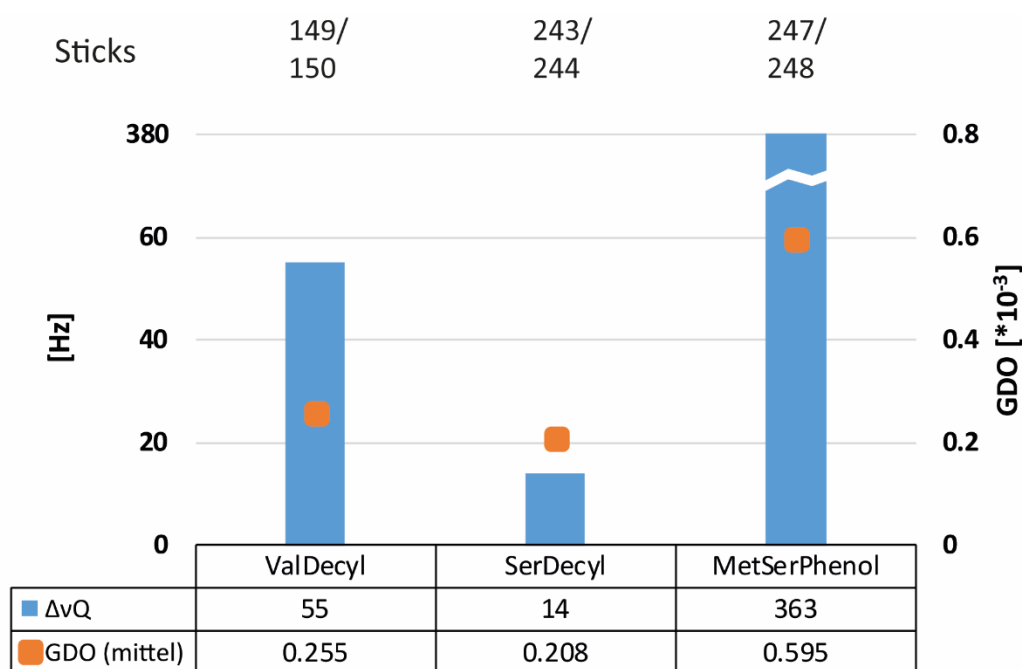


Abbildung 79: Quadrupolaufspaltung und zwischen den Enantiomeren gemittelte GDOs von Campher in den Gelen auf Basis verschiedener Monomere. Alle Gele wurden mit A21-V hergestellt ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $M:l=250$). Alle Sticks wurden nach dem gleichen Verfahren aufgearbeitet und in CDCl_3 mit Campher gequollen.

Abbildung **80** zeigt die Stärke der Orientierung von CDCl_3 und Campher in den jeweiligen Sticks. Hier ist tatsächlich insofern eine gewisse Korrelation von Quadrupolaufspaltung und Orientierungsstärke erkennbar, dass das Medium mit der größten Quadrupolaufspaltung den Analyten auch am stärksten orientiert. Allerdings verläuft diese Korrelation offenkundig nicht linear. Insgesamt fällt die Orientierung des Analyten in ValDecyl, als auch in SerDecyl deutlich

schwächer aus als die von IPC in vergleichbaren Gelen, die Orientierung in MetSerPhenol ist vergleichbar stark.

Die Signifikanz dieser Ergebnisse offenbart sich allerdings erst im Vergleich mit den zugehörigen LLC-Phasen. Während eine ebenfalls vergleichsweise schwache Orientierung von Campher in ValDecyl-Phasen beobachtet wurde und eine deutlich stärkere in MetSerPhenol-Phasen, so konnte Campher in SerDecyl-Phasen bisher nicht vermessen werden, da der Analyt deutlich zu stark mit der Phase interagiert.^[63] Die hier ähnlich starke Orientierung von Campher in SerDecyl im Vergleich zu ValDecyl stellt damit einen deutlichen Bruch dieses Trends dar. Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus den Untersuchungen von PPA-LLC-Phasen über die Orientierungsstärke von Donor-Analyten muss daher in Frage gestellt werden.

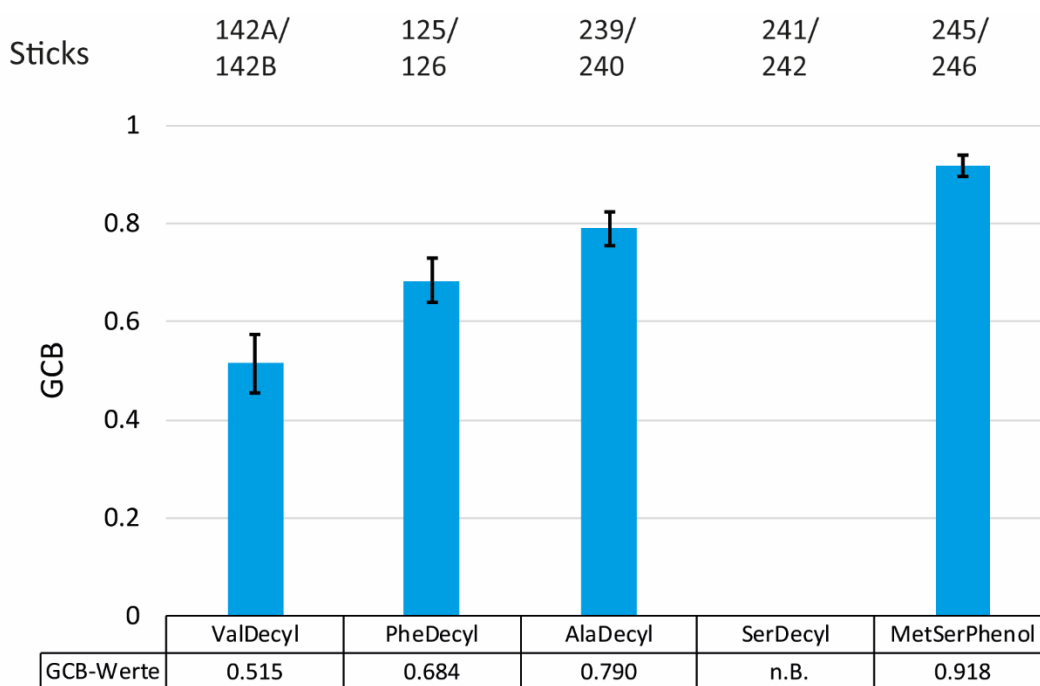


Abbildung 80: GCB-Werte mit Fehlerbalken für die Tensoren der Enantiomere von IPC in den Gelen auf Basis verschiedener Monomere. Alle Gele wurden mit A21-V hergestellt ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $M:I=250$). Alle Sticks wurden nach dem gleichen Verfahren aufgearbeitet und in $CDCl_3$ mit IPC gequollen.

Um auch die Differenzierung von IPC in den verschiedenen Gelen mit den korrespondierenden LLC-Phasen vergleichen zu können, wurden die Tensoren der Enantiomere des Analyten bestimmt und ihre GCB-Werte bestimmt. Ihre Werte und Fehler sind in Abbildung 81 abgebildet. Wie bereits diskutiert wurde, ist der GCB-Wert für IPC in den ValDecyl PPA-LLCs

auffällig niedrig, mit einem Wert von nur 0.036.^[61] Auch für PheDecyl liegen vergleichbare GCB-Werte vor, allerdings muss hier zwischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen unterschieden werden. Zur besseren Vergleichbarkeit wird nur der Wert für 300 K herangezogen, der bei 0.654 liegt.^[62] Für MetSerPhenol wurde bei 300 K ein GCB von 0.570 in der korrespondierenden LLC-Phase erreicht. Da sowohl in den AlaDecyl als auch SerDecyl basierten LLCs IPC zu stark orientiert wurde um eine Auswertung zuzulassen liegen hier keine Vergleichswerte vor.^[103-104]

IPC war in allen LLC-Phasen differenzierbar, in denen eine Auswertung der Daten vorgenommen werden konnte. Selbiges gilt für die korrespondierenden Gele, mit dem AlaDecyl-Gel als zusätzliches Medium das IPC differenziert. Die Übertragbarkeit der Kompatibilität von AS-Seitenkette und Analyt scheint damit auch hier wieder gewährleistet zu sein. Wie groß der Unterschied der Orientierung der beiden Enantiomere, ist scheint sich hingegen nicht übertragen zu lassen. Nicht nur sind die GCB-Werte aus den Gelen fast durchgehend deutlich größer als die der Phasen, auch der Vergleich der AS-Seitenketten untereinander fällt in den Gelen anders aus als in den LLC-Phasen. Während die MetSerPhenol-Phasen IPC in größerem Maße unterschiedlich orientierten als die PheDecyl-Phasen wird dieser Trend in den Gelen umgekehrt. Die ValDecyl-Gele erreichen hier, wie auch die LLC-Phasen, die am stärksten unterschiedliche Orientierung. Damit ist eine prinzipielle Übertragbarkeit des Differenzierungsverhaltens von Phasen auf Gele nicht gegeben.

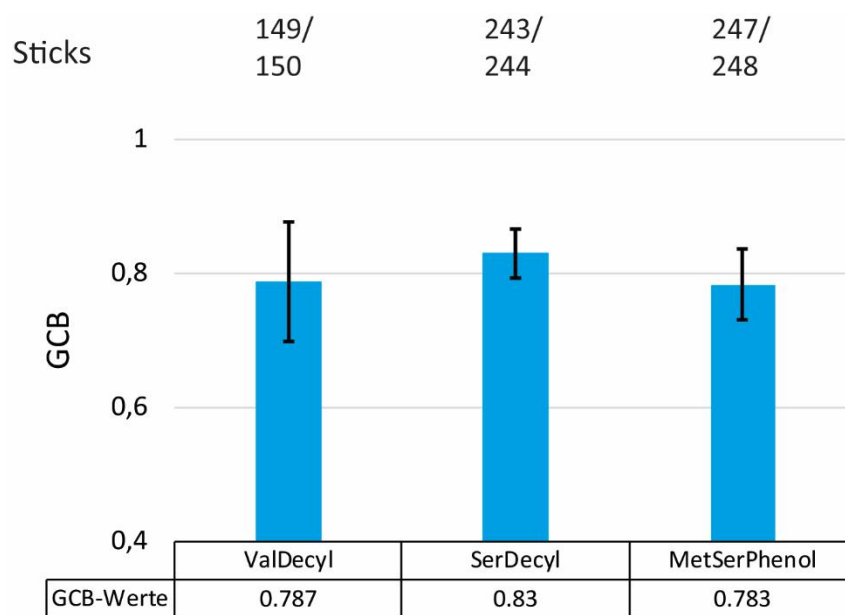


Abbildung 81: GCB-Werte mit Fehlerbalken für die Tensoren der Enantiomere von Campher in den Gelen auf Basis verschiedener Monomere. Alle Gele wurden mit A21-V hergestellt ($x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $M:l=250$). Alle Sticks wurden nach dem gleichen Verfahren aufgearbeitet und in $CDCl_3$ mit IPC gequollen.

Auch für Campher wurde das Differenzierungsverhalten der Gele untersucht. Die entsprechenden GCB-Werte sind in Abbildung 82 zu sehen. Wie die angegebenen Konfidenzintervalle erkennen lassen sind die Unterschiede der Orientierung der Enantiomere, im Rahmen der Genauigkeit der Methode, identisch in allen drei Gelen. Während es bereits bemerkenswert ist, dass die ValDecyl-Gele die Enantiomere von Campher überhaupt so deutlich differenzieren, ist die durchgehend identische Orientierung umso bemerkenswerter, da sie konträr zum Verhalten von Campher in den korrespondierenden LLC-Phasen ist. Während für die SerDecyl-Phasen aufgrund der starken Orientierung kein Vergleichswert vorliegt, werden die Enantiomere von Campher in MetSerPhenol-Phasen deutlich stärker unterschiedlich orientiert, der GCB-Wert liegt bei 0.100.^[63] Damit ist auch das Differenzierungsverhalten dieses Akzeptor-Analyten in den PPA-Gelen intensiv verschieden von dem in den korrespondierenden PPA-LLC-Phasen.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus der Untersuchung der PPA-LLC-Phasen von der Art des Analyten abhängt. Der H-Brücken-Donor-Analyt IPC zeigt in den PPA/PDMS-Copolymergelen ähnliches Verhalten wie in den korrespondierenden Phasen, was die Orientierungsstärke angeht. Auch die Differenzierbarkeit dieses Analyten in Medien auf Basis verschiedener Aminosäuren lässt sich übertragen. Allein

die Größe des jeweiligen GCB-Werts, oder das Verhältnis der GCB-Werte zueinander, ist nicht übertragbar.

Der H-Brücken-Akzeptor-Analyt Campher hingegen zeigt in den Gelen ein abweichendes Verhalten im Vergleich zu seinem Verhalten in den korrespondierenden Phasen. Nicht nur die Orientierungsstärke ist nicht übertragbar, auch die Kompatibilität der AS-Seitenketten und die Größe der resultierenden GCB-Werte unterscheiden sich. Allerdings fallen die Unterschiede dabei zu Gunsten der Gele aus und ermöglichen eine Orientierung und Differenzierung von Campher in allen untersuchten Gelen.

Dass sich die Trends in der Orientierungsstärke von IPC, beim Vergleich von Medien auf Basis verschiedener Aminosäuren, übertragen lässt, während sich die Stärke der Differenzierung unterscheidet, ist ein weiteres Indiz dafür, dass sowohl enantio-spezifische als auch enantio-unspezifische Interaktionen zwischen Medium und Analyt auftreten. Im Falle von IPC scheinen die enantio-unspezifischen Interaktionen in Gelen wie in Phasen ähnlich stark zu sein und das Ausmaß der Orientierung zu dominieren, während die enantio-spezifischen Interaktionen unterschiedlich sind, sich in der Orientierungsstärke allerdings nicht widerspiegeln. Im Falle von Campher hingegen scheinen sich z.T. beide Arten von Interaktion zwischen Gelen und Phasen zu unterscheiden.

Auffällig ist ebenfalls, dass die in LLC-Phasen auftretenden, sehr niedrigen GCB-Werte (0.036 für IPC in ValDecyl; 0.100 für Campher in MetSerPhenol) in den Gelen nicht auftreten. Eine mögliche Ursache dafür könnte ein selbstverstärkender Effekt sein, der eine Veränderung der Helixkonformation oder gar eine Reorientierung der Helices durch die Interaktion mit einem Analyten bedingt. Das Fehlen eines solchen Effekts durch die mangelnde Beweglichkeit der Ketten in den Gelen könnte die dort nur moderat ausfallenden GCB-Werte erklären. Ebenso könnte dies die Ursache für die fehlende Kompatibilität bestimmter LLC-Phasen mit Analyten sein, wie z.B. ValDecyl mit Campher, wenn der Effekt gegen die eigentlich unterschiedliche Orientierung der Enantiomere arbeitet. Die Differenzierung von Campher in den ValDecyl-Gelen beweist, dass das Polymer prinzipiell zu einer enantio-spezifischen Interaktion mit diesem Analyten fähig ist.

4.2.2.5 Lösemittel- und Temperaturabhängigkeit der Orientierung

Das Quell- und Orientierungsverhalten der PPA-Copolymergele in verschiedenen Lösemitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen ist von besonderem Interesse. Das Orientierungsverhalten von PPA-LLC-Phasen ist untrennbar mit ihrem Phasenverhalten verknüpft und reagiert daher intensiv auf die Änderung von Lösemittel und Temperatur, in Extremfällen sogar mit dem Zusammenbruch der LLC-Phase. Daher lässt sich in solchen Systemen der Einfluss dieser Parameter auf die Interaktion von Polymer und Analyt nie isoliert betrachten. Die Reaktion eines Gels auf diese Parameter sollte deutlich geringer ausfallen. Unterschiedliche Lösemittel werden unzweifelhaft zu unterschiedlich starker Quellung des Gels und damit auch unterschiedlichen Anisotropien und Porengrößen führen. Ein Verlust der Anisotropie ist jedoch ausgeschlossen, sofern das verwendete Lösemittel überhaupt zur Quellung des Gels verwendet werden kann. Die Reaktion eines Gels auf einen Wechsel der Temperatur sollte nahezu vernachlässigbar sein, da nicht zu erwarten ist, dass auf der Zeitskala eines NMR-Experiments eine signifikante Menge Lösemittel in ein Gel hinein oder aus einem Gel herausdiffundieren kann. Die geringe Kontaktfläche des Gels mit der überstehenden Lösung, die Pufferzone an gequollenem Gel oberhalb des Messfensters und die geringe Mobilität des Lösemittels im Gel sorgen für Quellzeiten von > 10 Tagen im NMR-Röhrchen, womit eine signifikante Lösemittelaufnahme oder Abgabe des Gels im Verlauf von 1-2 Stunden nicht zu erwarten ist. Damit reduziert sich der Einfluss der Temperatur auf die variierende Beweglichkeit von Polymer und Analyt und die damit einhergehende Variabilität der möglichen Interaktionen der beiden.

Alignment-Gele bieten daher gegenüber den LLC-Phasen prinzipiell den Vorteil, eine größere Bandbreite von Lösemitteln und Temperaturen verwenden zu können, da ihre Morphologie weniger stark von diesen Parametern abhängt. Außerdem besteht die Chance die Interaktion von Analyt und Polymer näher zu beleuchten, durch Messungen bei variabler Temperatur ohne direkte Veränderung der Anisotropie der Polymerketten selbst.

Während bereits früh erkannt wurde, dass LLCs auf Basis des selben PPAs in verschiedenen Lösemitteln gleiche Analyten unterschiedlich orientieren^[104, 156] ist der Einfluss der Temperatur nicht abschließend geklärt. KRUPP beobachtete bei seinen Phenylalanin-basierten PPAs diskrete Temperaturdomänen, zwischen denen sich die Orientierung von IPC änderte.^[62] Die

nichtlineare Änderung der Quadrupolaufspaltung, an der Krupp diese Domänen erkannte, wurde allerdings in späteren Arbeiten als Artefakt eines großen PDIs des Polymers erkannt.^[64, 66] Zudem konnte bei den Valin-basierten PPA-LLCs keine Temperaturabhängigkeit der Orientierung von IPC festgestellt werden.^[66] Während die Orientierungsstärke aller Analyten in PPA-LLCs mit der Temperatur skaliert und die Temperatur in einer Vielzahl von Arbeiten zur Skalierung der Orientierungsstärke eingesetzt wurde, fanden keine weiteren Vergleiche der Alignmenttensoren statt.^[65, 103-104]

Auch über die Arbeiten im AK REGGELIN hinaus fand die Temperatur als Werkzeug bei der Orientierung von Analyten mit LLCs bisher wenig Beachtung. Die Ausnahme bilden einige jüngere Publikationen des AK THIELE, die LLC-Phasen auf Basis von Polyaspartaten und Polyglutamaten herstellten. Diese zeigten sprungartige Änderungen der Quadrupolaufspaltung des Lösemittels und der Orientierung von Analyten bei bestimmten Grenztemperaturen.^[52-53, 157] Dieses Verhalten konnte einer Veränderung der Helixkonformation bei diesen Temperaturen zugeordnet werden, das im Falle der Polyaspartate sogar zu einer Helixinversion führte. Die durch Temperaturänderung invertierte Helix orientierte IPC dabei jedoch anders als die gleich konfigurierte Helix des enantiomeren Polymers, was eine Beteiligung sowohl der Zentrochiralität der Aminosäure, als auch der helikalen Chiralität des Polymerrückgrats an der Orientierung belegt.

Eine systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Orientierung in Alignment-Gelen fand in der Literatur bisher nicht statt. LUY stellte zwar bereits früh eine Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung verschiedener Gele fest,^[84, 92] untersuchte jedoch die Orientierung von Analyten bei verschiedenen Temperaturen nicht. Da sich die Morphologie dieser kovalent vernetzten Gele nicht stark ändern konnte, muss diese Veränderung der Quadrupolaufspaltung von einer Veränderung der Interaktion zwischen Lösemittel und Polymer stammen. Im folgenden Abschnitt soll unter anderem diese, sich mit der Temperatur ändernde Interaktion von Polymer, Lösemittel und Analyt in den PPA/PDMS-Copolymergelen untersucht werden.

Neben CDCl₃ wurden vier weitere, deuterierte Lösungsmittel für einen Vergleich ausgewählt: DCM, THF, Tetrachlorethan (TCE) und Toluol. Für alle dieser zusätzlichen Lösungsmittel wurden jeweils zwei Sticks auf Basis von ValDecyl mit Standardzusammensetzung hergestellt und mit den Enantiomeren von IPC beladen. Für CDCl₃ wurde ein bereits existierender Datensatz zum Vergleich ausgewählt. Das Quellverhalten aller Sticks wurde kontinuierlich mittels ²H-Image-Spektren untersucht und, nach vollendeter Quellung, die Quadrupolaufspaltung, sowie die RDCs des Analyten gemessen.

Tabelle 10: Übersicht über die Sticks der Lösemittel-Reihe. Alle NMR-Experimente wurden bei 300 K durchgeführt.

Nummer	Lösemittel	Quellzeit	$\Delta_\nu Q$ [Hz]	GDO [*10 ⁻³]	GCB
142A/142B	CDCl ₃	14 d	20.0	0.477 / 0.467	0.515 ± 0.060
282/283	DCM- <i>d</i> 2	7 d	9.2	0.458 / 0.519	0.891 ± 0.030
284/285	THF- <i>d</i> 8	< 64 h	2.2	0.485 / 0.446	0.815 ± 0.041
286/287	Toluol- <i>d</i> 8	22 d	47.6	n.b.	n.b.
288/289	TCE- <i>d</i> 2	29 d	38	n.b.	n.b.

Tabelle 10 zeigt die Quellzeiten der Stickpaare, sowie die gemessenen Quadrupolkopplungen, die GDOs und die aus den entsprechenden Alignmenttensoren ermittelten GCB-Werte. Die Werte der Quadrupolaufspaltung von THF und Toluol wurden dabei am Signal mit der geringsten chemischen Verschiebung gemessen.

Es konnte festgestellt werden, dass die Zeit, die benötigt wurde, um einen homogen gequollenen Zustand zu erreichen, stark vom Lösemittel abhängt. Die Quellzeit der Sticks in THF konnte dabei nicht genau bestimmt werden, da der Abstand der Kontrollmessungen zu groß gewählt wurde und die Gele bereits bei der ersten Messung homogen waren. Dabei scheint es einen inversen Zusammenhang zwischen der erreichten Quadrupolaufspaltung und der Quellgeschwindigkeit zu geben. Es ist zusätzlich anzumerken, dass die Verstreckung der Gele durch die Quellung bei THF, DCM und CDCl₃ nahezu identisch war, während die Sticks in Toluol weniger stark verstreckt wurden und die Sticks in TCE noch weniger als die in Toluol.

Wie in dieser Arbeit schon mehrfach angemerkt wurde, kann die Quadrupolaufspaltung aber keinesfalls für den Vergleich der Anisotropie der Polymerketten oder der des Analyten zwischen den verschiedenen Systemen verwendet werden. Dies wird bei Betrachtung der gemessenen RDCs offensichtlich: In allen Sticks die eine ähnliche Verstreckung aufwiesen, und damit auch eine ähnliche Anisotropie der Ketten zu erwarten ist, wurde IPC ähnlich stark orientiert, trotz stark unterschiedlicher Quadrupolaufspaltung.

Während die Stärke der Interaktion des Analyten und des Polymers in diesen drei Lösemitteln nahezu identisch ist, scheint die Art der Interaktion jedoch durchaus vom Lösemittel abzuhängen. Die Stärke der Enantiodifferenzierung ist in THF, sowie in DCM, geringer als in CDCl_3 , mit GCB-Werten zwischen 0.800 und 0.900. Die Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten Daten war bei allen Datensätzen exzellent, mit $R^2 \geq 0.99$ und $Q \leq 0.1$. Auch die Signalqualität der Spektren der Sticks **282-285** war vergleichbar mit denen der Sticks **142A** und **142B**. Obwohl der absolute Unterschied der GCB-Werte untereinander mit Vorsicht behandelt werden sollte, da aus den Parameterscreenings bekannt ist, dass sich der GCB chargenabhängig ändern kann, ist der Unterschied hoch genug um dies als alleinige Ursache auszuschließen. Trotzdem kann festgehalten werden, dass sowohl DCM als auch THF gut geeignet sind, um als Lösemittel für die PPA/PDMS-Copolymersticks verwendet zu werden, da auch hier eine signifikante Differenzierung beobachtet werden konnte.

Sowohl in Toluol, als auch in TCE, wurde IPC deutlich stärker orientiert als in den anderen drei Lösemitteln. Während die resultierende Verbreiterung der Analytensignale in Toluol gerade noch eine Auswertung zuließ, konnten aus den CLIP-HSQC-Spektren der TCE-gequollenen Sticks keine Kopplungen zuverlässig extrahiert werden. Die extrahierten RDCs zeigten, in der anschließenden Auswertung mit *Conarch*⁺, eine völlig unzureichende Korrelation mit den aus dem Modell zurückgerechneten Daten. Daher war hier eine zuverlässige Bestimmung der Alignment-Tensoren und damit der GDOs nicht möglich.

Zum Teil wird diese starke Orientierung sicherlich durch den reduzierten Porendurchmesser der Gele in diesen Lösemitteln verursacht, durch den ein höherer Anteil des Analyten in direkter Nähe zu einer Polymerkette existiert. Es ist zudem wahrscheinlich, dass die Stärke der Interaktion von Polymerketten und Analyt-Molekülen durch ihre Solvatisierung moduliert wird. Wird vereinfachend angenommen, dass eine feste Anzahl an Stellen entlang einer Polymerkette existiert, an denen eine Interaktion möglich ist, ist ebenso davon auszugehen, dass der Analyt

mit dem Lösemittel um diese Stellen konkurriert. Je höher die Affinität des Lösemittels zum Polymer im Vergleich zu der Affinität des Analyten zum Polymer ist, desto unwahrscheinlicher wird es, dass eine dieser Stellen durch ein Analyt-Molekül besetzt wird. Anhand der geringeren Verstreckung und damit auch geringeren Lösemittelaufnahme der Sticks in Toluol und TCE im Vergleich zu CDCl_3 ist davon auszugehen, dass diese Lösemittel eine geringere Affinität zu den Polymerketten des Gels besitzen. Die geringere Solvatisierung der Ketten, bei gleicher Affinität des Analyten zu den Ketten, sollte daher auch zu einer stärkeren Interaktion des Analyten mit den Ketten führen. Damit eignen sich diese beiden Lösemittel nicht für den Einsatz mit den PPA/PDMS-Copolymergelen in Kombination mit den meisten Analyten. Eine Ausnahme könnten reine Kohlenwasserstoffe wie α -Pinen bilden, die in CDCl_3 nicht stark genug mit dem Polymer interagieren.

		CDCl_3		DCM		THF		
		142A	142B	282	283	284	285	
		IPC	+	-	+	-	+	-
CDCl_3	142A	+	-	0.515	0.908	0.752	0.980	0.764
	142B	-	0.515	-	0.600	0.862	0.567	0.911
DCM	282	+	0.908	0.600	-	0.891	0.924	0.772
	283	-	0.752	0.862	0.891	-	0.802	0.912
THF	284	+	0.980	0.567	0.924	0.802	-	0.815
	285	-	0.764	0.911	0.772	0.912	0.815	-

Abbildung 82: GCB-Matrix der Tensoren der Enantiomere von IPC in identischen A21V-Sticks, in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Homochirale Vergleiche sind grün markiert.

Um abschließend die Orientierung von IPC in den drei geeigneten Lösungsmitteln zu vergleichen wurden die GCB-Werte aller möglichen Kombinationen von Tensoren gebildet. Diese sind als Matrix in Abbildung 83 dargestellt. Wie dort zu sehen ist, werden gleiche Enantiomere in allen Gelen ähnlich orientiert, mit GCB-Werten von ~ 0.900 . Allerdings ist die Orientierung bei nahezu allen Vergleichen hinreichend unterschiedlich, dass im Rahmen der Genauigkeit der Methode die Orientierung in allen Gelen als unterschiedlich bezeichnet werden kann.

Diese Erkenntnis eröffnet interessante Möglichkeiten für die Anwendung der Gele zur Generierung von *multi-alignment* Datensätzen. Da die PPA/PDMS-Copolymergele in den NMR-Röhrchen meist rissfrei trocknen, wäre es ein leichtes, ein Gel nach Generierung eines RDC-Datensatzes mit einem neuen Lösemittel zur Generierung eines weiteren Datensatzes einzusetzen, ohne den Analyten zwischenzeitlich isolieren zu müssen.

Nachdem bereits bei mehreren Analyten die Temperatur zur Modulation der Orientierungsstärke eingesetzt wurde, war es notwendig die Abhängigkeit der Orientierungsstärke von der Temperatur genauer zu untersuchen. Da innerhalb eines ansonsten gleichbleibenden Systems die Quadrupolaufspaltung durchaus als Sonde für die Anisotropie zu gebrauchen ist, wurde diese, leicht zu messende Observable zur Untersuchung der Orientierungsstärke ausgewählt. Um die Quadrupolaufspaltung über einen breiten Temperaturbereich möglichst genau zu untersuchen, wurde eine automatische Messreihe entwickelt, bei der die Temperatur in 2.5 K Schritten variiert wurde. Dabei wurde sowohl ein Heiz- als auch ein Kühlzyklus verwendet, um eventuelle verzögerte Reaktionen der Gele oder einen Einfluss der thermischen Historie erkennen zu können.

Insgesamt wurden zunächst fünf verschiedene Sticks auf Basis verschiedener AS-Monomere temperaturabhängig vermessen. Vier davon auf Basis von A21-V, mit ValDecyl 5, AlaDecyl 35, SerDecyl 36 und MetSerPhenol 37, sowie ein Gel auf Basis von A32-V und ValDecyl 5. Um zunächst einen Überblick über die relative Stärke der Quadrupolaufspaltung in den Gelen zu geben sind alle 5 Kurven in Abbildung 84 zusammen dargestellt.

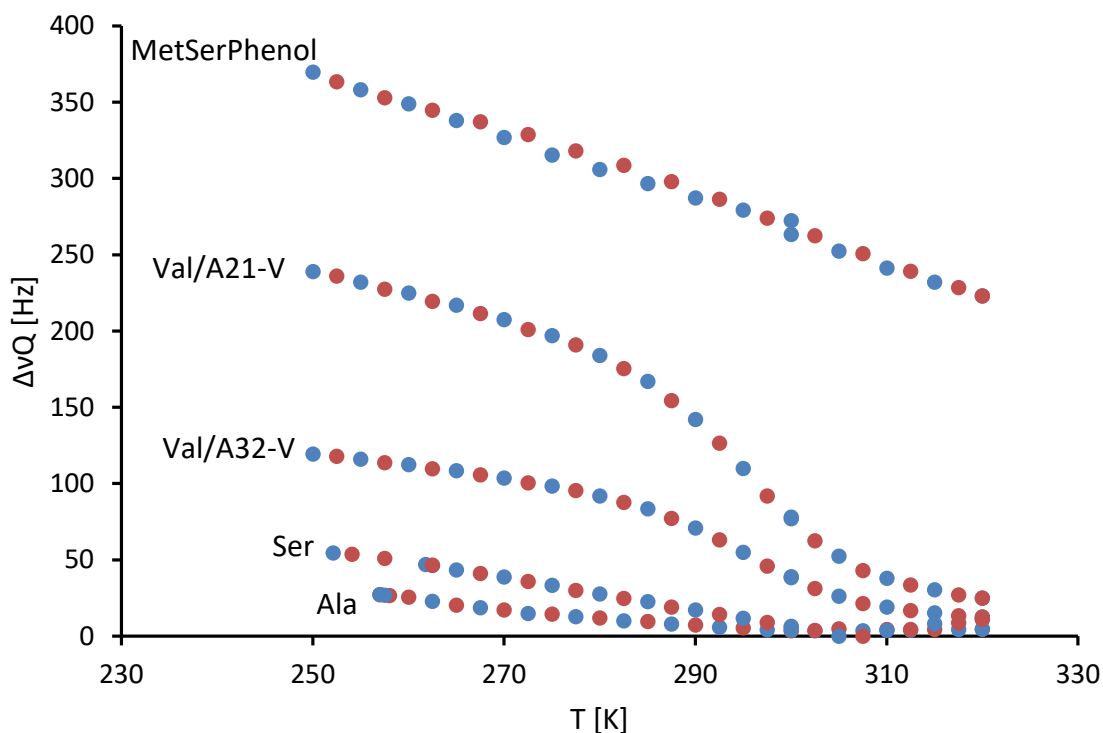


Abbildung 83: Verlauf der Quadrupolaufspaltung von CDCl_3 in Sticks auf Basis von verschiedenen Aminosäuren mit der Temperatur. Der Heizzyklus ist jeweils in Rot, der Kühlzyklus in blau dargestellt.

Wie bei der Betrachtung der Abbildung 84 unmittelbar ersichtlich wird existieren immense Unterschiede zwischen den Verläufen. Alle Sticks zeigen eine steigende Aufspaltung mit abnehmender Temperatur, doch die Größe der Aufspaltung variiert stark. Wie bereits zuvor beobachtet zeigt CDCl_3 in MetSerPhenol-Sticks die größte Quadrupolaufspaltung, mit Werten um 300 Hz, anschließend folgen die Valin-basierten Sticks und schließlich die Serin- und Alanin-basierten Sticks. Nicht nur MetSerPhenol setzte sich ab: während die restlichen Sticks bei höheren Temperaturen recht ähnliche Aufspaltungen zeigen laufen die Kurven bei niedrigeren Temperaturen deutlich auseinander. Zudem unterscheiden sich auch die beiden Valin-basierten Sticks im Ausmaß dieser Skalierung deutlich. Neben der absoluten Größe der Werte unterscheiden sich auch die Verläufe der Kurven deutlich. Um dies besser nachvollziehen

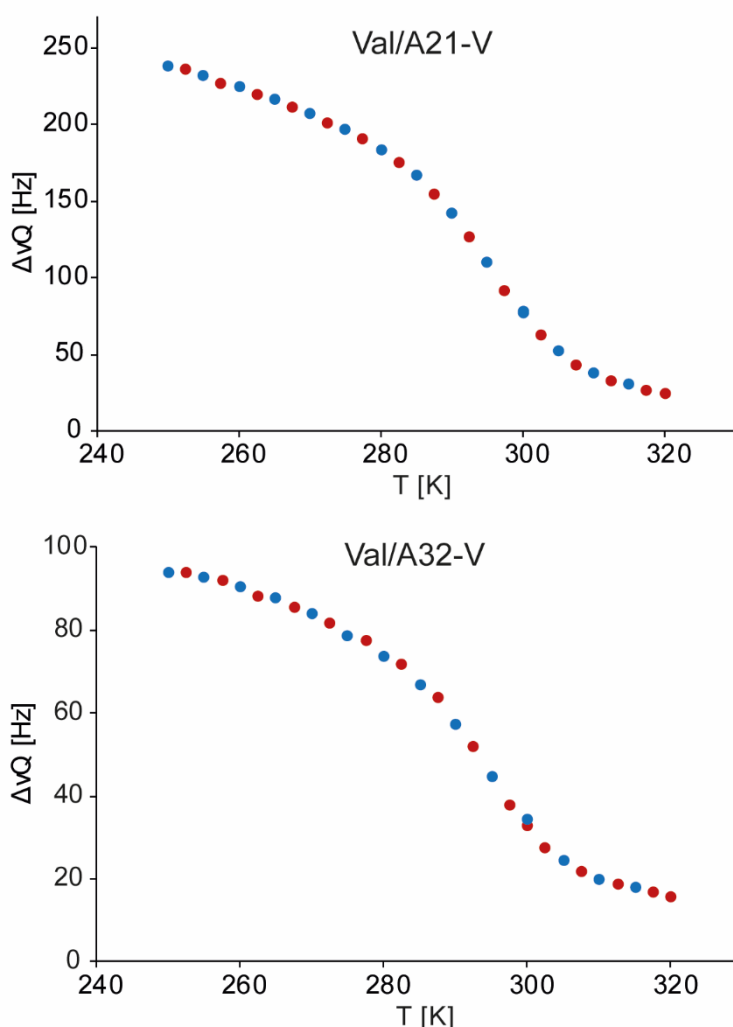


Abbildung 84: Verlauf der Quadrupolaufspaltung von CDCl_3 mit der Temperatur. **Oben:** Spartein in D-ValDecyl/A21-V (Stick **180**) **Unten:** Cholesterin in L-ValDecyl/A32-V (Stick **187**). Der Heizzyklus ist in Rot, der Kühlzyklus in Blau dargestellt.

zu können sind die Kurven im Folgenden noch einmal einzeln dargestellt.

Die nebenstehende Abbildung 85 zeigt die gemessene Quadrupolaufspaltung der ValDecyl-Sticks (Val/A21-V und Val/A32-V) in Abhängigkeit von der Messtemperatur. Es ist erkennbar, dass sich die Quadrupolaufspaltung im betrachteten Temperaturfenster bei beiden Sticks intensiv ändert. Dabei ist die Form der sich ergebenden Kurve bei beiden Sticks nahezu identisch und lediglich unterschiedlich skaliert. Zudem ist, bei beiden Gelen, kein Unterschied zwischen dem Heiz- und Kühlzyklus erkennbar, womit kein Einfluss der thermischen Historie erkennbar ist. Auffällig ist, dass die Quadrupolaufspaltung nicht linear

mit der Temperatur skaliert, sondern drei diskrete Bereiche zu existieren scheinen, wobei die Steigung der beiden Kurven zwischen 280 K und 305 K deutlich höher liegt als im restlichen Bereich. Die Form der Kurven impliziert eine Art obere und untere „Grenzkopplung“, in deren Nähe die Kurve sättigungsartig verläuft. Da beobachtet wurde, dass die Wahl des Analyten die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels z.T. zu beeinflussen scheint wurden ähnliche Messungen an anderen ValDecyl-basierten Sticks wiederholt. Dabei ergaben sich ausschließlich Kurven der gleichen Form, lediglich mit teilweise unterschiedlicher Skalierung. Damit scheint dieser Temperaturverlauf charakteristisch für diese Art von Stick zu sein, unabhängig vom verwendeten Analyten.

Wie Abbildung 86 zeigt, unterscheidet sich der Verlauf der Quadrupol-Kurve im Alanin-basierten Stick **239** deutlich gegenüber dem der Valin-basierten Sticks. Dies ist bemerkenswert,

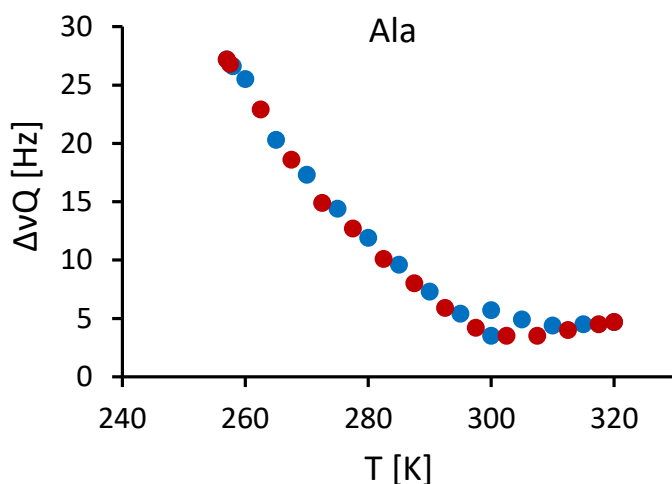


Abbildung 85: $\Delta\nu_Q$ von CDCl_3 in Stick **239** (AlaDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung).

da zwischen den Sticks **180** und **187**, die weiter oben betrachtet wurden deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung bestehen, ihr Kurvenverlauf jedoch die gleiche Form besitzt. Der Vernetzungsgrad von Stick **187** ist deutlich geringer als der von Stick **180**, ebenso wie sein Anteil an PPA, der von ~ 40 w% auf ~ 20 w% sinkt. Damit scheinen die Art des PDMS-Vernetzers, der Vernetzungsgrad und das Verhältnis der Copolymere zueinander die Form der

Kurve nicht zu beeinflussen, lediglich ihre Höhe. Die Aminosäure-Seitenkette hingegen beeinflusst Höhe und Form der Kurve intensiv. Dies legt nahe, dass nicht nur die bisher betrachteten Analyten, sondern auch das Lösemittel selbst, vor allem durch die PPA-Ketten und weniger durch die PDMS-Ketten orientiert werden.

Der Verlauf der Kurve in Abbildung 86 zeigt ebenfalls eine untere Grenzkopplung, im restlichen Temperaturbereich verläuft die Kurve, anders als bei den Valin-basierten Sticks, annähernd linear. Allerdings ist die Existenz einer oberen Grenzkopplung jenseits des betrachteten Temperaturfensters nicht auszuschließen.

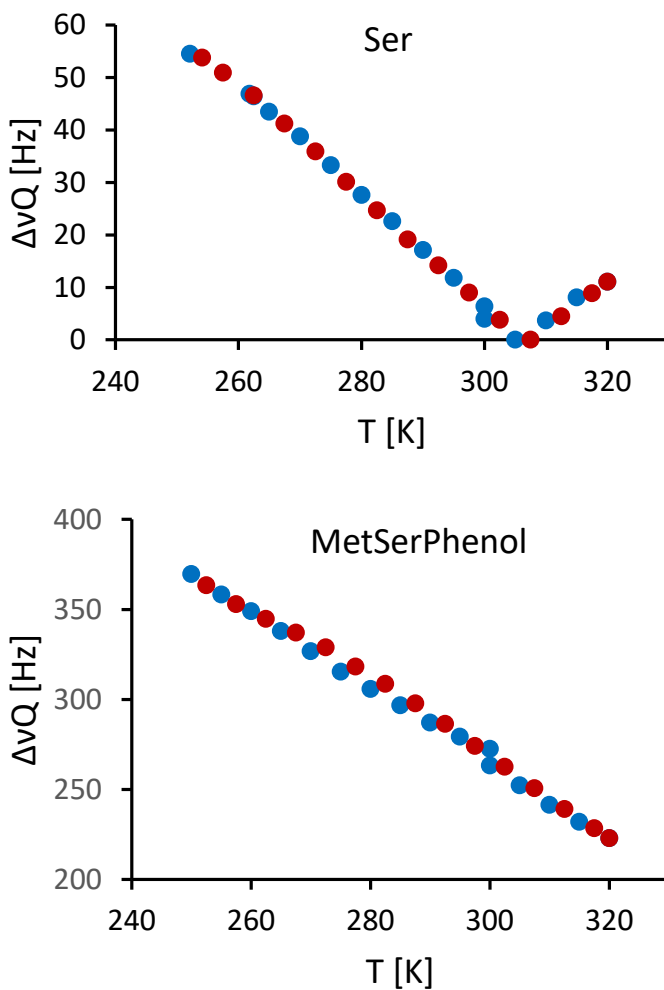


Abbildung 86: **Oben:** Δv_Q von CDCl_3 in Stick **241** (SerDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung). **Unten:** Δv_Q von CDCl_3 in Stick **245** (MetSerPhenol/A21-V; Standardzusammensetzung).

Auch der Verlauf der Quadrupol-Kurve im Serin-basierten Stick **241** unterscheidet sich von denen in Sticks auf Basis anderer Aminosäuren. Wie Abbildung 87 erkennen lässt, liegt hier ein durchgehend linearer Verlauf der Aufspaltung vor, mit einem „Knick“ bei 305 K. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um einen Nulldurchgang der Kopplung. Die Quadrupolaufspaltung enthält nur bedingte Informationen über die Richtung der Vorzugsorientierung der Lösemittelmoleküle. Liegt der gemittelte C-D-Bindungsvektor bei $\approx 54,74^\circ$ zum externen Magnetfeld, so ist keine Kopplung messbar. Das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung wird bei der Messung allerdings nicht erfasst. Vereinfacht gesprochen resultiert, in einem fixierten Koordinatensystem, eine Auslenkung

des Alignment-tensors um 5° in einer Ebene in der selben Kopplung wie eine Auslenkung um -5° .

Im MetSerPhenol-basierten Stick **245** zeigt sich im betrachteten Temperaturfenster ebenfalls ein linearer Verlauf der Quadrupolaufspaltung ohne Grenzkopplungen (Abbildung 87). Im Gegensatz zu den anderen betrachteten Sticks skaliert die Quadrupolaufspaltung hier deutlich schwächer mit der Temperatur. Während bei allen anderen AS-Seitenketten ein 5 bis 10-facher Unterschied zwischen der minimalen und der maximalen Aufspaltung bestand, ist der Unterschied hier nur ca. +66%. Der absolute Unterschied fällt allerdings nur bei ValDecyl höher aus.

Neben dem Einfluss unterschiedlicher AS-Seitenketten im PPA-Anteil der PPA/PDMS-Copolymergele wurde auch untersucht wie verschiedene Lösemittel mit dem gleichen Gel interagieren. Zu diesem Zweck wurden die eben bereits beschriebenen Sticks **282-289** (ValDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung) in DCM, THF, Toluol und TCE dem gleichen Temperaturprogramm unterzogen und die Quadrupolaufspaltung gemessen. Auch hier sind zunächst wieder alle Kurven in einer Abbildung dargestellt, um einen Überblick über die relative Stärke der Quadrupolaufspaltung in den Gelen zu geben.

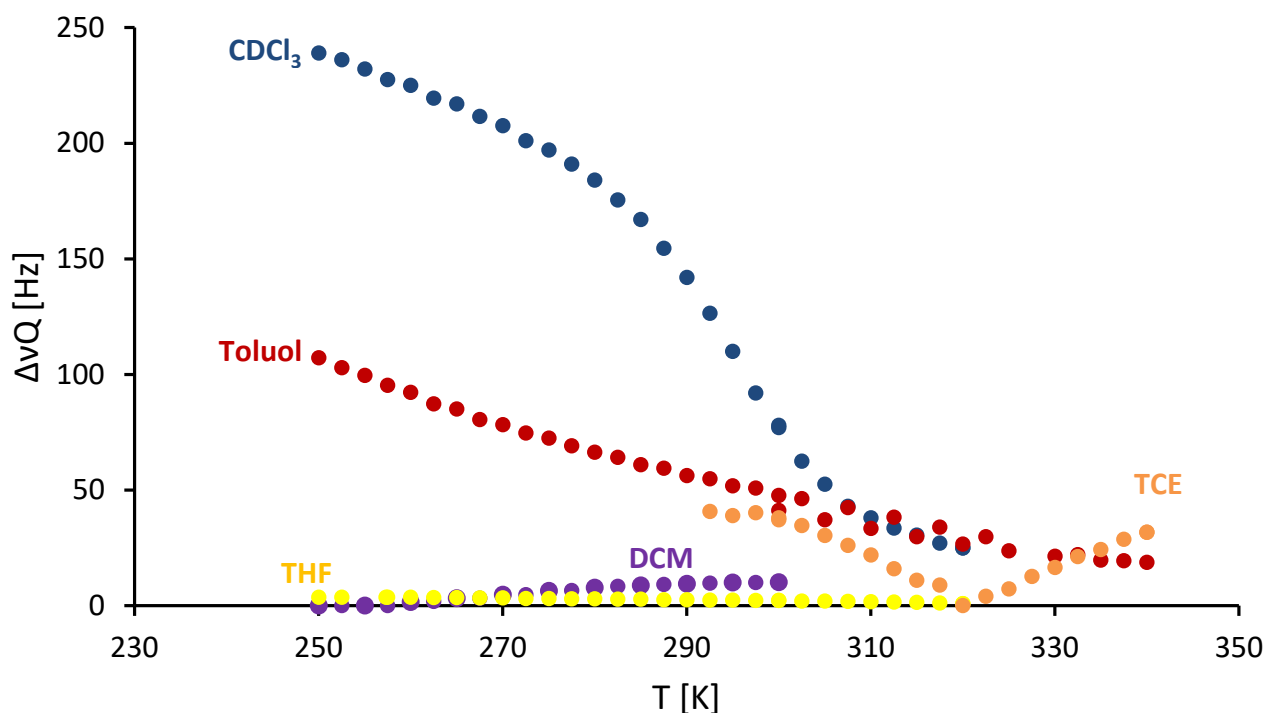


Abbildung 87: Verlauf der Quadrupolaufspaltung von CDCl_3 , Toluol, Tetrachlorethan (TCE), DCM und THF in den Sticks **282-289** (L-ValDecyl/A21-V, Standardzusammensetzung) mit der Temperatur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit haben hier Heiz- und Kühlzyklus die gleiche Farbe.

Bei dieser Messreihe wurde der Temperaturbereich z.T. je nach Lösemittel unterschiedlich gewählt. Der absolute Unterschied der Werte der Quadrupolaufspaltung fällt beim Vergleich der Lösemittel noch ausgeprägter aus als beim Vergleich der Polymere untereinander. Sowohl DCM als auch THF erscheinen im direkten Vergleich zu CDCl_3 nahezu isotrop. Interessanterweise scheinen gerade die zwei polarsten Lösemittel am schwächsten durch das Polymer orientiert zu werden. Zur Diskussion der Kurvenform sind die Kurven auch hier noch einmal einzeln dargestellt.

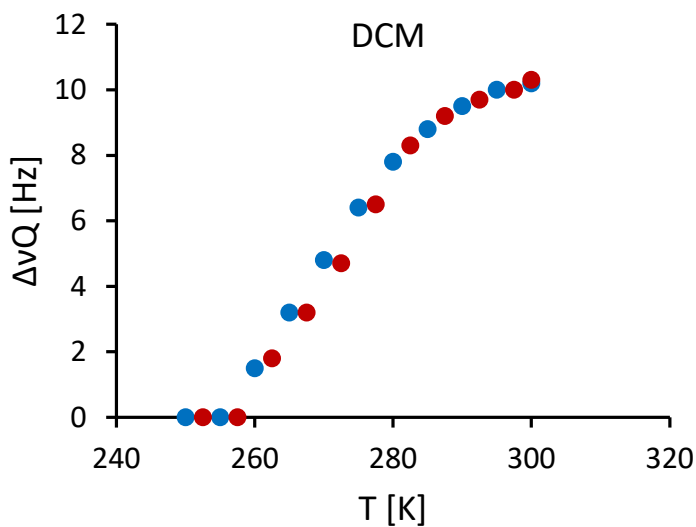


Abbildung 88: $\Delta\nu_Q$ von DCM-*d*2 in Stick 282 (ValDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung).

keinen Nulldurchgang, sondern sinkt ab 257.5 K auf 0 Hz und verharrt dort auch bei noch niedrigeren Temperaturen. Eine Abnahme der tatsächlichen Anisotropie der Ketten kann durch die Untersuchungen an anderen Gelen und anderen Lösemitteln ausgeschlossen werden, daher muss die Ursache dieses Verlaufs eine Änderung in der Interaktion zwischen Lösemittel und Polymer sein. Über die Natur dieser Interaktion, die bei niedriger Temperatur richtungsunspezifisch ist obwohl die Polymerketten geordnet sind, kann nur spekuliert werden. Möglicherweise sorgt eine Kontraktion der Polymerhelices dafür, dass die Interaktion hauptsächlich am flexiblen Lösungsvermittler, weit entfernt vom orientierten Rückgrat stattfindet.

Aufgrund der niedrigen Siedetemperatur von DCM (39.8°C) wurden keine Temperaturen oberhalb von 300 K untersucht. Die Quadrupolaufspaltung des Lösemittelsignals von DCM-*d*2 zeigt einen zunächst recht unerwarteten Verlauf. Wie in Abbildung 88 zu sehen ist, steigt hier die Quadrupolaufspaltung mit der Temperatur, anstatt zu sinken wie in den anderen bisher untersuchten Gelen. Zudem durchläuft die Kurve

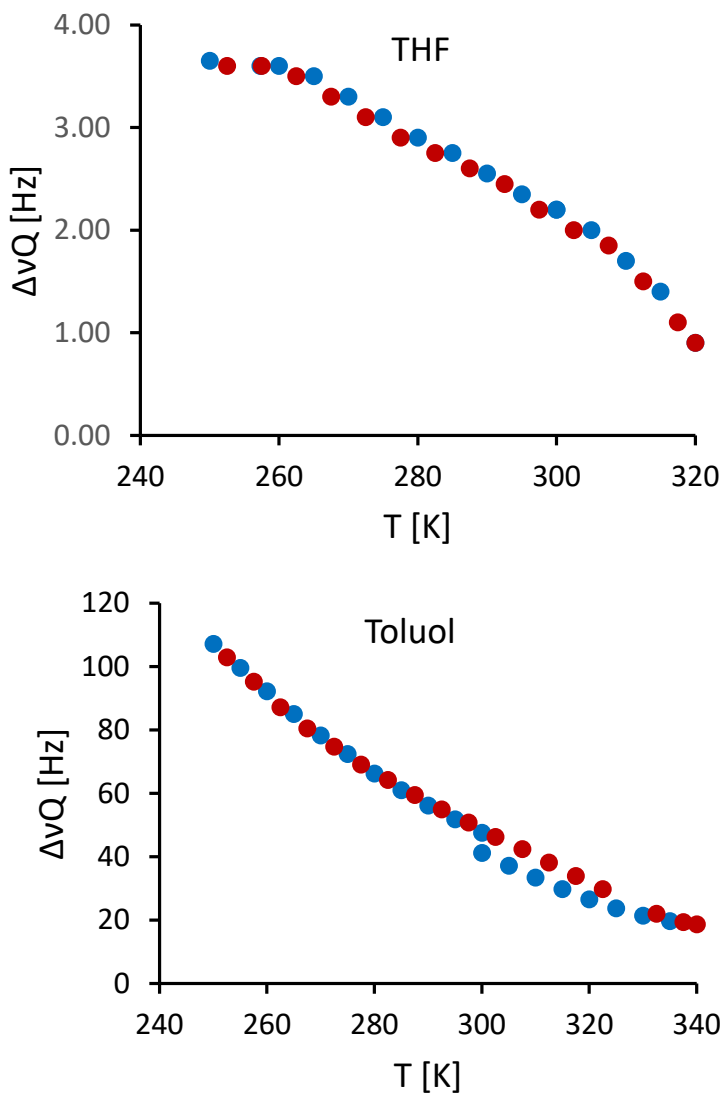


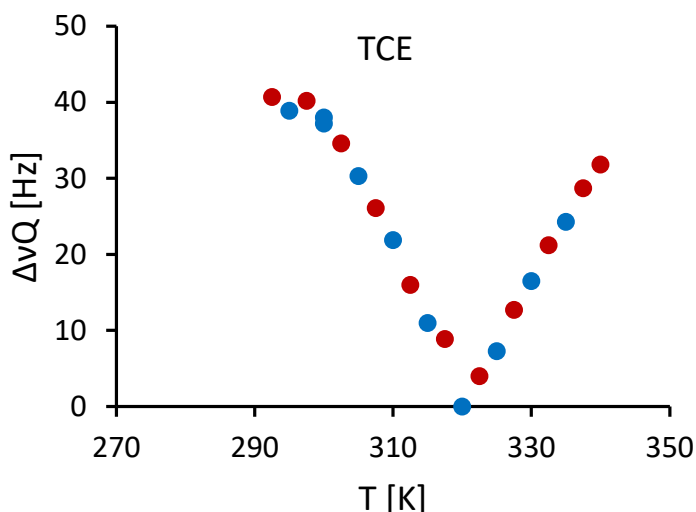
Abbildung 89: Oben: $\Delta\nu_Q$ von THF-*d*8 in Stick 284 (ValDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung). Unten: $\Delta\nu_Q$ von Toluol-*d*8 in Stick 286 (ValDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung).

Im Gegensatz zur Quadrupolaufspaltung von DCM-*d*2 verläuft jene von THF-*d*8 mit der Temperatur wieder erwartungsgemäß und fällt mit steigender Temperatur, wie die nebenstehende Abbildung 89 zeigt. Anders als bei der Quadrupolaufspaltung von CDCl₃ in identisch beschaffenen Sticks ist der Verlauf der Kurve allerdings weitgehend linear. Aufgrund der insgesamt sehr niedrigen Quadrupolaufspaltung und den damit verbundenen, anteilig hohen Ablesefehlern können leichte Abweichungen von diesem Verlauf nicht als signifikant bewertet werden.

Für Toluol, das einen höheren Siedepunkt (111 °C) als die anderen, bisher verwendeten Lösemittel besitzt, wurde der Messbereich um 20 K nach oben erweitert. Die Quadrupolaufspaltung von Toluol fällt

mit der Temperatur nahezu linear, flacht aber über die betrachteten 80 K doch etwas ab und verläuft damit ähnlich einer flachen Wurzelfunktion, wie in Abbildung 90 zu sehen ist. Zudem zeigt sich hier ein deutlicher Unterschied zwischen dem Heiz- und dem Kühlzyklus oberhalb von 300 K. Eine mögliche Ursache dafür könne eine begrenzte Degeneration der Ketten sein. Es ist bekannt, dass Polyacetylene oberhalb von 60 °C bereits zur Zersetzung neigen. WOLF untersuchte in seiner Dissertation die Abnahme des COTTON-Effektes einer *poly*-LValDecyl-Lösung in THF über einen Zeitraum von insgesamt 72 h und stellte nach 24 h bereits eine Abnahme von über 50 % fest. Der hier betrachtete Stick befand sich zwar nur für ~20 min

oberhalb von 60 °C, allerdings liegen die Polymerketten hier hoch konzentriert in einem völlig anderen Zustand vor, mit einer deutlich höheren Wahrscheinlichkeit der Interaktion von sonst separaten Polymerketten. Eine beschleunigte Degeneration der Ketten ist durch die anderen Rahmenbedingungen nicht gänzlich auszuschließen. Ein weiteres Durchlaufen des Temperaturprogramms könnte Aufschluss darüber geben ob die Änderungen von Dauer sind, diese Messung wurde allerdings nicht durchgeführt.



Auch für TCE wurde der Messbereich nach oben auf 340 K erweitert. Wie in der nebenstehenden Abbildung 91 zu sehen ist, verläuft hier die Quadrupolaufspaltung zwischen 300 K und 340 K linear mit einem Nulldurchgang bei 320 K. Der bei Toluol auftretende Unterschied zwischen dem Heiz- und dem Kühlzyklus ist hier nicht zu beobachten.

Abbildung 90: $\Delta\nu_Q$ von TCE- d_2 in Stick 289 (ValDecyl/A21-V; Standardzusammensetzung). Falls Zersetzung die Ursache für diesen Verlauf ist, muss ein lösemittelabhängiger Mechanismus vorliegen. Denkbar wäre aber auch eine Expansion/Kontraktion der Helices, deren mechanischer Stress im schwach gequollenen Netzwerk nur langsam abgepuffert wird. Unterhalb von 300 K flacht die Kurve rapide ab und die ohnehin schon starke Linienverbreiterung nimmt weiter zu. Ab ≤ 290 K sind die ^2H -Signale des Lösemittels bis zur Unkenntlichkeit verbreitert und es war keine zuverlässige Bestimmung der Aufspaltung mehr möglich. Eine derart starke Einschränkung der Beweglichkeit der sehr kleinen Lösemittelmoleküle, sodass das sehr starke ^2H -Signal nicht mehr zuverlässig erkennbar ist, ist ein Novum in der Untersuchung der Gele. Ursache dafür könnte eine mangelnde Quellung des Gels und damit ein sehr geringer Porendurchmesser sein, was ebenfalls die intensive Verbreiterung der Signale von IPC in dieser Gel/Lösemittel-Kombination erklären würde.

Betrachtet man die $T/\Delta\nu_Q$ -Plots der Abbildungen 84-91 vergleichend wird offensichtlich, dass der Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Orientierung eines Lösemittels oder eines Analyten komplexer ist als eine einfache Skalierung der gleichen Orientierung. Dies wird durch die Kurvenverläufe mit einem Wendepunkt, wie bei den Kombinationen von ValDecyl/ CDCl_3 , AlaDecyl/ CDCl_3 oder ValDecyl/DCM belegt. Solche Verläufe können nicht durch eine einzige, mit T skalierende Wechselwirkung zwischen Lösemittel und Gel zustande kommen, sondern müssen durch mehrere, mit T unterschiedlich stark skalierende Wechselwirkungen verursacht werden. Selbst die meisten linear verlaufenden Kurven lassen sich nicht mit einer linearen Skalierung der Orientierungsstärke erklären, da sie Nulldurchgänge enthalten wie z.B. bei der Kombination von SerDecyl/ CDCl_3 oder ValDecyl/TCE. Hier verläuft die Kurve nicht linear mit dem isotropen Zustand bei $\Delta\nu_Q=0$ als Minimum, sondern höchstwahrscheinlich linear zwischen Bereichen entgegengesetzter Orientierung.

Zudem ist bemerkenswert, dass der Kurvenverlauf der $T/\Delta\nu_Q$ -Plots charakteristisch für jede einzelne AS/Lösemittel-Kombination ist und jede Änderung einer der beiden Komponenten ein völlig anderes Verhalten zur Folge hat. Selbiges gilt allerdings nicht für das Wechseln des PDMS-Vernetzers, wie Abbildung 84 zeigt, oder der Gelzusammensetzung. Dies lässt darauf schließen, dass die direkte Interaktion des Lösemittels mit den PPA-Ketten der dominierende Faktor in der Orientierung des Lösemittels ist.

Während eine Erhöhung der Messtemperatur, bei jeder Messreihe, schärfere Signale in den NMR-Spektren der Analyten zur Folge hat, muss in Frage gestellt werden, ob tatsächlich immer eine Reduktion der Orientierungsstärke der Grund dafür ist. Eine starke Orientierung, also eine Einschränkung der rotationalen Freiheit des Analyten, kann zwar ein Grund für verbreiterte Signale sein, jedoch kann mangelnde translationale Freiheit ebenfalls eine Rolle spielen. Während eine Erhöhung der Temperatur immer zur Folge hat, dass die Analytenmoleküle adhäsive Wechselwirkungen mit dem Polymer leichter überwinden können, und durch die damit höhere Beweglichkeit schärfere Signale produziert, ist unklar inwiefern die Temperatur noch andere Effekte auf die Interaktion hat. Eine höhere Temperatur bedeutet schließlich gleichermaßen auch eine höhere Beweglichkeit der Polymerketten und damit möglicherweise, dass Teile der Helices für Interaktionen zugänglich werden, die es vorher nicht waren. In jedem Fall verdeutlichen die Ergebnisse dieser Untersuchung der Quadrupolaufspaltung die

Notwendigkeit auch die Orientierung von Analyten in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen.

Um sowohl die Abhängigkeit der Orientierungsstärke, als auch die Abhängigkeit der *Richtung* der Orientierung von der Temperatur zu untersuchen, wurden die Alignmenttensoren der Enantiomere von IPC bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Dafür kam ein L-ValDecyl/A21-V Stickpaar mit Standardzusammensetzung zum Einsatz. Anschließend wurden, für alle Temperaturen, die GCB-Werte der Enantiomere bestimmt. Abbildung 92 zeigt neben diesen Werten zusätzlich die Spanne der RDCs, also den Abstand zwischen den größten negativen und positiven RDCs als groben Indikator für die Orientierungsstärke des Analyten.

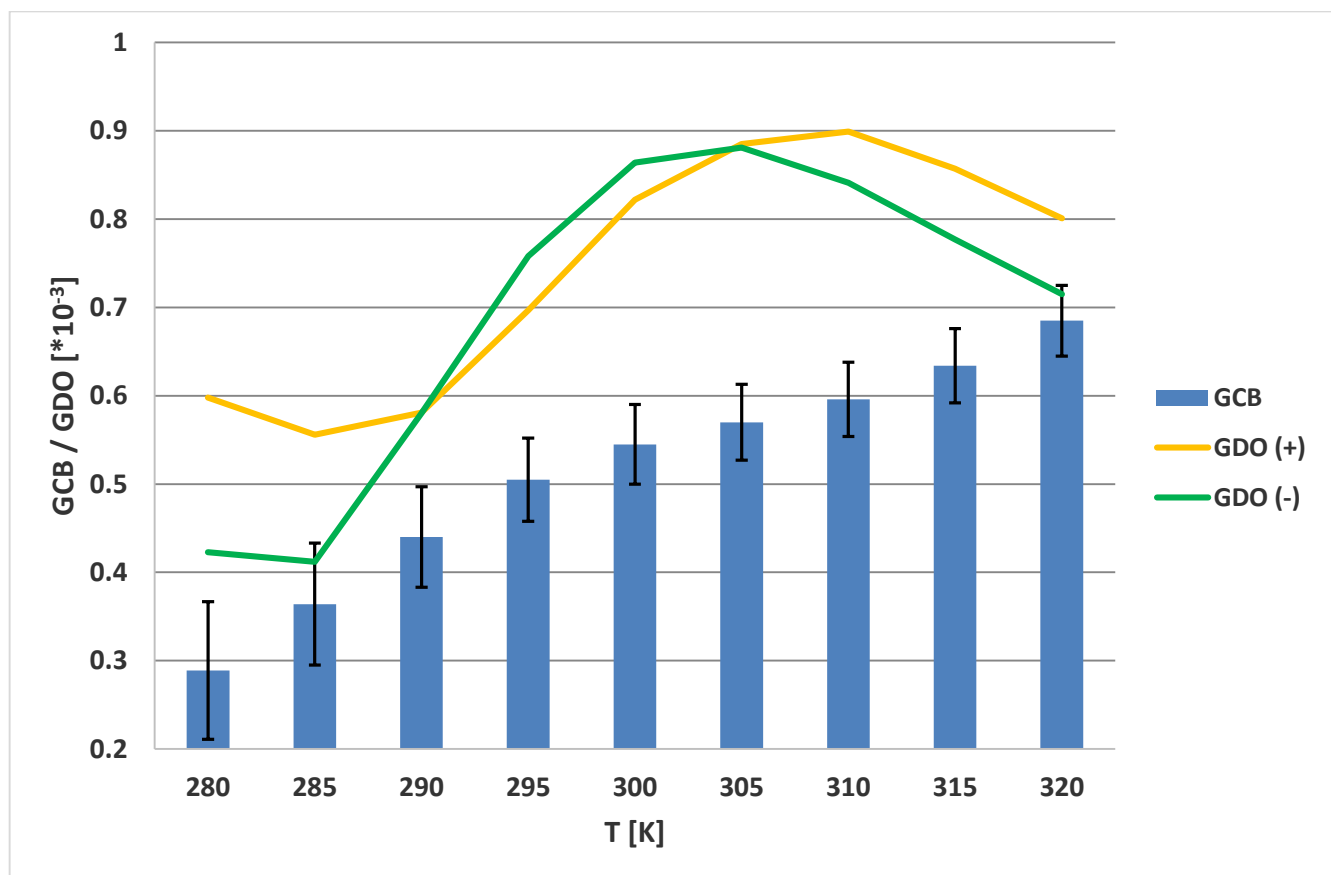


Abbildung 91: GCBs und GDOs der Enantiomere von IPC in Stick 179 und Stick 181 (L-ValDecyl, A21-V) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Betrachtet man zunächst den Verlauf der GDOs in Abbildung 92 ist zu erkennen, dass wie schon die Quadrupolaufspaltung, auch die Orientierungsstärke von IPC keineswegs gleichförmig mit steigender Temperatur abfällt. Im Gegenteil befindet sich das Maximum der RDC-Spanne im oberen Temperaturbereich des Messfensters, zwischen 305 K und 310 K und das Minimum im

unteren Temperaturbereich, bei 285 K. Zudem verändern sich die GDOs im Bereich zwischen 285 K und 305 K deutlich stärker als im restlichen Temperaturbereich, in dem die GDOs gleich groß bleiben (280-285 K) oder sogar wieder langsam abfallen (305-320K). Dieser Temperaturbereich von 285-305 K entspricht nahezu exakt dem Bereich, in dem sich auch die Quadrupolaufspaltung des Lösemittels am stärksten änderte, wie in Abbildung 84 zu sehen ist. Der Verlauf der beiden Kurven ist dabei spiegelbildlich: die Orientierungsstärke von IPC steigt während die von CDCl_3 fällt. Um den Effekt der Temperaturänderung auf den RDC-Datensatz als Ganzes besser nachvollziehen zu können wurden die RDCs von (+)-IPC in Stick **179** in Abbildung 93 als Verlauf gegen die Temperatur aufgetragen.

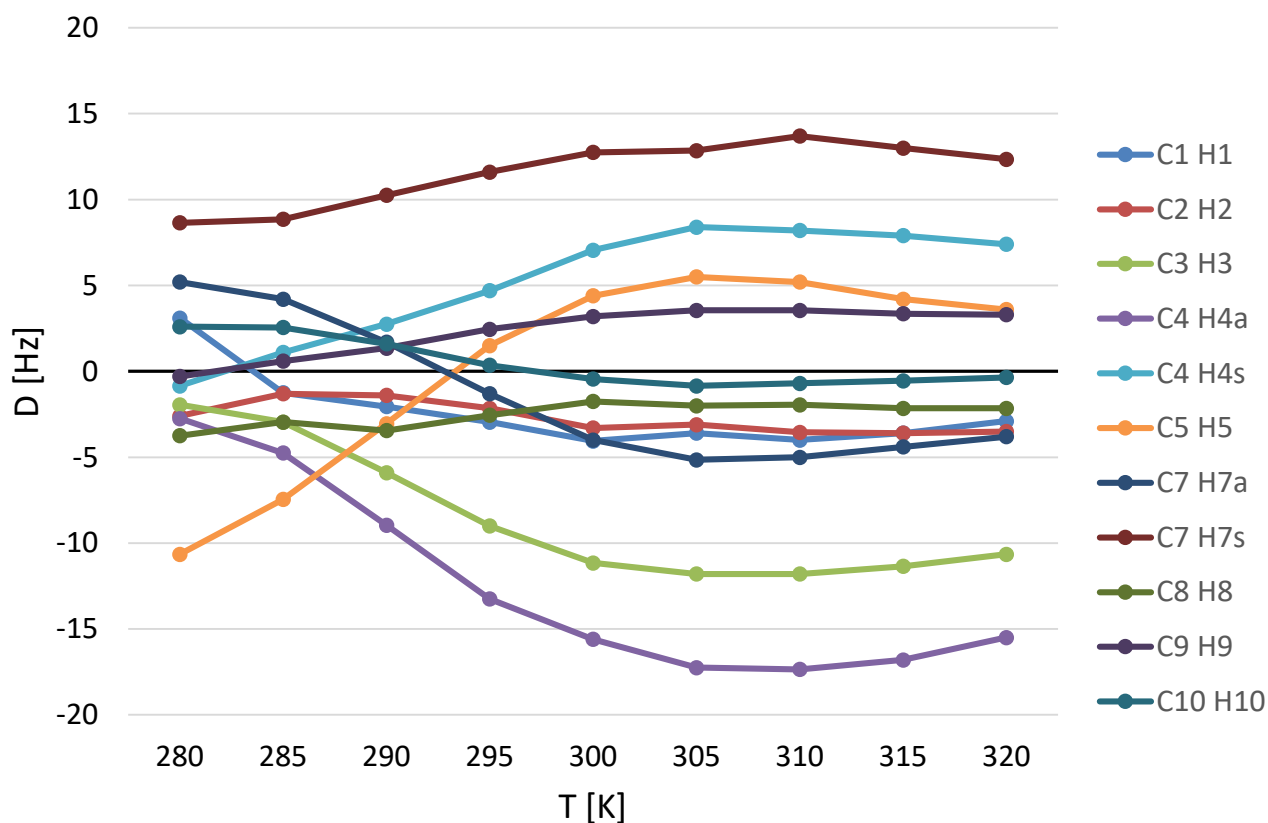


Abbildung 92: RDCs von (+)-IPC in Stick-**179** bei verschiedenen Temperaturen.

Wie in der Abbildung zu sehen ist, ändern sich die Werte fast aller RDCs über den Temperaturbereich deutlich. Dabei liegt auch hier keine einfache Skalierung der Werte vor, sondern eine Änderung der Werte relativ zueinander, mit einigen Nulldurchgängen und größeren Änderungen während andere Werte gleichbleiben. Oberhalb von 305 K ändern sich die Werte nur noch wenig, der Großteil der Veränderung findet zwischen 280 K und 305 K statt. Diese Veränderungen der Werte relativ zueinander bedeuten, dass sich hier nicht nur das

Ausmaß der Orientierung, sondern auch die Richtung der Orientierung ändert, ein Umstand der sich auch in der zweiten Hälfte der Abbildung 92 widerspiegelt: den GCB-Werten. Wie dort zu sehen ist ändert sich das Ausmaß der Enantiodifferenzierung kontinuierlich über den gesamten Temperaturbereich. Bei der bisher für IPC durchgehend verwendeten Temperatur von 300 K liegt die Enantiodifferenzierung im Mittelfeld der auftretenden Werte, mit einem GCB-Wert von 0.545. Bei höheren Temperaturen steigt der GCB-Wert auf Werte von 0.685 bei 320 K, bei niedrigeren Temperaturen sinkt der GCB-Wert bis auf 0.293 bei 280 K. Das Ausmaß der Unterschiede der Orientierung der Enantiomere steigt also mit abnehmender Temperatur, während die allgemeine Stärke der Orientierung sinkt. Dies ist ein weiterer Beleg für das Vorhandensein von enantio-spezifischen wie enantio-unspezifischen Interaktionen, die offenkundig unterschiedlich stark mit der Temperatur skalieren.

T [K]	280		
	IPC	+	-
280	+	0.992	0.293
	-	0.293	0.986
285	+	0.900	0.220
	-	0.370	0.894
290	+	0.668	0.323
	-	0.258	0.722
295	+	0.357	0.393
	-	0.207	0.602
300	+	0.178	0.433
	-	0.209	0.540
305	+	0.118	0.460
	-	0.237	0.519
310	+	0.140	0.450
	-	0.258	0.504
315	+	0.180	0.470
	-	0.280	0.497
320	+	0.212	0.481
	-	0.309	0.495

Abbildung 93: GCB-Werte der Alignmentstensen von IPC in den Sticks **179** und **181** bei verschiedenen Temperaturen. Homochirale Vergleiche sind markiert, mit einem Farbspektrum von grün bei Kolinearität, zu Rot bei Orthogonalität.

Um nicht nur die Alignmentstensen bei einer Temperatur zu vergleichen, sondern auch die Tensen verschiedener Temperaturen untereinander, wurden die GCB-Werte aller möglichen Tensorkombinationen dieses Datensatzes gebildet. Eine vollständige Matrix, welche diese darstellt, befindet sich im Anhang. Abbildung 94 zeigt die GCB-Werte der Tensen von IPC bei 280 K, mit den Tensen bei allen anderen Temperaturen. Von Interesse sind hier im Besonderen die homochiralen Vergleiche, da an ihnen direkt abgelesen werden kann inwiefern sich die Orientierung desselben Analyten im selben Medium mit der Temperatur ändert. Betrachtet man diese, hier farblich markierten Werte, wird ersichtlich, dass sich die Orientierung in dem vorher bereits identifizierten Bereich von 280 K und 305 K massiv ändert. Der GCB-Wert der Tensen von (+)-IPC bei diesen beiden Temperaturen beträgt 0.118, was einem inter-Tensor-Winkel von $\sim 83^\circ$ entspricht. Auch die Orientierung von (-)-IPC ändert sich im gleichen Bereich deutlich, wenn auch nicht gleichstark, mit einem GCB-Wert von 0.519, was einem inter-Tensor-Winkel von $\sim 59^\circ$ entspricht.

Die Orientierung beider Enantiomere reagiert damit im betrachteten Temperaturbereich sehr intensiv auf moderate Änderungen der Temperatur. Dies ist aus mehreren Gründen bemerkenswert. Zum einen ist dies eine klare Abweichung vom Verhalten der korrespondierenden LLC-Phase, die keinerlei signifikante Änderung der Orientierung bei Temperaturänderungen aufweist.^[66] Zum anderen ist die Orientierung des gleichen Analyten in Gelen auf Basis der gleichen Monomere über einen

breiten Parameterbereich extrem stabil. Eine Änderung des Vernetzungsgrades der PPA/PDMS-Copolymersticks, sowohl durch eine Veränderung der Polymerisationskonzentration, als auch durch eine Änderung des M:I-Verhältnisses, hat keinerlei Einfluss auf die Orientierung der Enantiomere von IPC. Selbst bei einer Veränderung des PPA/PDMS-Verhältnisses tritt erst bei einer Halbierung des PPA-Anteils von 58 w% auf 29 w% ein statistisch signifikanter Unterschied auf. Bereits eine Temperaturänderung von 10 K sorgt hier für eine stärkere Veränderung der Orientierung.

Dieses Verhalten macht die ValDecyl/PDMS-Gele äußerst interessant: zum einen ist die Orientierung sehr stabil gegenüber Ungenauigkeiten bei der Herstellung der Gele, zum anderen kann die Orientierung einer fertig präparierten Probe innerhalb weniger Minuten stark verändert werden, indem die Messtemperatur angepasst wird. Sind die so generierbaren Tensoren linear unabhängig kann mit einer einzigen Probe in kurzer Zeit ein *multi-alignment* Datensatz generiert werden, welcher die Zuverlässigkeit einer Strukturzuordnung immens verbessert.^[122, 134]

Um zu überprüfen, ob dieses temperaturabhängige Orientierungsverhalten auch auf strukturell verwandte Gele übertragbar ist, wurde die an Stick 179 und 181 durchgeführte Messung des Alignments zwischen 280 K und 320 K, auch am Stickpaar 245 und 246 durchgeführt. Diese, auf MetSerPhenol basierenden Sticks mit Standardzusammensetzung wurden mit den Enantiomeren von IPC in CDCl_3 beladen und nach homogener Quellung dem gleichen Temperaturprogramm unterzogen wie die Sticks 179 und 181.

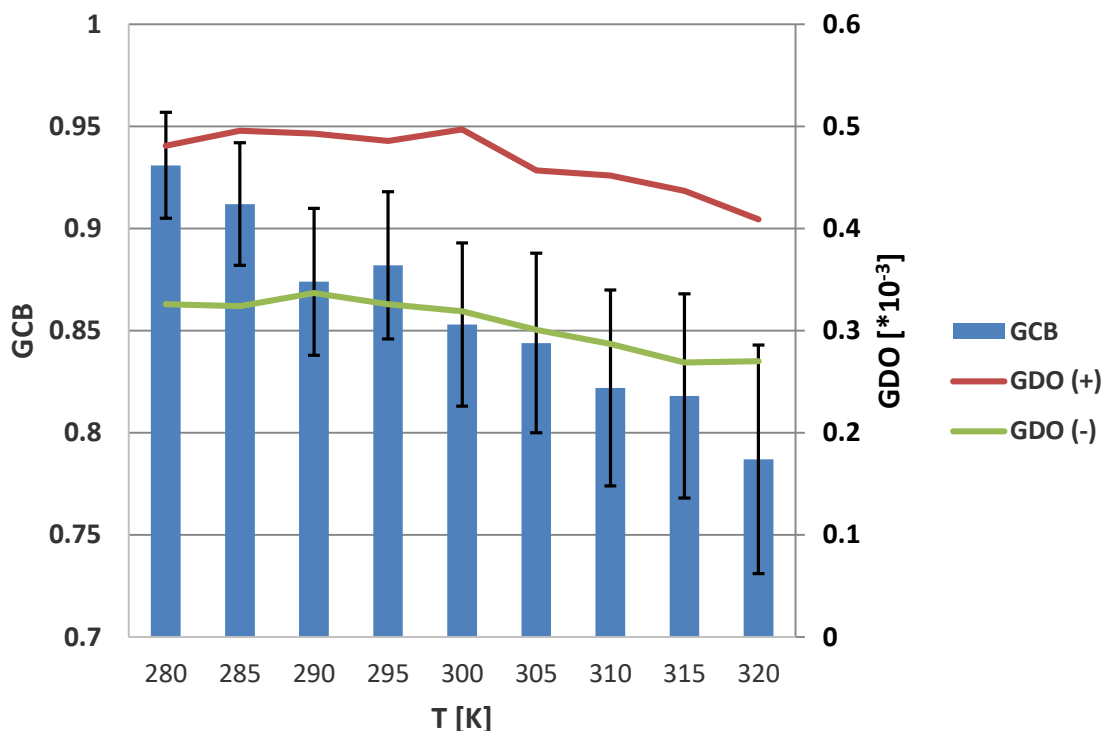


Abbildung 94: GCBs und GDOs der Enantiomere von IPC in Stick 245 und Stick 246 (L-MetSerPhenol, A21-V) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abbildung 95 zeigt den Verlauf der GDOs und des GCB-Werts der Alignmenttensoren mit der Temperatur. Wie man bei der Betrachtung dieser Abbildung und Abbildung 92 erkennen kann, ist der Trend beider Werte umgekehrt zu dem der Sticks 179 und 181: Die Orientierungsstärke fällt mit der Temperatur, ebenso wie der GCB-Wert. Insgesamt sind beide Effekte deutlich weniger ausgeprägt als bei den ValDecyl-basierten Sticks, was sich mit den Ergebnissen der $\Delta\nu\text{Q}$ -Vergleiche zwischen beiden Medien deckt (Seite 164). Dort ist der Effekt der Temperatur auf die Größe der Quadrupolaufspaltung der MetSerPhenol-Sticks auch deutlich geringer als bei den ValDecyl-Sticks.

T [K]	280		
	IPC		
280	+	0.992	0.930
	-	0.930	0.986
285	+	0.990	0.944
	-	0.894	0.978
290	+	0.990	0.941
	-	0.854	0.966
295	+	0.988	0.949
	-	0.850	0.963
300	+	0.987	0.944
	-	0.816	0.942
305	+	0.985	0.946
	-	0.793	0.930
310	+	0.983	0.948
	-	0.760	0.912
315	+	0.982	0.945
	-	0.758	0.908
320	+	0.974	0.940
	-	0.707	0.872

Abbildung 95: GCB-Werte der Alignmentstensen von IPC in den Sticks **245** und **246** bei verschiedenen Temperaturen. Homochirale Vergleiche sind markiert, mit einem Farbspektrum von grün bei Kolinearität, zu Rot bei Orthogonalität.

Wie in der nebenstehenden Abbildung 96 zu sehen ist, zeigt sich der Einfluss der Temperatur auch bei den homochiralen Vergleichen über den Temperaturbereich deutlich weniger ausgeprägt als bei den ValDecyl-basierten Sticks. Zudem muss angemerkt werden, dass mit zunehmender Temperatur die Größe der RDCs abnimmt und damit die Unsicherheit zunimmt. Während die Korrelationsparameter für (+)-IPC, das höhere Werte aufweist, durchgehend in einem akzeptablen Bereich bleiben, steigt der Q-Faktor bei (-)-IPC auf Werte ≥ 0.2 für Temperaturen ≥ 310 K und R^2 sinkt auf ≤ 0.97 . Dies erklärt auch die auffällig hohen Fehler der heterochiralen GCB-Werte aus Abbildung 95. Damit sollten diese Tensoren aufgrund der geringen Zuverlässigkeit von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen werden. Trotzdem kann auch hier eine statistisch signifikante Änderung der Orientierung beider Enantiomere mit der Temperatur beobachtet werden. Das Ausmaß der Änderungen ist

allerdings so geringfügig, dass ein Nutzen für einen *multi-alignment* Datensatz in Frage gestellt werden muss. Für einen solchen Datensatz sind voneinander linear-unabhängige Datensätze vonnöten. Je

geringer die Unterschiede zwischen den Datensätzen sind, desto größer das Risiko, dass sich ein Satz an Werten als Linearkombination der anderen Datensätze darstellen lässt.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Temperaturabhängigkeit der Orientierung tatsächlich eine inhärente Eigenschaft der PPA/PDMS-Copolymergele ist, aber möglicherweise auch hier nicht jede Kombination von AS und Analyt kompatibel ist. Die Ergebnisse dieser

Arbeit, sowie die Ergebnisse vorangegangener Arbeiten zur Enantiodifferenzierung durch helikal-chirale Polymere ähnlicher Monomerstruktur,^[63, 103-104, 158-159] deuten darauf hin, dass die Interaktionen, welche eine enantiospezifische Orientierung ermöglichen, für jedes Polymer/Analyt-Paar unterschiedlich sind. Während eine Beteiligung von H-Brücken als dominante Interaktion wahrscheinlich ist, konnten die Bedingungen für eine gute Differenzierbarkeit bisher nicht abschließend geklärt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass je nach dem Vorhandensein von Donor- oder Akzeptorgruppen und dem sterischen Anspruch der Analyten, die Interaktion an unterschiedlichen Stellen des Polymers stattfindet.

Die PPAs gelten als „dynamische“ helikale Polymere, deren Inversionsbarrieren vergleichsweise leicht zu überwinden sind.^[60] Eine Änderung der Temperatur hat notwendigerweise einen großen Einfluss auf die Überwindbarkeit von Energiebarrieren. Sollte für die stereospezifische Interaktion eines Analyten mit einem Polymer, beispielsweise IPC und *poly-L-ValDecyl poly-5*, eine lokale Änderung der Helixkonformation vonnöten sein, so könnte dies den starken Einfluss der Temperatur auf die Orientierung erklären. Sowohl die Inversionsbarrieren von *poly-MetSerPhenol poly-37* und die von *poly-5*, als auch die Interaktion von IPC mit *poly-37* und mit *poly-5*, unterscheiden sich sicherlich immens. Daher ist auch eine unterschiedliche Reaktion auf Temperaturänderungen zu erwarten. Solange die Natur der enantiodifferenzierenden Interaktion nicht klar ist, ist eine Vorhersage der Temperaturabhängigkeit der Differenzierung nicht möglich.

4.2.3 Synthese und Untersuchung von multi-Zonen Sticks

Eine weitere Möglichkeit, mehr als einen Datensatz aus einer Probe zu extrahieren, stellt die Verwendung von Sticks mit mehreren Zonen unterschiedlicher Zusammensetzung dar. Wie in

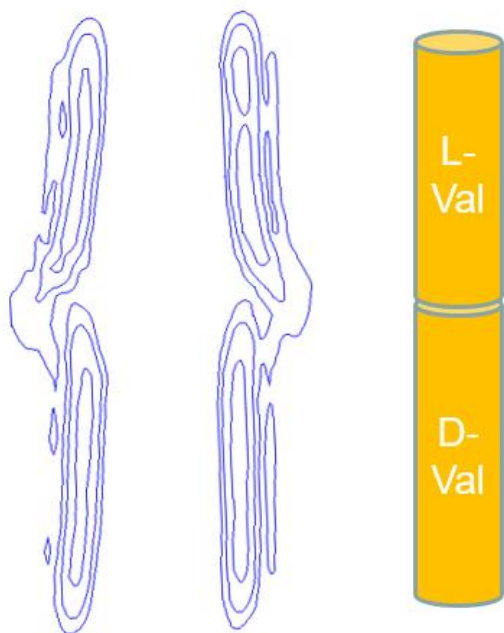


Abbildung 96: ^2H -Image Spektrum eines ValDecyl/A21-V-Sticks mit zwei Zonen, die gleiche Zusammensetzung aber unterschiedliche Monomere haben.

Abschnitt 2.4.3 beschrieben können RDC-Daten auch ortsaufgelöst aus einer Probe extrahiert werden. Damit besteht nicht nur die Möglichkeit kürzere Gele einzusetzen, um aus der selben Probe isotrope und anisotrope Daten zu extrahieren, sondern auch aus mehreren Zonen des gleichen Sticks Spektren zu erhalten. Ein erstes *proof-of-concept* Experiment, bei dem nacheinander Monomerlösungen von 5 und *ent-5* im selben Reaktionsgefäß polymerisiert wurden, konnte die prinzipielle Möglichkeit zur Synthese und Vermessung solcher Gele bestätigen. Wie in Abbildung 97 zu sehen ist kann im ^2H -Image Spektrum der Probe die Grenzfläche der beiden Zonen klar identifiziert werden. Mittels CLIP-HSQC-Slice konnten die RDCs von (-)-IPC aus beiden Zonen extrahiert werden.

Eine Reduktion des Probenvolumens innerhalb dem gemessen wird hat jedoch notwendigerweise auch eine Reduktion des Signal/Rauschen-Verhältnisses zur Folge. Ob die Methode geeignet ist um auch kleine Analytenmengen zu vermessen, und inwiefern sich ggf. das beobachtete Quellungs- und Orientierungsverhalten in solchen Sticks unterscheidet muss noch untersucht werden. In Kombination mit den in angesprochenen Möglichkeiten zur Generierung von *multi-alignment* Datensätzen durch die Variation von Temperatur und Lösemittel könnten solche Gele mit diskreten Zonen die Untersuchung von Stoffen mit begrenzter Probenmenge noch weiter vereinfachen.

4.3 Copolymergele durch Vernetzung und Polymerisation in zwei Schritten

Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen, dass die Kombination von PPA und PDMS in Copolymergelen vorteilhafte Quelleigenschaften mit exzellenten Orientierungs- und Differenzierungseigenschaften verbindet. Weiterhin zeigen aktuelle und frühere Ergebnisse aus dem AK Reggelin, dass eine kovalente Vernetzung der beteiligten Polymere notwendig ist um die Anisotropie der funktionalen PPAs zu gewährleisten und eine Differenzierung von Analyten zu ermöglichen.^[103-104] Während die Polymerisation eines PA-Monomers, in Anwesenheit eines endgruppenfunktionalisierten PDMS als Vernetzer, einen großen Fortschritt gegenüber der aufwändigen Synthese der vorher entwickelten PPA/PS-Gele darstellt, hat die Methode noch einige Nachteile. Da der verwendete Vernetzer selbst das zweite Polymer der Mischung bildet, ist der Vernetzungsgrad mit dem Verhältnis der Polymere zueinander verknüpft. Eine Variation der Parameter gegeneinander ist nur möglich, indem Vernetzer unterschiedlicher Kettenlänge verwendet werden, oder die Polymerisation in unterschiedlicher Konzentration durchgeführt wird. Jedoch werden diese Parameter durch die kommerzielle Verfügbarkeit der PDMS-Vorläufer, sowie die Löslichkeits- und Viskositäts-Grenzen der Komponenten begrenzt. Außerdem ist keine nachträgliche Analyse der verwendeten PPAs möglich (z.B. durch GPC), da diese unter direkter Quervernetzung hergestellt werden. Zuletzt ist es notwendig die recht komplexe Herstellung des Rhodium-Katalysators für jede Stick-Synthese neu durchzuführen, was den Scale-Up-Prozess verkomplizieren würde.

Um diesen Problemen zu begegnen, wurde eine neue Synthesestrategie entworfen. Während die, bislang für die Vernetzer verwendeten, aminopropyl-terminierten Siloxane nur in wenigen Kettenlängen kommerziell verfügbar sind, können eine Reihe verschiedener Siloxane mit Silan-Gruppen, sowie vinyl-funktionalisierte Siloxane erworben werden. Für beide Substanzklassen existieren sowohl kleine, multifunktionale Moleküle, als auch endgruppenfunktionalisierte Polymere und Polymere mit funktionellen Gruppen in der Seitenkette, in verschiedenen Kettenlängen und Funktionalisierungsdichten. Diese beiden Substanzklassen können mithilfe eines Pt(0)-Katalysators, wie z.B. dem KARSTEDT-Katalysator^[160], zur Addition gebracht werden, um ein vernetztes PDMS-Gel zu erhalten, wie in Abbildung 98 dargestellt. Die Vielzahl an zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterialien lässt ein feines Einstellen des Vernetzungsgrades und der Polymereigenschaften zu. Die breite Verfügbarkeit der benötigten Reaktanden wird

dabei dadurch bedingt, dass diese Art der Anwendung der Hydrosilylierung zur Herstellung von industriell relevanten Silikon-Elastomeren, den RTV-Silikonem (engl. *room temperature vulcanization*) aus Zweikomponentensystemen eingesetzt wird.^[161]

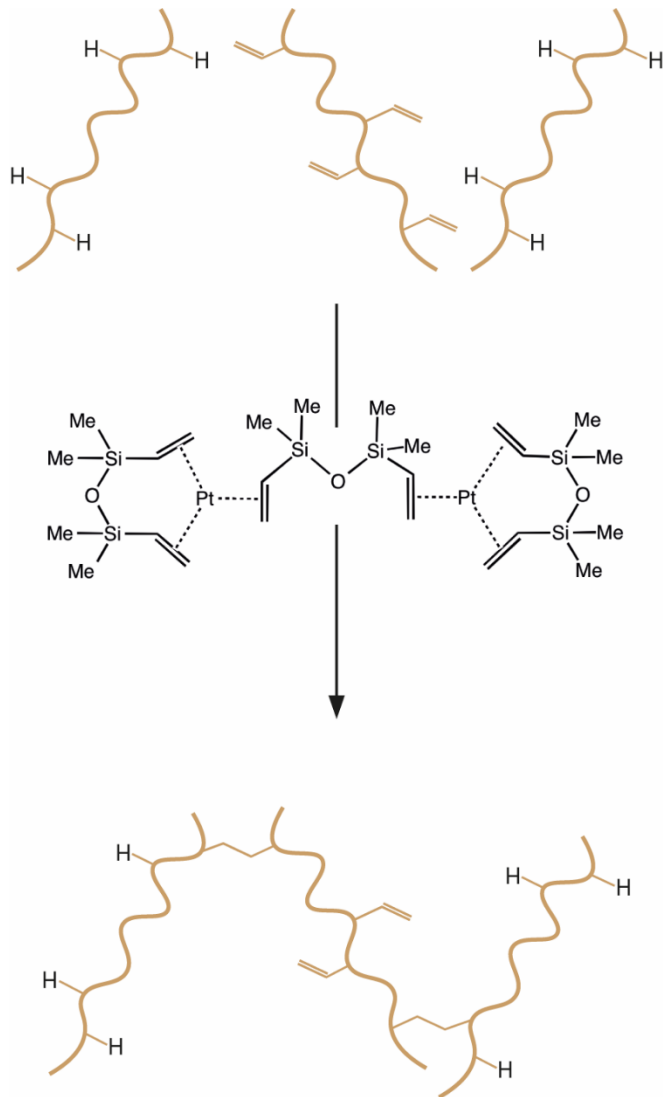


Abbildung 97: Schematische Darstellung der Vernetzung von Polymeren mittels Hydrosilylierung mit dem KARSTEDT-Katalysator.

führen würde.

Die Hydrosilylierung ist thermodynamisch favorisiert, läuft mit hochaktiven Katalysatoren wie dem KARSTEDT-Katalysator bei Raumtemperatur ab und zeigt sich relativ unempfindlich gegenüber atmosphärischen Sauerstoff oder Feuchtigkeit. Außerdem können mit ihr, bei kleinen Molekülen, oft nahezu vollständige Umsätze erreicht werden, was für eine Vernetzungsreaktion von Vorteil ist.^[162] Die Reaktion steht in Konkurrenz zur sog. *dehydrierenden Silylierung*, bei der molekularer Wasserstoff frei wird und die Doppelbindung erhalten bleibt. Je nach Katalysator und Substrat kann diese Reaktion gegenüber der Addition dominieren, Platinbasierte Katalysatoren im Allgemeinen und der KARSTEDT-Katalysator im Besonderen, sind dafür allerdings nicht bekannt.^[162-164] Trotzdem wurde zu Beginn ein Vorversuch zur Vernetzung von funktionalisiertem PDMS mit dem KARSTEDT-Katalysator durchgeführt, da Gasbildung und damit Blasenbildung während der Vernetzung zu unbrauchbaren Sticks

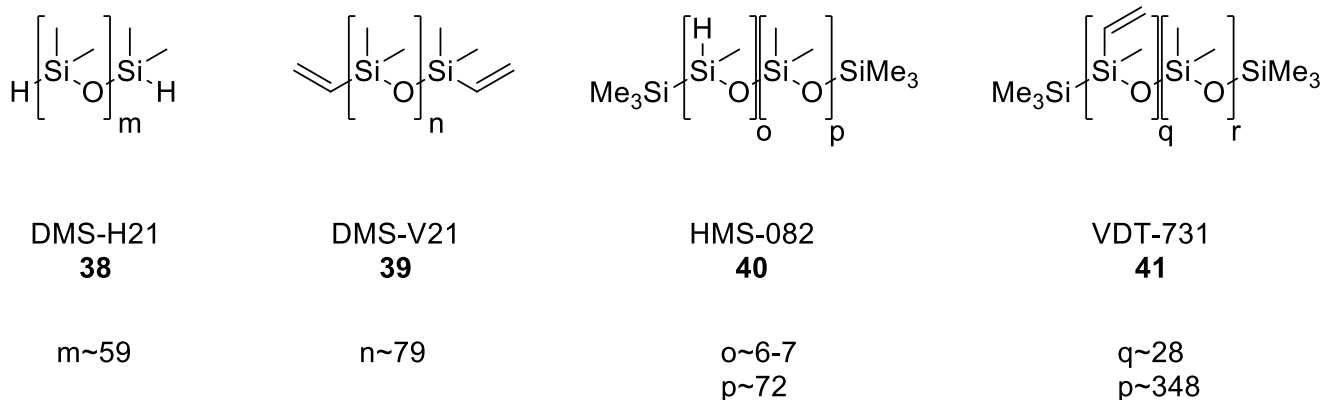


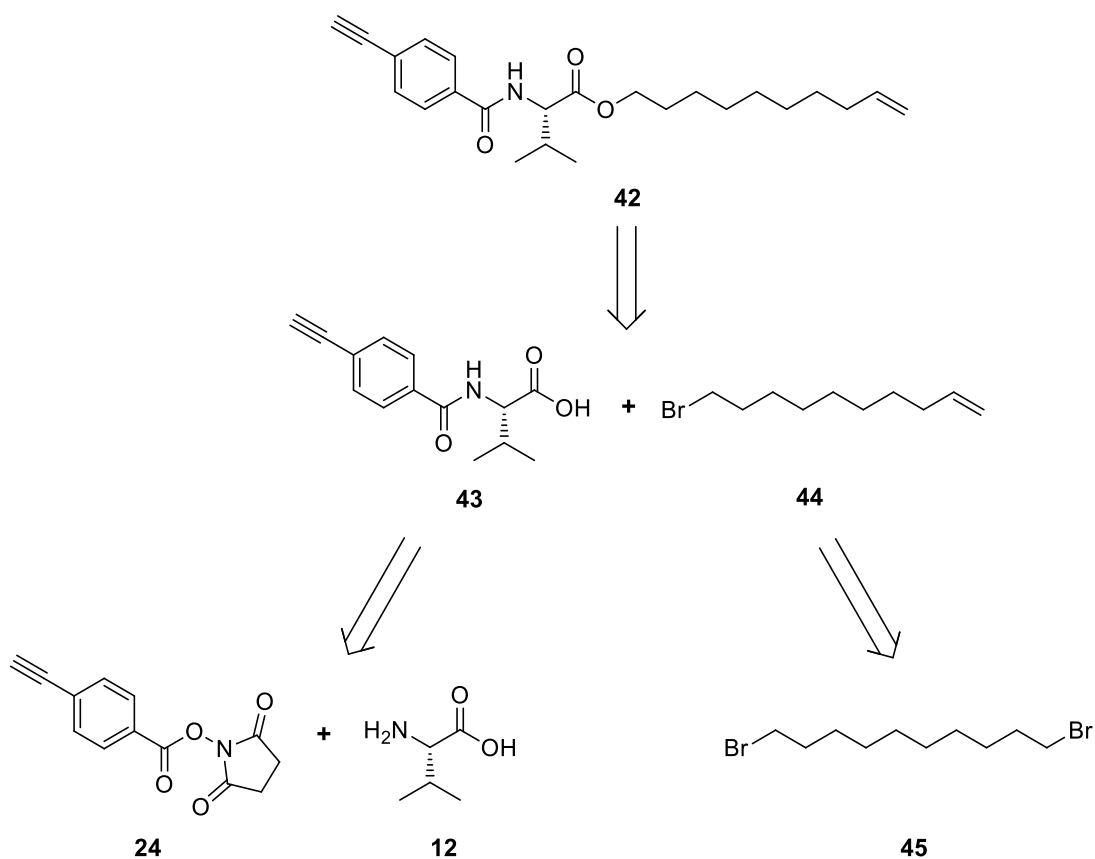
Abbildung 98: Strukturen der, für die Herstellung der PDMS-Sticks durch Hydrosilylierung eingesetzte Polymere. **40** und **41** sind dabei statistische Copolymere.

Bei der Synthese des Probe-Sticks kamen vier verschiedene Polymere zum Einsatz: das Hydrid-terminierte PDMS DMS-H21 **38** ($M_w=4000-5000$), das Vinyl-terminierte PDMS DMS-V21 **39** ($M_w=6000$), das entlang der Hauptkette Hydrid-tragende PDMS HMS-082 **40** ($M_w=5500-6500$; 7-9% Methylhydrosiloxan-Einheiten) und das entlang der Hauptkette Vinyl-tragende PDMS VDT-731 **41** ($M_w=28000$; 7-8% Vinylmethylsiloxan-Einheiten). Ihre Strukturen sind in Abbildung 99 dargestellt. Alle Polymere wurden von *Gelest Inc.* erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Um ein Netzwerk zu erhalten sind die beiden Polymere **40** und **41** an sich ausreichend, um aber in Kombination mit funktionalisierten PPAs später den PDMS-Anteil und den Vernetzungsgrad unabhängig voneinander variieren zu können sind auch die Endgruppenfunktionalisierten Polymere **38** und **39** notwendig.

Die Verhältnisse der Edukte wurden so gewählt, dass ungefähr gleich viele reaktive Silangruppen und Vinylgruppen vorhanden sein sollten. Es wurden 104 mg DMS-H21 **38**, 88 mg DMS-V21 **39**, 40 mg VDT-731 **41** und 38 mg HMS-082 **40** in 0.820 ml abs. THF gelöst, die Lösung in einem hydrophobisierten Glasröhrchen mit 6 mm Innendurchmesser mit 0.092 ml KARSTEDT-Katalysator-Lösung (2% Pt in Toluol) zügig vermischt und das Röhrchen mit einem Stopfen verschlossen. Die so erhaltene 25 w%-Lösung von PDMS in THF/Toluol erzeugte bei RT keine merkliche Reaktionswärme, wurde aber im Verlauf einer Stunde zunehmend viskoser. Nach 4 h Reaktionszeit war die Lösung gänzlich vergelt. Nach insgesamt 16 h Reaktionszeit wurde der Stopfen entfernt und das Gel, analog zu den PPA/PDMS-Copolymergelen, an der Luft getrocknet.

Es konnte ein klares, farbloses, perfekt zylindrisches Gel von ca. 3.1 mm Durchmesser erhalten werden. Der Trocknungsprozess verlief ohne Rissbildung und es waren keine Gasblasen im Gel zu entdecken. Das Gel zeigte eine deutlich höhere Elastizität und Verformbarkeit als die PPA/PDMS-Copolymergele und konnte nicht rissfrei isotrop gequollen werden, da sich die Enden des Sticks beim Quellen in DCM in Schichten ablösten. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einer Parameteroptimierung um einen ausreichend hohen Vernetzungsgrad und damit mechanische Stabilität zu gewährleisten. Trotzdem konnte die prinzipielle Validität dieses Ansatzes zur Gel-Synthese mit diesem Versuch bestätigt werden.

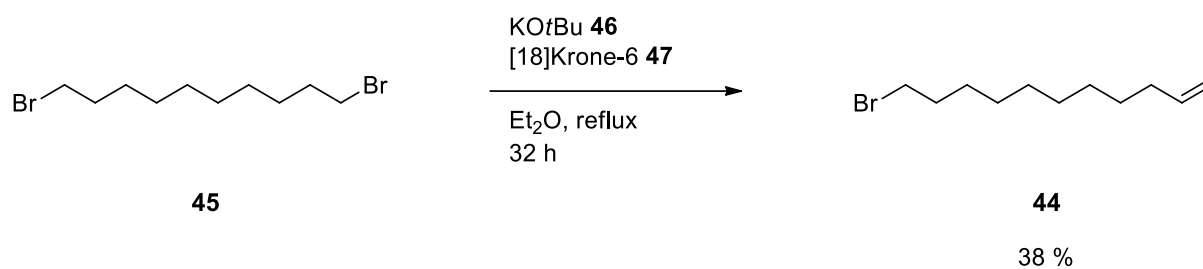
In einem nächsten Schritt wurde ein PPA-entworfen, das über Hydrosilylierung mit dem sich bildenden PDMS-Netzwerk verknüpft werden kann. Da eine Silanfunktionalität relativ schwierig in ein Polymer integriert werden kann, wurde ein sterisch nicht gehindertes Olefin als Ziel-Gruppe ausgewählt. Das Rückgrat der PPAs ist zwar theoretisch ebenfalls fähig mit Si-H-Gruppen zu reagieren, jedoch ist die Polymerhelix notorisch schwer zugänglich, insbesondere für sterisch anspruchsvolle Metallkomplexe. Zudem würde eine Sättigung des Rückgrats die Helixstruktur zerstören. Daher sollte die Doppelbindung möglichst weit entfernt von der Helix, am Löslichkeitsvermittler angebracht werden. Das entworfene Co-Monomer **42** und sein retrosynthetischer Ansatz sind in Schema 13 dargestellt.



Schema 13: Retrosynthese des Co-Monomers **42**.

Das mit L-ValDecyl strukturell eng verwandte Monomer **42** soll als Comonomer zu L-ValDecyl eingesetzt werden um das entstehende Polymer mit einer variablen Dichte an gut zugänglichen Doppelbindungen zu versehen. Es kann durch nukleophile Substitution aus 10-Brom-1-Decen **44** und der Carbonsäure **43** erhalten werden. Das Bromid lässt sich durch die Eliminierung von HBr aus 1,10-Dibromdecan **45** erhalten, das Aminosäurederivat **43** kann aus Valin **12** und dem, in früheren Synthesen bereits verwendeten Aktivester **24** hergestellt werden.

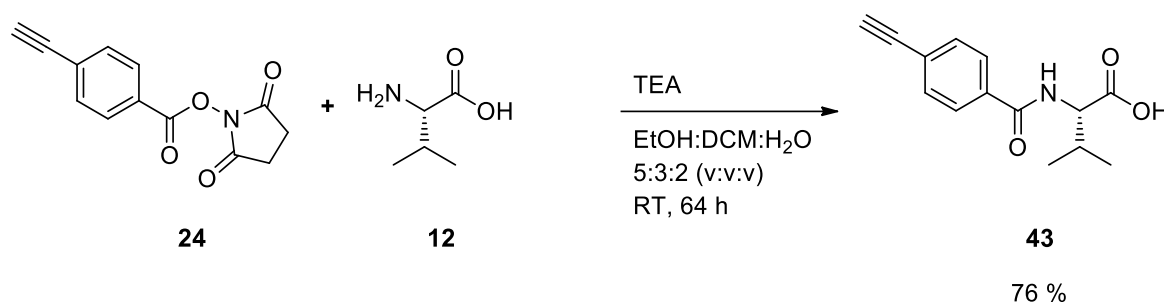
Zunächst wurde 10-Brom-1-Decen **44**, angelehnt an eine Literatursynthese ähnlicher Olefine,^[165] aus **45** hergestellt. Die Eliminierung erfolgte durch Reaktion mit 1.15 Äquivalenten Kalium-*tert*-butanolat **46** und katalytischen Mengen des Kalium-Komplexbildners [18]Krone-6 **47** in Diethylether.



Schema 14: Synthese von 10-Brom-1-Decen **44**.

Das, durch wässrige Aufarbeitung aus dieser Reaktion gewonnene, Rohprodukt bestand aus einer Mischung des gewünschten Produkts, dem Nebenprodukt aus der zweifachen Eliminierung und dem Edukt. Die Mischung der Öle konnte durch Destillation im Hochvakuum aufgetrennt werden und das Produkt wurde mit 38.0 % Ausbeute hochrein erhalten.

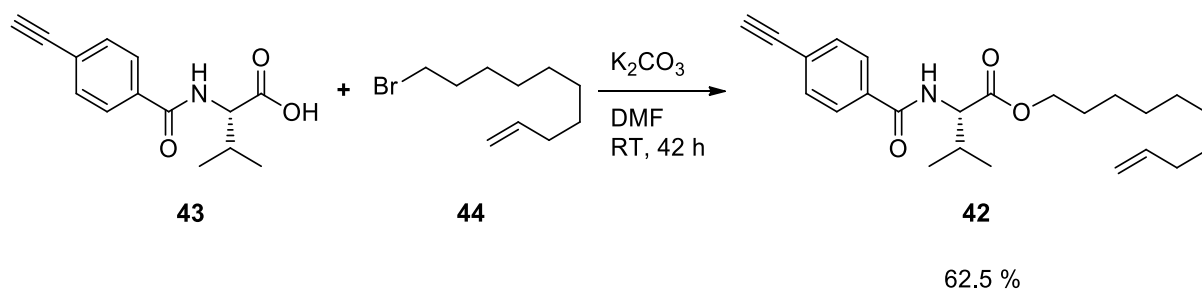
Das Aminosäurederivat **43** wurde nach der Synthese von KRUPP^[103] aus Valin **12** und dem NHS-Aktivester **24** hergestellt.



Schema 15: Synthese des Valin-Derivats **43**.

Das aus wässriger Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt von **43** wurde säulenchromatographisch mit PE/EE/AcOH aufgereinigt und als zähflüssiges, harzartiges Öl mit sehr guter Reinheit und 76 % Ausbeute erhalten.

Die beiden so erhaltenen Edukte von **42** wurden in einer nukleophilen Substitutionsreaktion in DMF miteinander zur Reaktion gebracht. Als Base diente dabei Kaliumcarbonat.



Schema 16: Synthese des Olefin-funktionalisierten Co-Monomers **42**.

Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit PE/EE aufgereinigt und anschließend, zur Abtrennung letzter Verunreinigungen, aus Hexan umkristallisiert. Das Monomer **42** konnte elementaranalysenrein, mit 62.5 % Ausbeute erhalten werden und lag als weißer, kristalliner Feststoff vor.

Um ein vernetzungsfähiges Polymer zu erhalten wurde **42** zusammen mit L-ValDecyl **5** in einer statistischen Copolymerisation eingesetzt. Das Verhältnis der Monomere wurde dabei so gewählt, dass jede zehnte Wiederholungseinheit eine Doppelbindung am Lösungsvermittler trug.

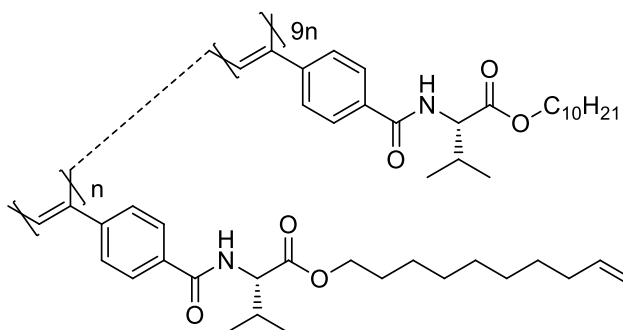


Abbildung 99: Struktur des Copolymers aus L-ValDecyl **5** und **42**: *poly-5-co-42*.

Poly-5-co-42 wurde, nach der von KREITER entwickelten Literaturvorschrift,^[64] mit dem gleichen Rh-TPV-Katalysator wie auch die PPA-Sticks in abs. entg. THF polymerisiert. Nach zweimaliger Fällung in MeOH und Lyophilisierung aus Benzol wurde das Polymer als gelber, wattiger Feststoff erhalten. Der Erfolg der Polymerisation wurde außerdem durch eine GPC-Messung in THF kontrolliert.

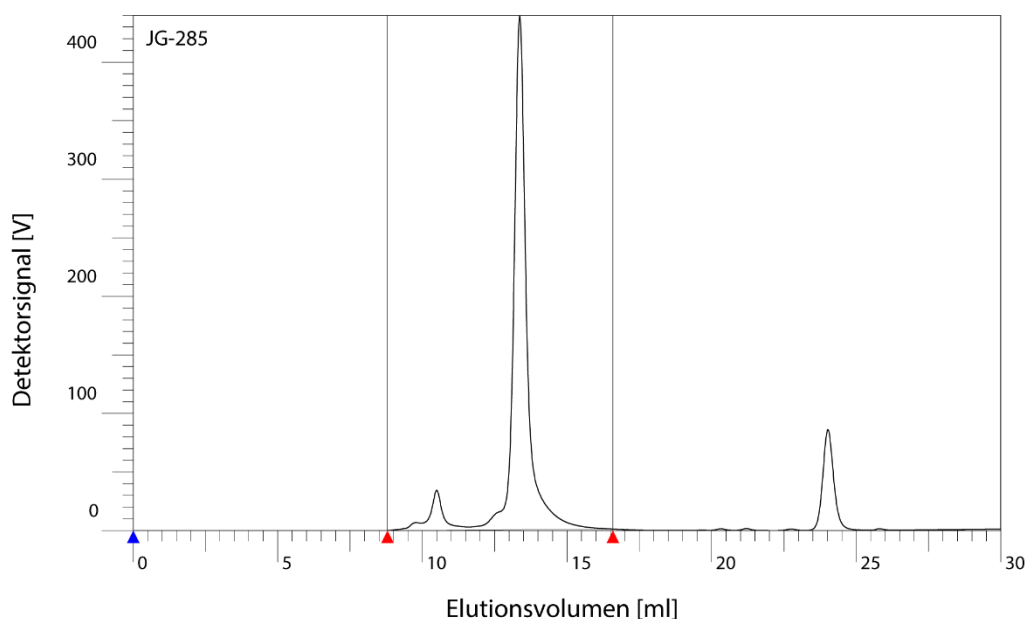


Abbildung 100: GPC-Elugramm von *poly-5-co-42* (JG-285).

Die Bestimmung des Molekulargewichts eines helikalen Polymers mit hoher Persistenzlänge, wie des hier hergestellten PPAs, ist mittels GPC nicht ohne weiteres möglich. Die Berechnung erfolgt üblicherweise durch einen Vergleich mit einem Standard bekannten Molekulargewichts. Da diese Standards aber *random coil* Polymere, wie beispielsweise PS sind, ist ein Vergleich mit einem stäbchenartigen Polymer nicht sinnvoll. Die Trennleistung der GPC basiert auf dem hydrodynamischen Volumen der Polymere, wodurch stäbchenartige Polymere unweigerlich als längere Polymere gewertet werden als knäuelartige Polymere gleicher Molmasse. Trotzdem ist eine GPC-Messung nützlich um die Breite der Molmassenverteilung zu bewerten. Eine enge Molmassenverteilung, wie sie in Abbildung 101 zu sehen ist, ist dabei wünschenswert um ein konsistentes Verhalten des Polymers zu gewährleisten.

Das so erhaltene *poly-5-co-42* sollte nun, in einem ersten Modellversuch, als Vernetzer für die endgruppenfunktionalisierten PDMS-Ketten eingesetzt werden. Da *poly-5-co-42* bei der Bildung eines Netzwerks den gleichen Zweck wie **41** erfüllt wurde es zusammen mit **38**, **39** und **40** eingesetzt, allerdings ohne **41**. Die Mischung wurde wieder so gewählt, dass die Anzahl reaktionsfähiger Gruppen möglichst passend zueinander sein sollte. Zu diesem Zweck wurden 120 mg *poly-5-co-42*, 104 mg DMS-H21 **38** und 44 mg DMS-V21 **39** zusammen mit 0.843 ml abs. THF eingewogen, die anschließend mit 0.057 ml der 2% KARSTEDT-Katalysatorlösung in Toluol versetzt werden sollten. Damit lagen im Reaktionsgemisch die Polymere in Summe mit

25 w% vor, bei näherungsweise gleicher Menge von zugänglichen C-C-Doppelbindungen und Si-H Gruppen.

Die Vernetzungsreaktion konnte, unter den angestrebten Bedingungen, nicht realisiert werden. Nachdem aus den PDMS-Komponenten und dem THF eine homogene Lösung hergestellt worden war, wurde das PPA in fester Form zugegeben. Allerdings wurde keine homogene Lösung aller Komponenten erreicht, während des Lösungsvorgangs dieses Polymers bildeten sich zwei flüssige Phasen. Eine tiefgelbe Lösung, die offenkundig *poly-5-co-42* und THF enthalten musste und eine farblose Lösung, die mutmaßlich zumindest den Großteil der PDMS-Ketten und THF enthielt. Da in diesem Zustand nicht mit einer erfolgreichen Vernetzung gerechnet werden konnte, wurde zusätzliches THF hinzugefügt, bis sich eine homogene Lösung gebildet hatte. Nachdem die THF-Menge auf >1.450 ml erhöht wurde, mischten sich die vorher beobachteten Phasen. Es wurden weitere 0.100 ml THF zugefügt, um eine Lösung von ca. 14 w% Polymer in THF zu erhalten, und die Vernetzung gestartet. Die zügige Erhöhung der Viskosität der Lösung, die im Vorversuch beobachtet worden war, trat hier nicht gleich schnell ein, was höchstwahrscheinlich durch die größere Verdünnung und geringere Menge an reaktiven Gruppen verursacht wird.

Nach 16 h Reaktionszeit war eine deutliche Verdickung der Reaktionsmischung eingetreten, die in einer trüben, gallertartigen, gerade nicht mehr fließfähigen Masse resultierte. Die Trocknung dieser Masse an der Luft ergab einen klebrigen Film auf der Wand des Reaktionsgefäßes, aber keinerlei stabile Form. Dieses Verhalten deutet auf eine zwar stattfindende Vernetzung, aber einen völlig unzureichenden Vernetzungsgrad hin. Dies wird in Teilen durch die hohe Verdünnung bei der Vernetzung und damit geringe Verschlaufung der Ketten verursacht, ein Effekt der auch bei den bisher untersuchten Copolymergelen großen Einfluss hat. Zudem ist vermutlich auch die Anzahl der möglichen Vernetzungspunkte zu gering gewählt.

Um zumindest dem zweiten Problem zu begegnen, wurde ein weiterer Vernetzungsansatz, unter Verwendung der polyfunktionalisierten PDMS-Ketten gestartet. Gleichzeitig wurde die PPA-Konzentration reduziert. Es wurden 80 mg *poly-5-co-42* mit 104 mg DMS-H21 **38**, 88 mg DMS-V21 **39**, 40 mg VDT-731 **41** und 38 mg HMS-082 **40** eingewogen und so lange mit abs. THF versetzt, bis eine homogene Lösung entstand. Dies war nach 1.84 ml THF der Fall, was einer ca. 15 w% Lösung der Polymere in THF/Toluol entspricht. Die Vernetzung wurde durch Zugabe von 0.092 ml Katalysatorlösung gestartet. Während innerhalb der ersten 90 min

Reaktionszeit keine deutliche Veränderung der Reaktionsmischung beobachtet werden konnte, fand innerhalb von 16 h eine makroskopische Entmischung der zuvor homogenen Lösung statt, mit z.T. >1mm großen Lösungs-Tröpfchen einer gelben Lösung in einer farblosen, gallertartigen Matrix.

Dies zeigt, dass die Mischbarkeit von PPA und PDMS mit steigender Kettenlänge, beziehungsweise Netzwerkdicke noch weiter abnimmt. Auch wenn hier keine Mischung mehrerer Polymere in Reinform, sondern sozusagen eine „Mischung von Polymerlösungen“ vorlag, können Erkenntnisse aus der Beschreibung von Polymermischungen übertragen werden. Die meisten Polymere sind untereinander nicht mischbar, selbst wenn ihre Monomere in ähnlichen Verhältnissen mischbar sind. Dies liegt an der Abnahme der Freiheitsgrade der Wiederholungseinheiten beim Übergang vom Monomer zum Polymer.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (29)$$

Gleichung (29) beschreibt die freie Mischungsenthalpie ΔG_M , die sich aus einem enthalpischen und einem entropischen Anteil zusammensetzt. Während sich die Enthalpie der Interaktion zweier Monomere bzw. Kettensegmente oftmals nur wenig unterscheidet, nimmt die Mischungsentropie ΔS_M drastisch ab, wenn es sich um Polymere handelt. Die theoretische Beschreibung der thermodynamischen Umstände bei der Mischung von Polymeren mit kleinen Molekülen oder untereinander ist der Kern der FLORY-HUGGINS-Theorie (FH-Theorie).^[166-170] Die Theorie beschreibt Mehrkomponentensysteme mit Methoden der statistischen Thermodynamik. Damit kann die freie Mischungsenthalpie eines Zweikomponentensystems folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \frac{\Phi_1}{v_1 N_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{v_2 N_2} \ln \Phi_2 + \Phi_1 \Phi_2 \ln \frac{X}{v_0} \quad (30)$$

Dabei sind Φ_i die Volumenanteile der Komponenten, v_i die Molvolumina der Wiederholungseinheiten, N_i der Polymerisationsgrad und X der Wechselwirkungsparameter der beiden Komponenten. v_0 ist dabei ein arbiträres Referenzvolumen. Die ersten zwei Terme der Gleichung stammen dabei aus der, für Polymere angepassten Beschreibung der idealen Mischungsentropie, der X enthaltende Term beschreibt den nichtidealen Anteil der Entropie

sowie enthalpische Effekte. Für Systeme mit mehr als zwei Komponenten verkompliziert sich die Gleichung, folgt aber den gleichen Grundsätzen.

Aus Gleichung (30) ergibt sich, dass der entropische Beitrag zur freien Mischungsenthalpie mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt. Um dennoch einen negativen Wert von ΔG_M zu erreichen muss der enthalpische Beitrag für längere Polymere also kleiner sein als für kürzere Ketten oder kleine Moleküle.

Im hier betrachteten Experiment steigt mit beginnender Vernetzung die Kettenlänge der PDMS-Komponenten und der entropische Beitrag zur Mischungsenthalpie sinkt soweit, dass sich zwei diskrete Lösungen voneinander trennen bevor die Ketten durch die Vernetzung immobilisiert werden. Dies ist eine bemerkenswerte Beobachtung, da sich weder die Konzentration der Polymere in THF, noch das Verhältnis von PPA zu PDMS maßgeblich von den Parametern der bisher betrachteten PPA/PDMS-Copolymersticks unterscheiden. Mit der bisher verwendeten Methode der Polymerisation von PA-Monomeren in Anwesenheit von PDMS-Vernetzern wurden homogene Gele sogar in einer Konzentration von 50 w% in THF hergestellt.

Diese so hergestellten Gele halten nicht nur einer einfachen optischen Untersuchung stand. Mit OsO_4 angefärbte Schnitte eines L-ValDecyl/A21-V Sticks mit Standardzusammensetzung wurden an einem Zeiss EM 10 CR (60kV) Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) in verschiedenen Vergrößerungen zwischen 2500 und 20 000 vermessen. Es konnte weder eine makroskopische Phasenseparation, noch eine Mikrophasenseparation beobachtet werden. Wie in Abbildung 102 zu erkennen ist, liegt keine makroskopische Phasenseparation vor, die bei einer Vergrößerung von 5000 zu erkennen wäre. Es ist lediglich eine leichte Rauigkeit des Schnitts, sowie eine Struktur am Rand des Schnitts erkennbar, die allerdings erst während der Messung auftrat und somit wohl auf Zersetzung zurückzuführen ist. Die Polymerisation der PA-Monomere unter direkter, kovalenter Vernetzung durch die PDMS-Vernetzer führt also dazu, dass die thermodynamisch favorisierte Entmischung der beiden Polymerklassen verhindert wird. Ein Netzwerk beider Polymerklassen entsteht, bevor die Entmischung thermodynamisch bevorzugt wäre, wodurch die Ketten immobilisiert werden.

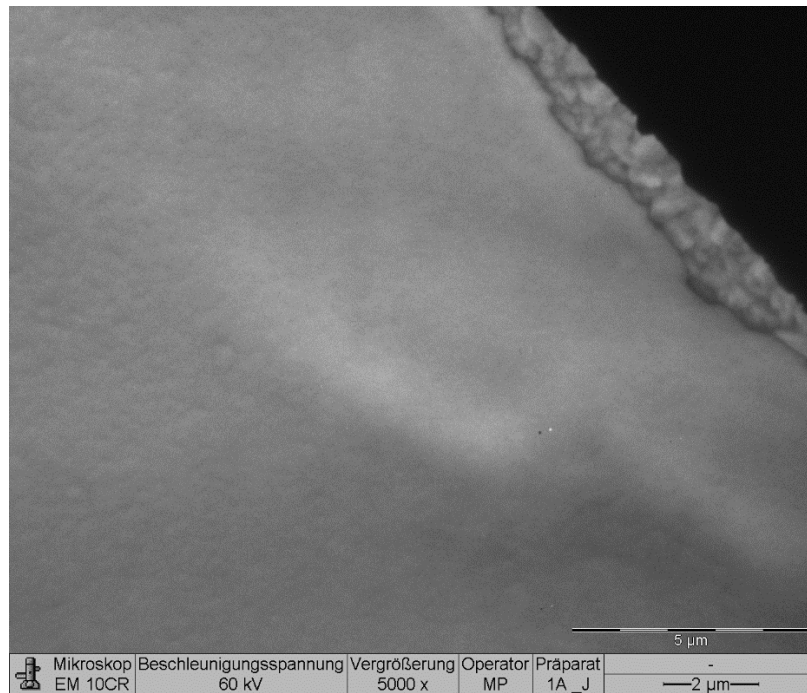


Abbildung 101: TEM-Aufnahme eines mit OsO_4 kontrastierten L-ValDecyl/A21-V- Sticks (**Stick 177**) mit Standardzusammensetzung bei einer Vergrößerung um den Faktor 5000. Der schwarze Bereich liegt außerhalb des vermessenen Schnitts.

Um der Entmischungs-Problematik zu begegnen, muss an der Mischungs-Enthalpie der verwendeten Polymere gearbeitet werden. Eine Reduktion der Kettenlängen der verwendeten Polymere könnte das Problem zwar lindern, bringt aber neue Probleme mit sich. Je kürzer die Ketten sind, desto höher muss der Umsatz bei der Vernetzung sein um ein Netzwerk mit ausreichender mechanischer Stabilität zu generieren. Außerdem haben sich kurze Kettenlängen bei PPA-LLC-Phasen in der Vergangenheit negativ auf die Orientierungseigenschaften dieser Medien ausgewirkt, auch wenn unklar ist ob sich dies auf SAG-Medien übertragen lässt.

Zur Verbesserung der Mischbarkeit der Polymere wurden daher mehrere PA-Monomere mit Methylsiloxan-Einheiten in der Lösungsvermittler-Position entworfen. Während dies die Struktur der Monomere, welche für die Bildung der helikalen Sekundärstruktur und die Orientierung essentiell ist, nur wenig verändert, sollte der „lösungsvermittelnde“ Effekt trotzdem signifikant sein, da das helikale PPA so zu einer Art PDMS-Bürste wird.

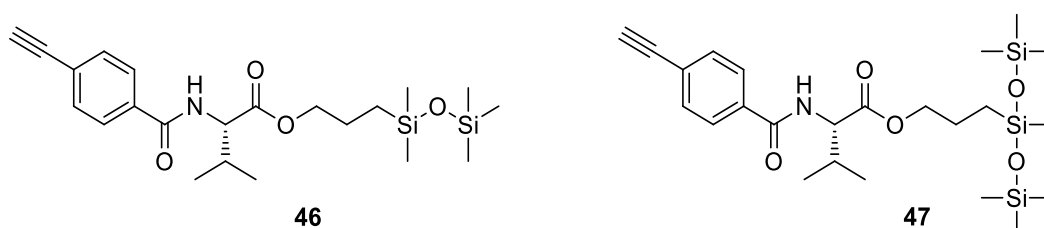
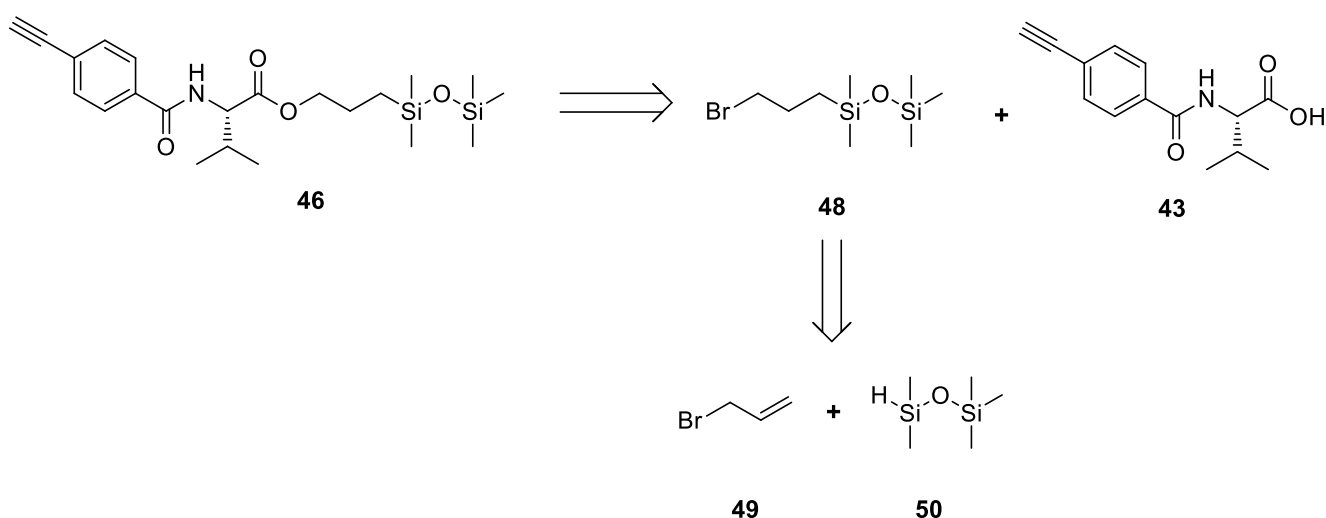


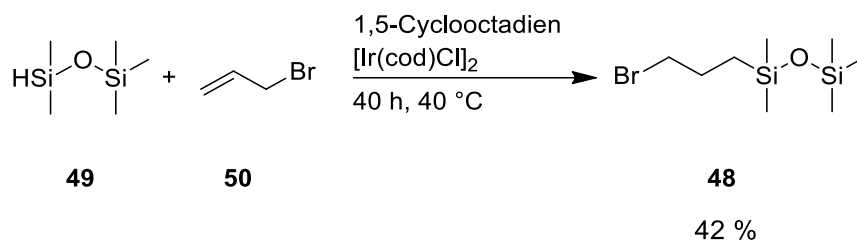
Abbildung 102: Struktur der zwei initial synthetisierten Methylsiloxan-tragenden PA-Monomere.

Zunächst wurden die zwei, in Abbildung 103 dargestellten Monomere **46** und **47** als Zielstrukturen eines ersten Syntheserversuchs ausgewählt. Beide Moleküle sind leicht aus kommerziell erhältlichen Siloxanen synthetisierbar. Wie in Schema 17 dargestellt ist, kann **46** durch nukleophile Substitution, aus dem bereits in dieser Arbeit verwendeten Aminosäurederivat **43** und dem Bromid **48** erhalten werden. Dieses Bromid kann wiederum aus Allylbromid **49** und Pentamethyldisiloxan **50** durch Addition erhalten werden.



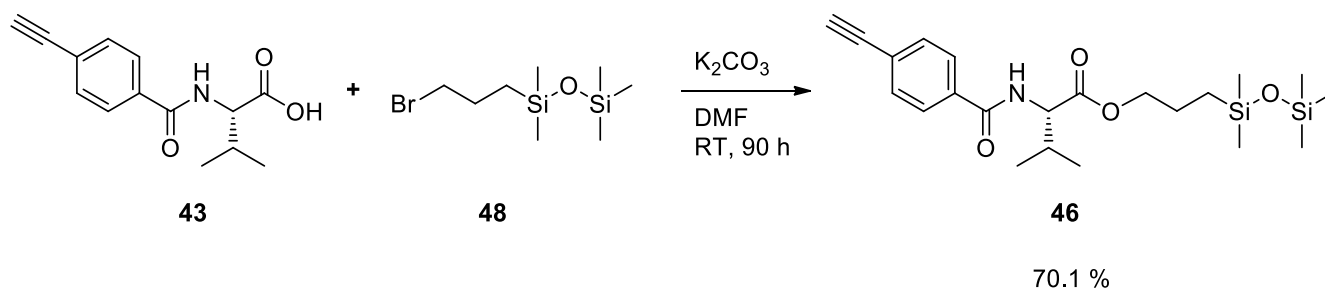
Schema 17: Retrosyntheseschema für das Monomer **46**.

Im ersten Schritt der Synthese wurden frisch destilliertes Allylbromid **49** und Pentamethyldisiloxan **50** in einer Hydrosilylierung mithilfe von Bis(1,5-cyclooctadien)diiridium(I) umgesetzt. Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt und nach dem Erliegen der Reaktion wurde das Produkt, direkt aus der Reaktionsmischung, fraktionierend destilliert. **48** konnte in sehr guter Reinheit und 42 % Ausbeute erhalten werden.

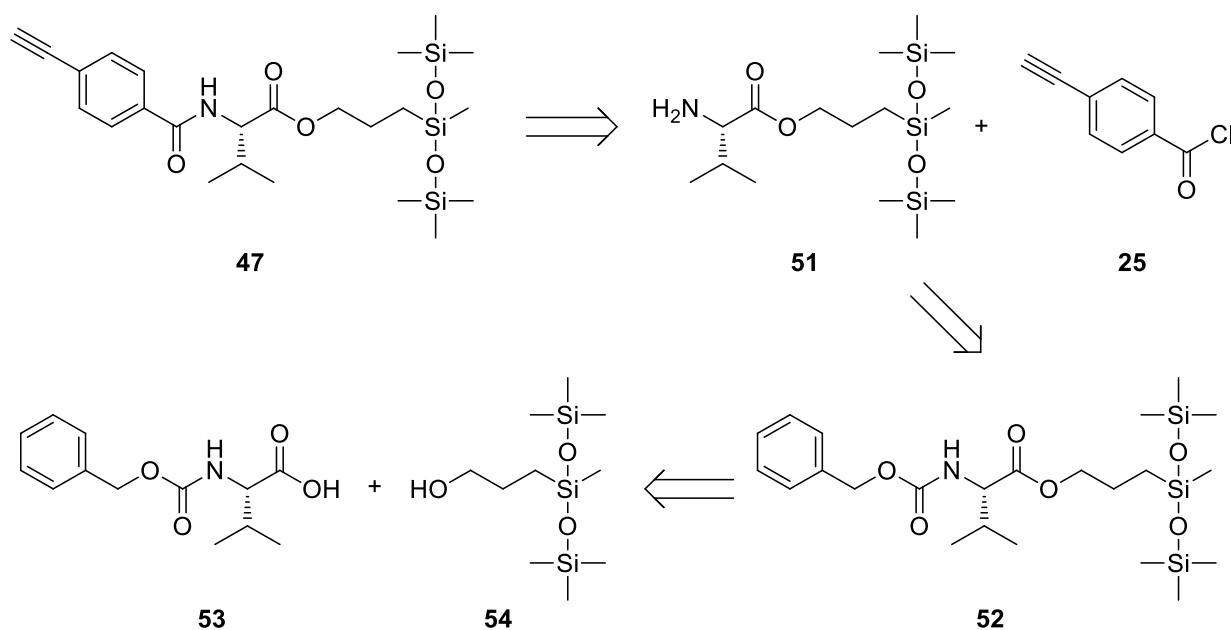


Schema 18: Synthese von 1-Brompropyl-3-pentamethyldisiloxan **48**.

Im zweiten Schritt wurde **48** mit dem Aminosäurederivat **43** in einer nukleophilen Substitution umgesetzt, wie in Schema 19 gezeigt. Wie schon bei **42** wurde die Reaktion mit Kaliumcarbonat in DMF durchgeführt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit PE/EE gereinigt. **46** konnte mit 70.1 % Ausbeute und in exzellenter Reinheit erhalten werden; es lag als dickflüssiges Öl vor.

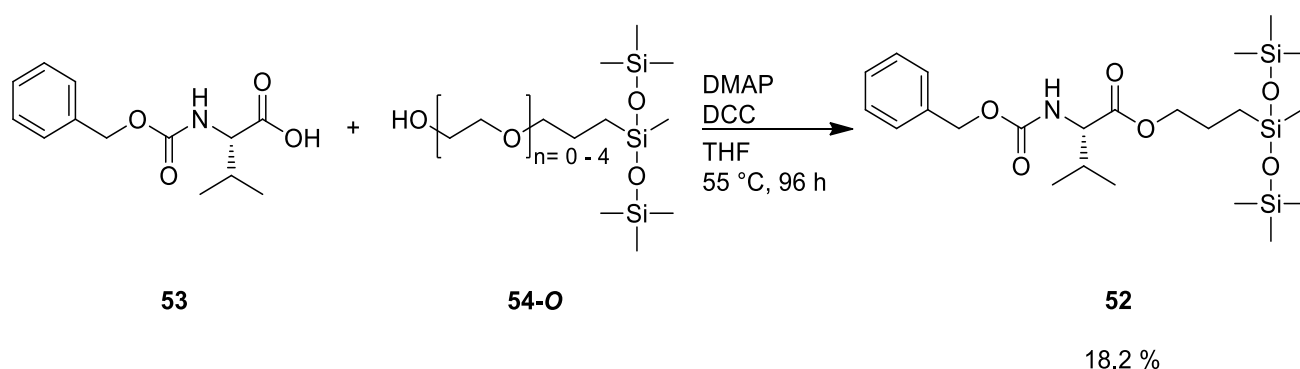


Schema 19: Synthese des Monomers **46**.



Schema 20: Retrosyntheseschema des Monomers **47**.

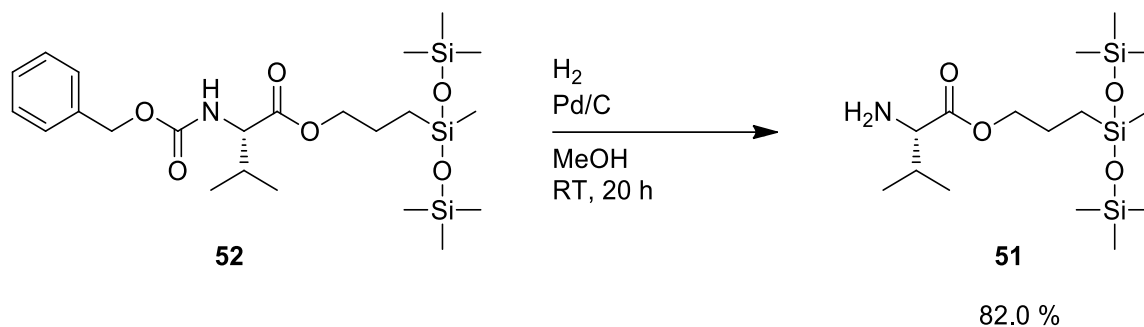
Das Monomer **47** lässt sich retrosynthetisch wie in Schema 20 dargestellt zerlegen. Es lässt sich durch Aminierung aus dem, in dieser Arbeit bereits verwendeten Säurechlorid **25** und dem Aminosäure-Ester **51** darstellen. Dieser wiederum kann durch eine Veresterung des entsprechenden Alkohols **54** mit Valin **12** hergestellt werden, dass allerdings vorher am Amino-Terminus geschützt werden muss. Hierfür wurde die Benzylcarbammat (Cbz) Schutzgruppe ausgewählt.



Schema 21: Synthese des Aminosäureesters **52** aus dem Oligomerengemisch **54-O**.

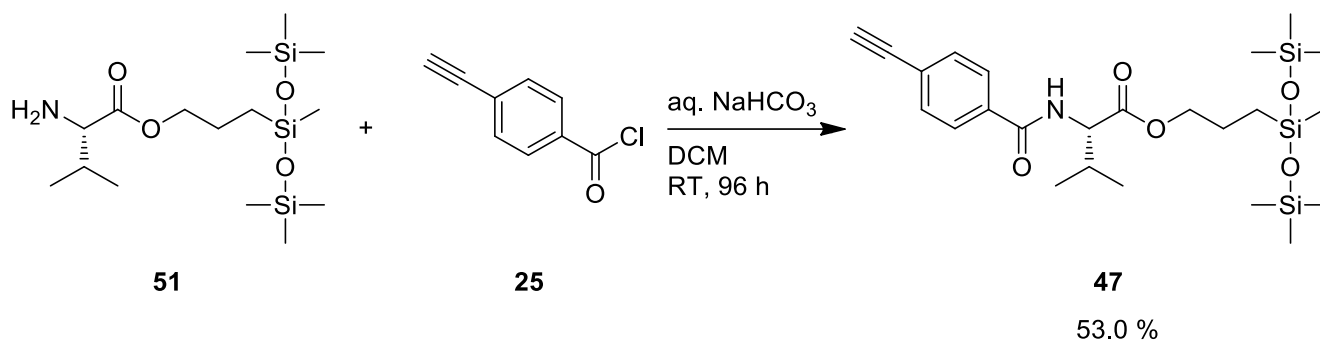
Zunächst sollte der Ester **52** in einer STEGLICH-Veresterung mit DCC und DMAP hergestellt werden. Der korrespondierende Alkohol **54** ist kommerziell nicht in Reinform, sondern lediglich als Oligomerengemisch **54-O** mit unbekannter Verteilung erhältlich. Dieses Oligomerengemisch

wurde zusammen mit Cbz-L-Valin **53**, DMAP und DCC in THF gelöst und bei 55°C zur Reaktion gebracht. Nach Ende der Reaktion wurde wässrig aufgearbeitet und das Rohproduktgemisch säulenchromatographisch getrennt. Das gewünschte Produkt **52** konnte mit 18 % Ausbeute als farbloses Öl mit geringen Verunreinigungen isoliert werden, wobei ein Teil dieser Verunreinigungen von den Estern längerer Ketten stammte.



Schema 22: Synthese des freien Amins **51**.

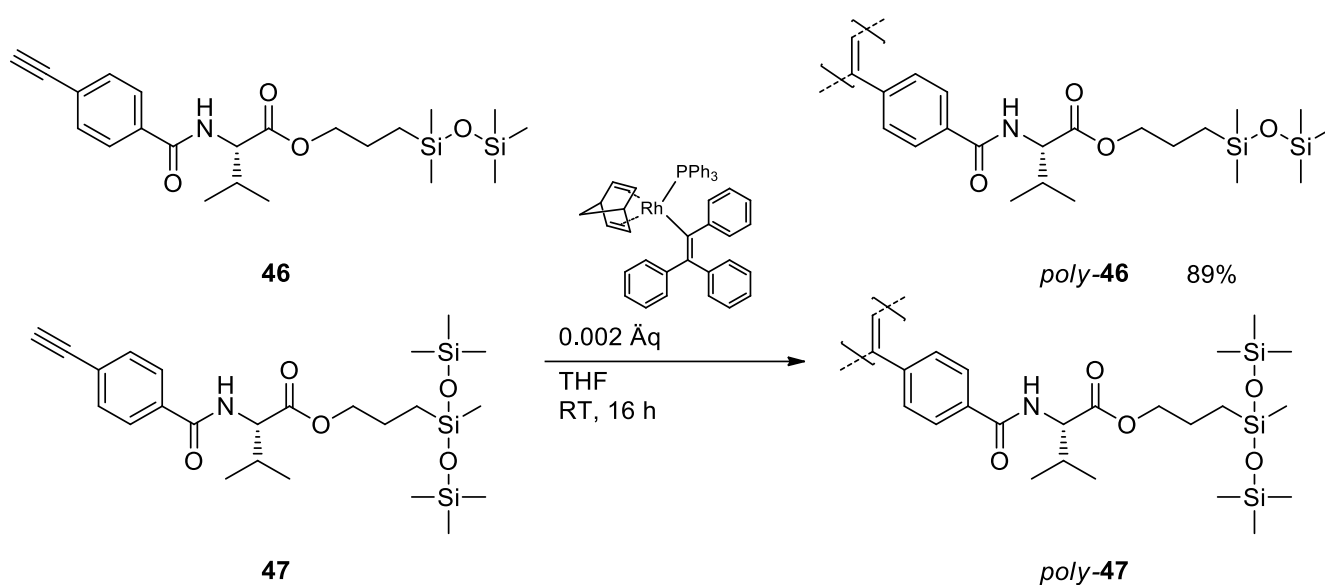
Zur Freisetzung des Amins wurde **52** in Methanol, mit Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoffatmosphäre reaktiv entschützt. Das Aminosäurederivat **51** konnte mit geringfügigen Verunreinigungen und 82 % Ausbeute als farbloses Öl erhalten werden.



Schema 23: Synthese des Monomers **47**.

Im finalen Schritt wurde das Amin **51** in einer SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion mit dem Säurechlorid **25** zur Reaktion gebracht. Das nach wässriger Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE/EE aufgereinigt. Da noch Verunreinigungen im ¹H-NMR-Spektrum erkennbar waren, wurde das Produkt noch ein weiteres Mal einer Chromatographie unterzogen, allerdings ohne merkliche Verbesserung der Reinheit. Auch bei

Monomer **46** war bereits aufgefallen, dass die Methylsiloxan-Gruppen nicht nur einen Kristallisations-hemmenden Effekt auf das Molekül haben, sondern auch zu einer breiteren, diffuseren Lauffront in der Chromatographie auf Kieselgel führen. Das Monomer **47** konnte daher nicht gänzlich rein isoliert werden. Es lag mit 53.0 % Ausbeute als farbloses, hochviskoses Öl vor.



Schema 24: Polymerisation der beiden Siloxan-funktionalisierten Monomere **46** und **47**.

Beide Siloxan-funktionalisierten Monomere wurden in einer Polymerisation mit dem, in Schema **24** dargestellten Rh-TPV-Katalysator, mit einem M:I-Verhältnis von 500:1 in THF eingesetzt. Dabei konnte bei der Polymerisation von **47** lediglich das Edukt reisoliert werden. Der hier eingesetzte Rh-Katalysator reagiert empfindlich auf Verunreinigungen und wurde höchstwahrscheinlich von den verbleibenden Verunreinigungen aus **47** desaktiviert. Um das gewünschte *poly-47* zu erhalten, müsste also eine neue Syntheseroute gewählt werden, in der diese Verunreinigungen nicht auftreten, oder eine erfolgreichere Methode zur Reinigung gefunden werden.

Poly-46 konnte nach zweimaliger Fällung in Methanol und Lyophilisierung aus Benzol als wattiger, jedoch etwas „krümeliger“ gelber Feststoff erhalten werden. Die Ausbeuteverluste sind auf die Aufreinigung zurückzuführen, da die Fällung eine teils fein dispergierte Suspension ergab, die sich bei der Zentrifugation nicht komplett absetzte. Der Erfolg der Polymerisation

wurde durch eine GPC-Messung in THF, sowie eine CD-Messung in absolutiertem CHCl_3 geprüft. Abbildung 104 zeigt die Ergebnisse beider Messungen.

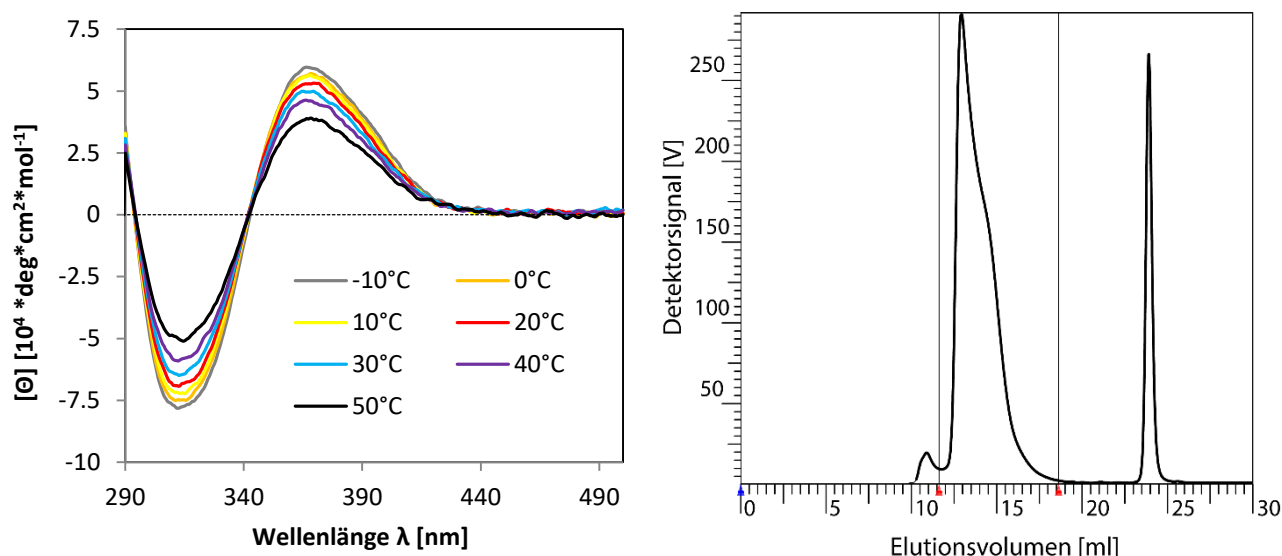


Abbildung 103: Links: Temperaturabhängige CD-Spektren von *poly-46* in CHCl_3 . Rechts: GPC-Eluogramm von *poly-46* in THF; der Peak bei ca. 24 ml stammt von Toluol.

Wie in Abbildung 104 zu sehen ist, liegt eine monomodale Molmassenverteilung für das Polymer *poly-46* vor, allerdings ist diese breiter als wünschenswert. Dies deutet darauf hin, dass nicht alle Ketten gleich schnell gewachsen sind, zum Beispiel durch unzureichende Vermischung bei der Initiierung. Da aber kein zusätzlicher niedermolekularer Peak auftritt, sind Kettenabbrüche als Ursache unwahrscheinlich. Die CD-Spektren zeigen einen ausgeprägten COTTON-Effekt mit dem gleichen Vorzeichen und ähnlicher Stärke wie bei *poly-L-ValDecyl poly-5*. Die Siloxan-Gruppen am Lösungsvermittler scheinen damit die Gängigkeit und die Persistenzlänge des Polymers, wie erwartet, nicht maßgeblich zu beeinflussen.

Um erste Informationen über die lösungsvermittelnde Wirkung der Siloxan-Einheiten zu erhalten, wurde ein vergleichender Löslichkeitsversuch für *poly-46* und ein bereits in der Arbeitsgruppe vorhandenes *poly-L-ValDecyl poly-5* mit identischer Kettenlänge durchgeführt. Es wurden Lösungen der beiden Polymere und THF hergestellt und so lange DMS-V21 **39** zugegeben, bis sich keine homogene Lösung mehr bildete. Die eingesetzten Massen an Polymer und THF sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Ergebnisse des Löslichkeitsvergleich des Siloxan-funktionalisierten Val-PPAs *poly-46* mit *poly-L-ValDecyl poly-5*.

Polymer	m (THF) [mg]	m (Polymer) [mg]	m (PDMS) [mg]	w% Polymere
<i>poly-46</i>	327	65.5	63.7	28.3
<i>poly-LValDecyl</i>	375	60.6	48.6	22.6

Da die initiale Konzentration der Polymere in THF nicht identisch war, wie in Tabelle 10 zu sehen ist, können hier keine quantitativen Aussagen über die relativen Größen des Löslichkeitsparameters X getroffen werden und der Test ist lediglich qualitativer Natur. Trotzdem ist ein signifikanter Effekt zu beobachten. Gemessen an der kombinierten Massenkonzentration der Polymere in THF kann eine um 25.2 % konzentriertere Lösung der Polymere hergestellt werden, wenn der Lösungsvermittler geringfügig durch Siloxan-Gruppen modifiziert wird. Dies bestätigt den vorher postulierten Effekt der entstehenden „Siloxan-Bürste“.

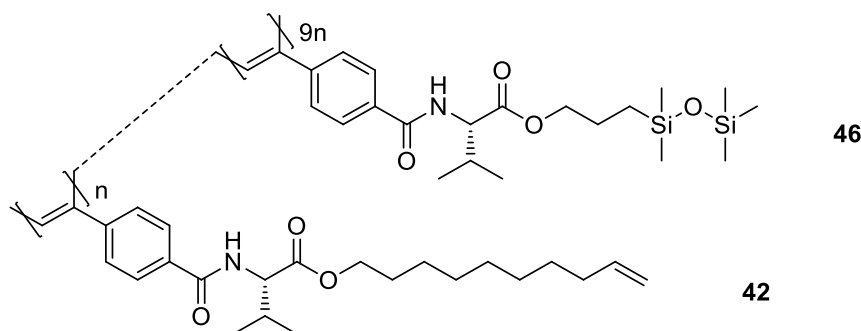


Abbildung 104: Struktur des Siloxan-modifizierten, vernetzbaren PPAs *poly-42-co-46*.

Um die verbesserte Mischbarkeit von *poly-46* und PDMS auch in der Stick-Synthese zu testen, wurde ein weiteres Copolymer aus dem vernetzbaren Monomer **42** und **46**, in einem Verhältnis von 1:9 hergestellt. Das M:I-Verhältnis wurde wieder auf 500:1 gesetzt. Die Struktur dieses *poly-42-co-46* ist in Abbildung 105 dargestellt. Nach der für PPAs üblichen Aufarbeitung konnte das Polymer mit 87 % Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Auch von diesem Polymer wurden CD-Spektren in CHCl_3 und ein GPC-Eluogramm in THF aufgenommen.

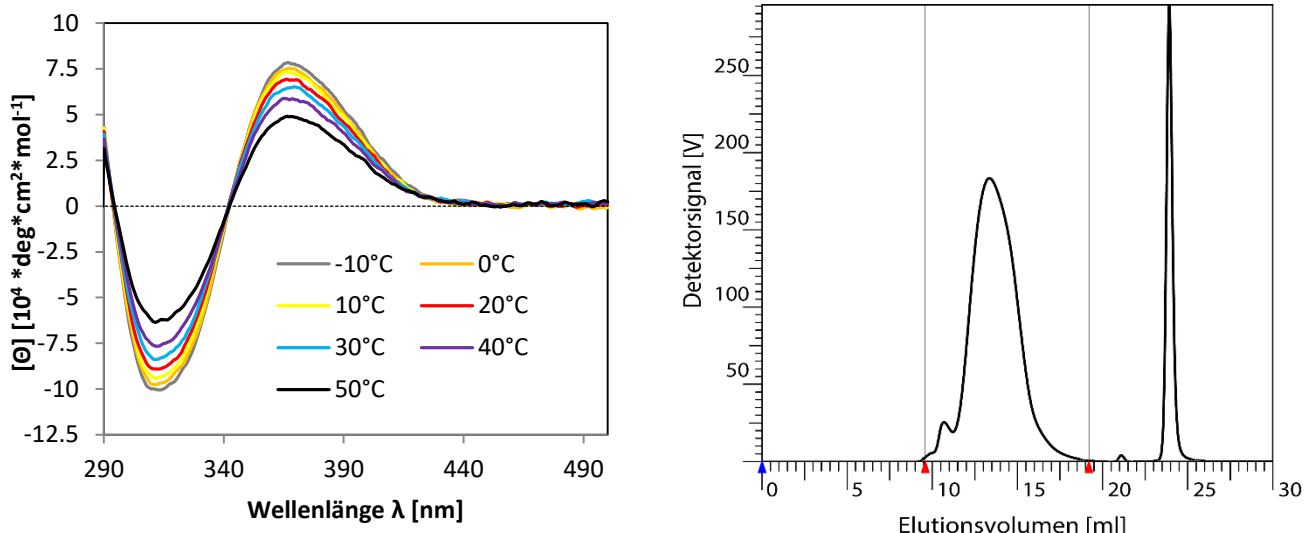


Abbildung 105: Links: Temperaturabhängige CD-Spektren von *poly-42-co-46* in CHCl₃. Rechts: GPC-Eluogramm von *poly-42-co-46* in THF; der Peak bei ca. 24 ml stammt von Toluol.

Auch dieses Polymer zeigt eine etwas verbreiterte Molmassenverteilung im Eluogramm, mit identischer Breite zu *poly-46* im gleichen Bereich, allerdings etwas anderer Form. Auch hier ist kein zusätzlicher niedermolekularer Peak zu beobachten. Die CD-Spektren zeigen wieder einen COTTON-Effekt mit gleichem Vorzeichen wie bei *poly-L-ValDecyl poly-5*, mit geringfügig höherem Ausmaß als bei *poly-46*. Damit ist dieses stereoreguläre Copolymer für die weitere Verwendung geeignet.

Dieses neue Copolymer wurde unter identischen Bedingungen wie zuvor schon *poly-5-co-42* in einem Vernetzungsversuch eingesetzt. Die Mischung wurde wieder so gewählt, dass die Anzahl reaktionsfähiger Gruppen möglichst passend zueinander sein sollte, allerdings wurde der PPA-Anteil im Vergleich zum PDMS reduziert, indem ein Teil des neuen Copolymers *poly-42-co-46* durch **41** ersetzt wurde. Es wurden 80 mg *poly-42-co-46* mit 104 mg DMS-H21 **38**, 88 mg DMS-V21 **39**, 40 mg VDT-731 **41** und 38 mg HMS-082 **40** eingewogen und so lange mit absolutem THF versetzt, bis eine homogene Lösung entstand. Dies war nach 1.4 ml der Fall. Um einen gewissen Puffer für die Entmischung während der Polymerisation zu schaffen wurden weitere 0.1 ml THF zugegeben und die Vernetzung durch Zugabe von 92 µl KARSTEDT-Katalysatorlösung (2% Pt in Toluol) gestartet. Die Reaktionsmischung hatte damit eine Polymerkonzentration von ca. 18.8 w% und ein Massenverhältnis von PPA zu PDMS von 23:77. Nach 16 h Reaktionszeit war die Reaktionsmischung tatsächlich zu einem stabilen, wenn auch trüben Gel erstarrt. Die Trocknung dieses Gels verlief rissfrei und ergab ein zylindrisches, elastisches Gel. Während in

diesem Reaktionsansatz die Entmischung also nicht komplett verhindert werden konnte, war es dennoch möglich die Reaktionsmischung höher zu konzentrieren und so ein stabiles Gel zu erhalten. Ein Gel mit makroskopisch erkennbarer Phasenseparation ist nicht wünschenswert, da inhomogene Gele höchstwahrscheinlich eher zu Rissen während der Quellung neigen und der Einfluss auf die Orientierungseigenschaften unklar ist.

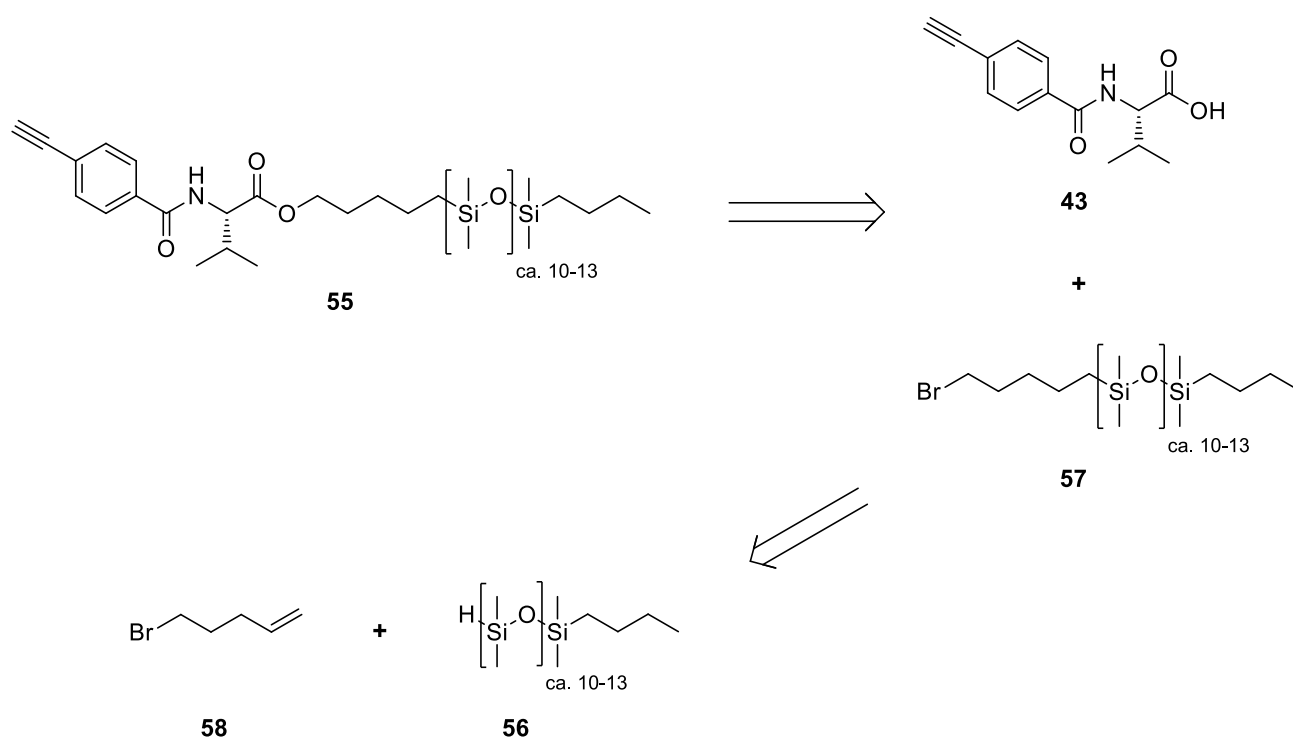
Um eine eventuelle, bessere Kompatibilität des Systems mit anderen, für PPAs bekannten Lösemittel zu testen, wurde dieser Vernetzungsversuch mit CHCl_3 statt THF wiederholt. Bei gleicher Konzentration blieb das Gemisch mit CHCl_3 noch inhomogen, daher wurde die Reaktionstemperatur auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Dies führte zu einer Klärung der Lösung und einer deutlich schnelleren Vernetzung, allerdings auch wieder unter teilweiser Entmischung. Damit bietet CHCl_3 keine sichtbaren Vorteile für das gewählte System zu sein.

Zum Vergleich der Reaktion bei einer erhöhten Temperatur, wurde der Vernetzungsansatz mit THF ebenfalls wiederholt und die Mischung auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Hier trat allerdings der umgekehrte Effekt ein: die bei RT klare Polymerlösung entmischte sich bei $50\text{ }^\circ\text{C}$. Wird die Vernetzung stattdessen bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, wird ein stabiler und klarer Stick erhalten. Dies deutet darauf hin, dass sich die hier gewählte Reaktionsmischung, bei Verwendung von CHCl_3 als Lösemittel, bei RT unterhalb einer *upper critical solution temperature* (UCST) befindet, die beim Erhitzen auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ überschritten wird. Bei Verwendung von THF hingegen befindet sich das System bei RT unterhalb einer *lower critical solution temperatur* (LCST) und die Komponenten entmischen sich beim Erhitzen.

Um zu testen inwiefern eine Verschiebung des PPA/PDMS-Verhältnisses die Vernetzung beeinflusst, wurde ein weiterer Vernetzungsversuch gestartet, bei dem mehr *poly-42-co-46* und weniger endgruppenfunktionalisiertes PDMS eingesetzt wurde, um das Verhältnis zu 40:60 zu verschieben. Die Konzentration von 18.8 w% wurde konstant gehalten. Tatsächlich trat bei diesem Reaktionsansatz keine Entmischung ein und die Lösung blieb klar, allerdings wurde dafür kein ausreichend hoher Vernetzungsgrad erreicht und es entstand lediglich ein hochviskoses, gerade so nicht mehr fließfähiges Gel, das keinerlei geometrische Form behielt.

Diese Vernetzungsansätze zeigen, dass das grundlegende Prinzip der Lösungsvermittlung durch Einführen von Siloxan-Gruppen am Lösungsvermittler erfolgreich ist. Um einen ausreichend starken Effekt zu erzielen, der die Herstellung von stabilen, homogenen Gelen über einen breiten Parameterbereich erlaubt, ist allerdings die Synthese noch stärker modifizierter PA-Monomere vonnöten.

Da bei den beiden bisher hergestellten Monomeren nur eine der beiden Syntheserouten zu einer polymerisationsfähigen Substanz geführt hatte, wurde, aufbauend auf der Synthese von **46**, ein weiteres Monomer geplant. Um einen stärkeren, lösungsvermittelnden Effekt zu erzielen, sollte dabei die Länge der Siloxan-Kette im Lösungsvermittler erhöht werden. Das Monomer **55** kann, ausgehend von MCR-C11 (Hydrid-terminiertes PDMS; $M_w=900-1100$) **56** mit einer zur Synthese von **46** analogen Route hergestellt werden. Schema 25 zeigt das entsprechende Retrosyntheschema.



Schema 25: Retrosyntheschema des Siloxan-tragenden Monomers **55**.

MCR-C11 **56** wurde von *Gelest Inc.* erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. 5-Brom-1-Penten **58** war bereits in der Arbeitsgruppe vorhanden und wurde freundlicherweise von M. Sc. Christian Stadtmüller zur Verfügung gestellt. Seine Synthese erfolgte vorher analog zu

Das so erhaltene Monomer **55** wurde mehrfach in Polymerisationen eingesetzt. Allerdings verliefen diese alle erfolglos und lediglich der Großteil des Monomers konnte reisoliert werden. Wie auch bei **47** liegt der Verdacht nahe, dass eine unzureichende Reinheit des Monomers die Ursache für die Desaktivierung des Katalysators ist, da eine prinzipielle Inkompatibilität der Reaktion mit PDMS bereits ausgeschlossen werden konnte.

An diesem Punkt der Untersuchung dieses Ansatzes zur Herstellung von Copolymergelen muss die Frage diskutiert werden, wie erfolgversprechend der Ansatz im Kern eigentlich ist. Obwohl die initialen Versuche zur Herstellung von Copolymergelen fehlschlagen, konnte gezeigt werden, dass durch die Modifikation des L-ValDecyl-Monomers mit Siloxan-Gruppen und die Wahl einer geeigneten Zusammensetzung die Herstellung von homogenen Gelen prinzipiell möglich ist. Durch die mangelnde Kristallisationsfähigkeit der benötigten Monomere und ihr diffuses Laufverhalten in der Säulenchromatographie war die Herstellung weiterer, stärker lösungsvermittelter Polymere bisher allerdings nicht möglich.

Während dies ein Problem sein mag, welches mit ausreichendem Syntheseaufwand sicherlich lösbar ist, kann ein solches Unterfangen an diesem Punkt nicht mehr als lohnenswert bezeichnet werden. Die Motivation, diesen Weg der Gel-Synthese überhaupt einzuschlagen, war das Ziel den Vernetzungsgrad vom PPA/PDMS-Verhältnis zu lösen und so größeren Spielraum in der Wahl der Gelparameter zu erhalten. Bisher ist aber das Gegenteil der Fall und der Parameterspielraum, in dem überhaupt gearbeitet werden kann, ist verschwindend klein.

Da bereits ein erprobter, wenig aufwändiger Weg zur Synthese von PPA/PDMS-Copolymergelen existiert und der hier untersuchte Weg perspektivisch wohl höchstens zu vergleichbaren Gelen bei höherem Syntheseaufwand führt, wurde er nicht weiterverfolgt.

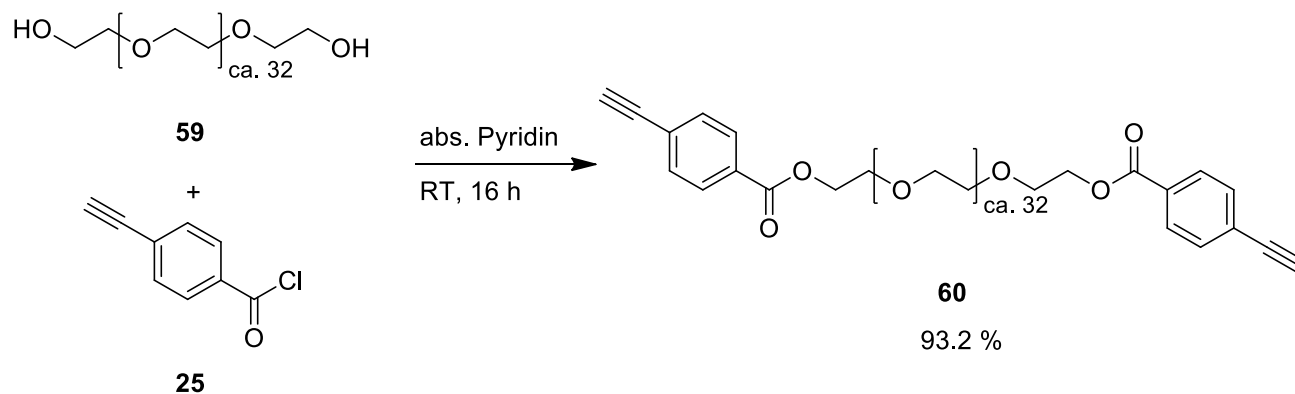
4.4 DMSO-kompatible PPA-Copolymergele

Wie in der Zielsetzung bereits erläutert wurde, ist DMSO als NMR-Lösemittel von besonderem Interesse. Es ist in der Lage polare Analyten über einen sehr breiten Polaritätsbereich zu lösen und ist daher insbesondere bei der Untersuchung von Naturstoffen von Interesse, die häufig zu polar für die „klassischen“ unpolaren NMR-Lösemittel wie CDCl_3 sind.

Um das erfolgreiche Konzept der PPA/PDMS-Copolymergele für DMSO als Lösemittel zu adaptieren, müssen beide Komponenten des Systems modifiziert werden. Das achirale, nicht funktionale PDMS muss gegen ein geeignetes, PA-funktionalisiertes, DMSO-lösliches Polymer ausgetauscht werden. Der funktionale PPA-Anteil muss durch die Wahl geeigneter AS-Seitenketten und Lösungsvermittler in DMSO löslich gemacht werden. Die hier bisher verwendeten PPAs, mit Decanol als Lösungsvermittler, sind unabhängig von ihrer AS-Seitenkette nicht in DMSO löslich. Zuletzt muss die Herstellung der Sticks so angepasst werden, dass die Polymerisation vollständig verläuft und homogene Sticks erhalten werden.

Zunächst wurde die Synthese eines geeigneten Vernetzers priorisiert. Dafür wurden zwei Polymerklassen ausgewählt, welche kommerziell in verschiedenen Kettenlängen erhältlich und durch die Reaktion mit *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** funktionalisierbar sind. Die Wahl fiel auf Polyethylenglykol (PEG) und Polyvinylalkohol (PVA). Beide Polymere sind in DMSO löslich und tragen OH-Gruppen, entweder an den Enden der Kette wie PEG, oder entlang der Kette wie PVA. Somit sollte eine Veresterung mit dem Säurechlorid möglich sein. Die Dichte der OH-Gruppen entlang der Kette ist bei PVA dabei vom Hydrolysegrad abhängig, da dieses Polymer durch polymeranaloge Verseifung von Polyvinylacetat erhalten wird. Der Hydrolysegrad ist ebenfalls entscheidend für die Polarität und damit die Löslichkeit des Polymers: Polyvinylalkohole mit einem zu hohen Hydrolysegrad sind unlöslich in DMSO.

Die erste Funktionalisierung von PEG wurde an einem Polymer mit einem M_w von 1500 g/mol durchgeführt. Die Veresterung wurde dabei mittels EINHORN-Acylierung, mit dem Säurechlorid **25** in abs. Pyridin erreicht. Bei dieser Reaktion wird die Carbonylgruppe, durch Bildung eines Pyridinium-Intermediats, noch stärker aktiviert als sie es durch das Säurechlorid ohnehin schon ist.^[171] Da eine Abtrennung des Edukts nach der Reaktion nicht sicher gewährleistet werden kann, ist ein hoher Umsatz essentiell.



Schema 28: Synthese des PEG1500-Vernetzers **60**.

Die in Schema 28 gezeigte Reaktion, mit diesem recht kurzen PEG, verlief auch bei Raumtemperatur zügig und vollständig. Das überschüssige Säurechlorid wurde, zur leichteren Abtrennung, nach dem Ende der Reaktion mit Methanol zum Ester umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung, thermischer Fällung aus MTBE:EE 3:2 und Trocknung im Vakuum konnte der fertige Vernetzer als beiges Pulver erhalten werden. Im ¹H-NMR-Spektrum waren dabei die Signale der neu gebildeten Endgruppen, inklusive der letzten PEG-Wiederholungseinheit, klar zu erkennen.

Nach dieser erfolgreichen Synthese eines kurzkettenigen Vernetzers sollten auch längere PEGs funktionalisiert werden, um später die Variation des Vernetzungsgrads und des PPA/PEG-Verhältnisses zu ermöglichen. Daher wurden PEGs mit M_w von 4000 g/mol **61**, 8000 g/mol **62** und 20000 g/mol **63** unter identischen Bedingungen zur Reaktion eingesetzt. Bei der Analyse der NMR-Spektren der aufgearbeiteten Produkte fiel allerdings schnell auf, dass die Endgruppensignale deutlich zu klein waren und daher wohl kein vollständiger Umsatz erreicht wurde. Die Ursache hierfür konnte schnell als ein kinetisches Problem identifiziert werden. Bei den Reaktionen wurden jeweils 1.5 Äquivalente Säurechlorid bezogen auf die Endgruppen

eingesetzt. Bei steigender Kettenlänge der Polymere bedeutet dies, bei gleicher Masse aller Komponenten, stetig fallende Konzentrationen beider Reaktionspartner: der des Säurechlorids und der der OH-Endgruppen. Um zumindest die Konzentration des Säurechlorids zu erhöhen wurden die eingesetzten Äquivalente für PEG4000 **61** auf 6, für PEG8000 **62** auf 12 und für PEG20000 **63** auf 30 erhöht, womit die Konzentration zwischen diesen drei Ansätzen konstant gehalten wird. Außerdem wurde die Reaktionstemperatur nach einer anfänglichen Phase bei RT auf 50 °C erhöht um die Reaktion weiter zu beschleunigen. Durch Probenentnahme und ^1H -NMR-Analyse dieser Proben wurde der Reaktionsfortschritt aller drei Ansätze kontrolliert.

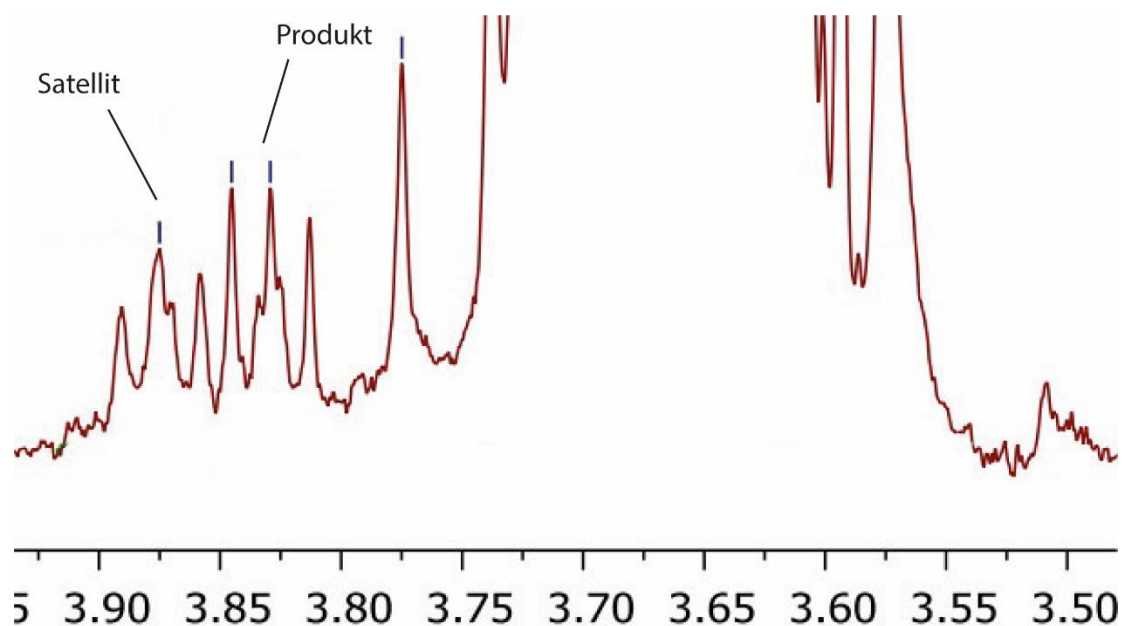


Abbildung 106: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum einer Reaktionsprobe des PEG4000-Vernetzer-Ansatzes.

Abbildung 107 zeigt einen Ausschnitt eines solchen NMR-Spektrums. Durch den Intensitätsvergleich der Signale bei 3.83 (Endgruppe Produkt) ppm und 3.88 ppm (^{13}C -Satellit) war leicht erkennbar, wann das Verhältnis der Integrale konstant und damit die Reaktion abgeschlossen sein musste. Für PEG20000 **63** wurde das besser erkennbare Signal bei 4.45 ppm verwendet.

Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen war eine Reaktionszeit von 20 h ausreichend um alle PEGs vollständig zu funktionalisieren. Aufgrund der geringeren Löslichkeit der längeren Ketten musste das Lösemittelgemisch für die Fällung zwar angepasst werden, aber alle Vernetzer konnten schließlich in exzellenter Reinheit erhalten werden. Abbildung 108 zeigt alle beobachteten Signale des PEG4000-Vernetzers (**P4K-V 64**). Die Intensität des Rückgrat-Signals

lässt rein rechnerisch auf eine ca. 10% höhere Kettenlänge schließen als erwartet. Während ein unvollständiger Umsatz bei der Synthese der Grund hierfür sein könnte, sind eine chargenabhängig leicht höhere M_w des Edukts, der Verlust kürzerer Ketten bei der Aufarbeitung und die inhärente Ungenauigkeit bei der Bestimmung relativer Integrale dieser Größen wahrscheinlichere Ursachen.

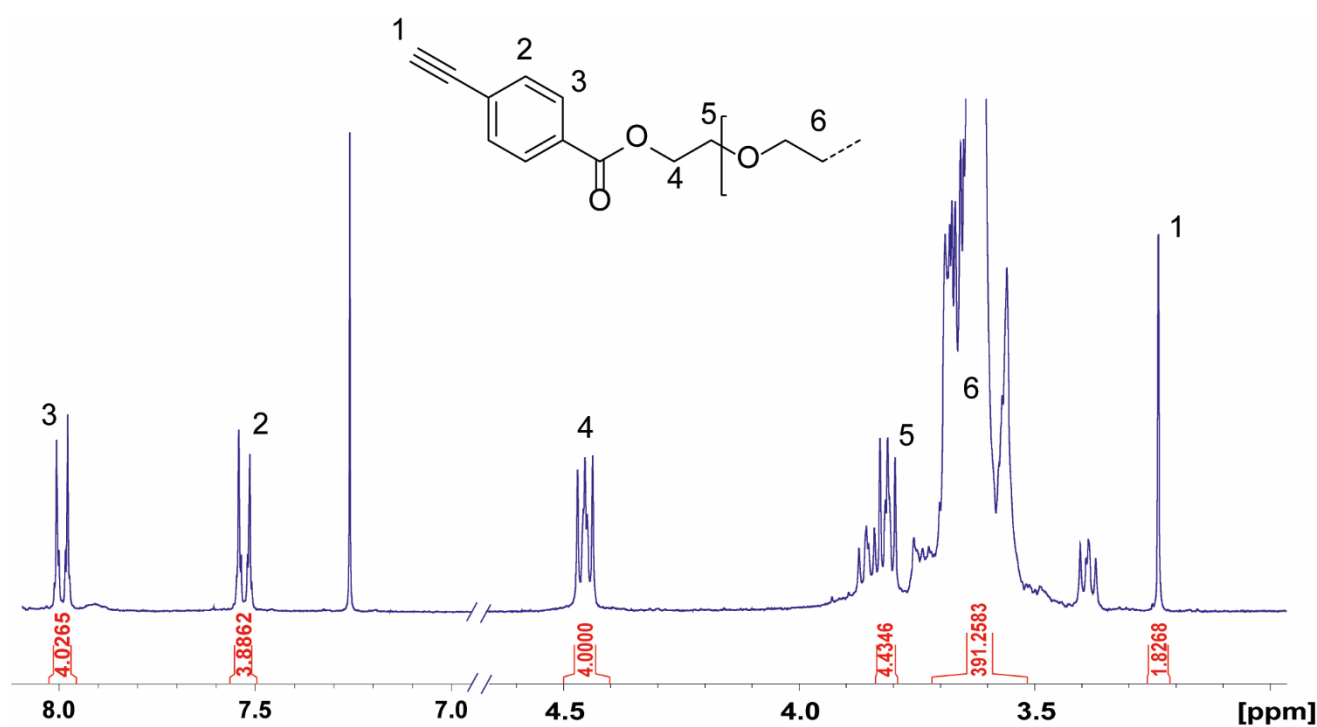
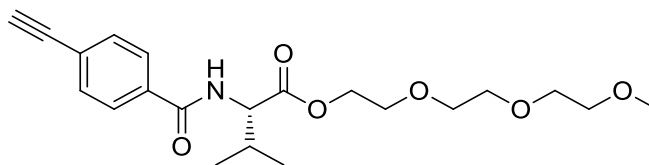


Abbildung 107: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des PEG4000-Vernetzers **64**, mit allen beobachteten Signalen. Die nicht nummerierten Signale sind ^{13}C -Satellitensignale bzw. das Lösemittelsignal.

Die Funktionalisierung von PVA mit der gleichen Methode war nicht möglich. Das hier verwendete PVA, mit einem M_w von 18 000 g/mol und einem Hydrolysegrad von 87-89 % war in Pyridin lediglich quellbar, aber nicht löslich. Es war allerdings möglich das Polymer in DMF vollständig zu lösen, und es wurde eine Funktionalisierung mit 0.05 Äq Säurechlorid bezogen auf die Monomereinheiten und 0.12 Äq abs. Pyridin in DMF gestartet. Allerdings war nach >48 h Reaktionszeit bei RT noch reaktives Säurechlorid in der Reaktionsmischung vorhanden, und das ^1H -NMR-Spektrum des Polymers zeigte nach der Aufarbeitung keine nennenswerten Signale im Aromatenbereich.

In weiteren Syntheseansätzen wurde die Menge an Säurechlorid und Pyridin, sowie die Reaktionstemperatur schrittweise erhöht, aber auch bei 0.2 Äq Säurechlorid bei 60 °C wurde

kein nennenswerter Umsatz beobachtet. Die Nukleophilie der OH-Gruppen entlang der PVA-Ketten scheint, gegenüber der niedermolekularen Alkohole oder auch PEG, stark reduziert zu sein. Ein Grund dafür könnte die Knäuelform des gelösten Moleküls sein. Bei geringer Solvatisierung liegen Polymere, auch in Lösung, als relativ dichte Knäuele vor. Im Falle von PVA, das auch noch einen gewissen Anteil seiner Acetat-Gruppen trägt, könnten sich diese unpolaren Wiederholungseinheiten an den Rändern des Knäuels sammeln und so die Menge an zugänglichen OH-Gruppen stark reduzieren. Eine Änderung des Lösemittels zur besseren Solvatisierung ist kaum möglich, da alle gängigen polaren Laborlösemittel entweder protisch, oder aus anderen Gründen nicht mit einer SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion kombinierbar sind. Aufgrund der mangelnden Funktionalisierbarkeit auf diesem Wege wurde PVA als Vernetzer zunächst verworfen.

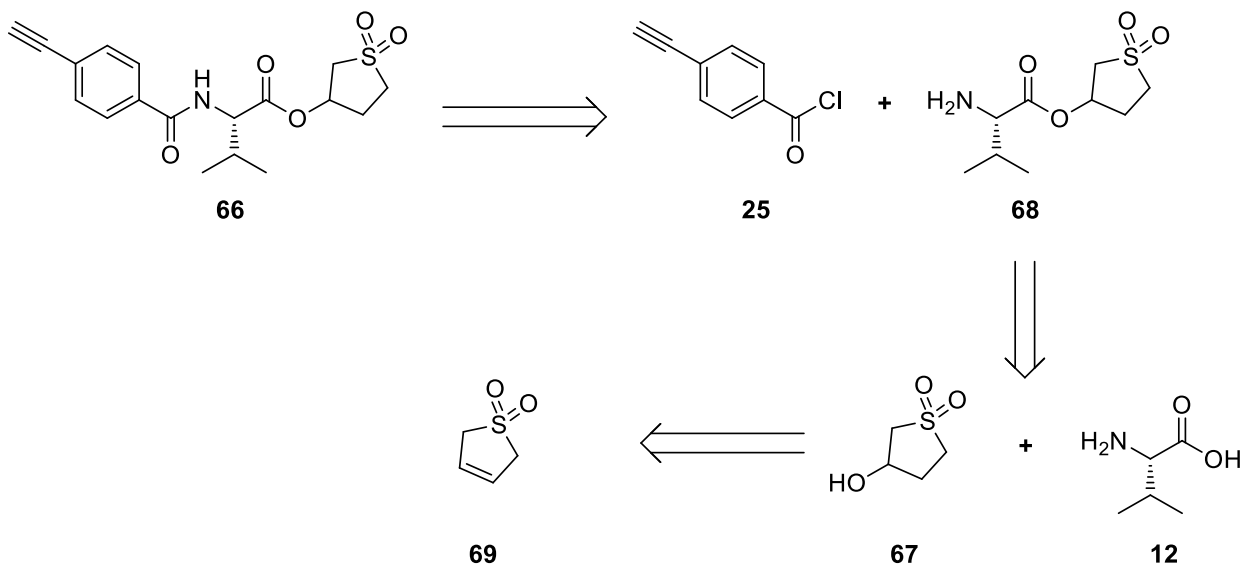


65

Abbildung 108: Struktur des Triethylglykol-tragenden Valin-Monomers **65**.

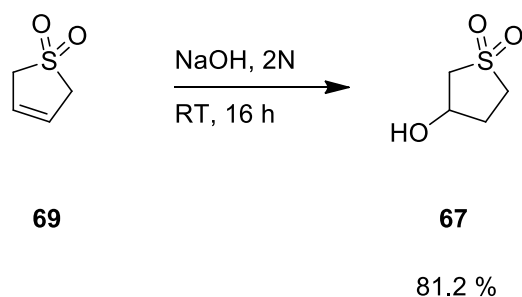
Als erster Entwurf für ein polar lösungsvermittelt PA-Monomer wurde die obenstehende Struktur **65** ausgewählt. Der Triethylglykol-monomethylether **66** konnte dabei wie Decanol in der analogen Synthese von L-ValDecyl **5** eingesetzt werden. Der so entstehende Ester wurde, statt mit einem NHS-Aktivester, in einer SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion mit dem entsprechenden Säurechlorid **25** eingesetzt. Allerdings schlug die Isolierung dieses Monomers in Reinform fehl, da ähnlich wie bei den Siloxan-tragenden Monomeren ein diffuses Laufverhalten in der Chromatographie auftrat und das Monomer nicht zur Kristallisation neigt. Das verunreinigte Öl, welches aus der Chromatographie erhalten wurde, war nicht für eine Polymerisation geeignet.

Aufgrund der gesammelten Erfahrung mit kristallisationsträgen Monomeren wurde für den nächsten Monomerentwurf die Struktur **66** ausgewählt. Das hier als Lösungsvermittler zum Einsatz kommende Sulfolan-Derivat **67** ist nicht nur sehr polar, Sulfone sind mit ihrem großen Dipolmoment häufig gut kristallisierbar und sollten kompatibel mit der Polymerisationsmethode sein. Schema **29** zeigt die geplante Retrosynthese des Monomers.



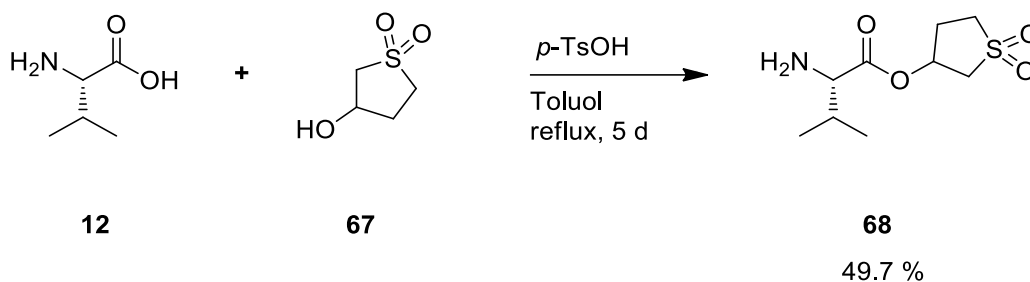
Schema 29: Retrosynthese des Monomers **66**.

Das Monomer **66** kann durch Amidierung aus dem Säurechlorid **25** und dem Valin-ester **68** erhalten werden. Dieser Ester wiederum kann auf Valin **12** und 3-Hydroxysulfolan **67** zurückgeführt werden. Der an der 3-Position chirale Alkohol **67** kann stereounspezifisch durch Hydrolyse von 3-Sulfolen **69** erhalten werden.



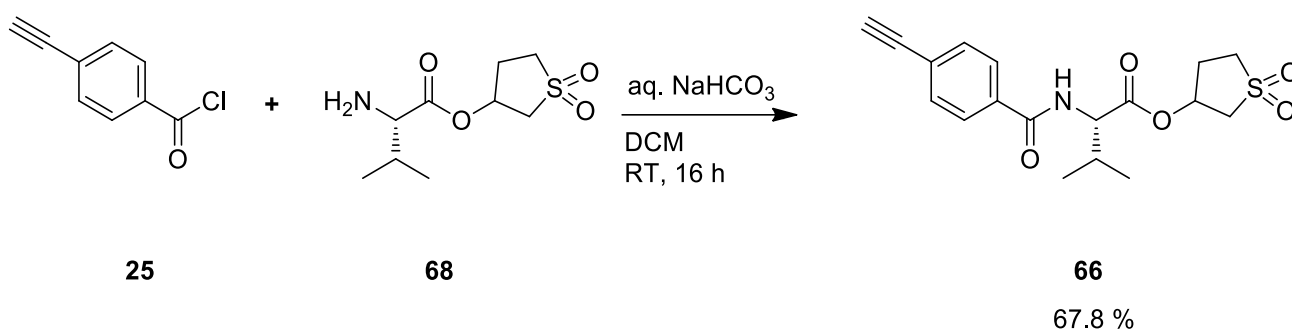
Schema 30: Synthese von 3-Hydroxysulfolan **67** durch Hydrolyse von 3-Sulfolen **69**.

Zuerst wurde die Hydrolyse von 3-Sulfolen **69**, angelehnt an eine Literaturvorschrift,^[172] unter alkalisch-wässrigen Bedingungen durchgeführt. Nach der Neutralisation der Lösung, dem Entfernen des Wassers und einer chromatographischen Aufarbeitung konnte das racemische Produkt in 94 % Reinheit und 81.2 % Ausbeute als weißer, kristalliner Feststoff erhalten werden. Die Verunreinigungen bestanden dabei aus einer geringen Menge Edukt und dem thermodynamisch stabileren Isomer 2-Sulfolen, dass sich unter alkalischen Bedingungen durch die C-H-Acidität an der 2-Position bilden kann.



Schema 31: Synthese von **68** durch eine FISCHER-Veresterung von Valin **12** und **67**.

Der so erhaltene Alkohol wurde in einer FISCHER-Veresterung mit Valin in Toluol eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen wurde die Reaktion trotz des unvollständigen Umsatzes abgebrochen. Als Ursache für den unvollständigen Verbrauch von **12** konnte hier die säurekatalysierte Eliminierung des Alkohols zum 2-Sulfolen ausgemacht werden, die einen Teil des Edukts verbrauchte. Nach einer wässrigen Aufarbeitung und chromatographischer Reinigung konnte das Produkt in exzellenter Reinheit und guter Ausbeute erhalten werden.



Schema 32: Synthese des Monomers **66** durch Amidierung von **68** mit *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25**.

Im letzten Schritt der Monomersynthese wurde der Ester **68** in einer SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion amidiert. Das nach wässriger Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt und anschließend zur vollständigen Reinigung umkristallisiert. Das nun elementaranalysenreine Produkt-Diastereomerenmisch lag als farbloser kristalliner Feststoff vor.

Nachdem nun sowohl ein polares Monomer als auch ein polarer Vernetzer vorlagen, musste die Stick-Synthese selbst angepasst werden. Dafür musste ein Lösemittel gefunden werden, in welchem der Katalysator aktiv ist und sowohl die Edukte als auch das Polymer selbst löslich sind. Zunächst wurde daher ein Polymerisationsansatz von L-ValDecyl **5** in DMSO getestet, um die Katalysatoraktivität in diesem Lösemittel zu untersuchen. Tatsächlich konnte die Bildung von *poly*-LValDecyl leicht verfolgt werden, da das Polymer in DMSO unlöslich ist und ab dem Erreichen einer gewissen Kettenlänge ausfiel.

Die Polymerisation des neuen L-ValSulfon-Monomers **66** in DMSO schlug hingegen fehl und es konnte lediglich das Edukt wieder reisoliert werden. Eine generelle Inkompatibilität mit dem Katalysatorsystem konnte hier aber ebenfalls ausgeschlossen werden, da durch Polymerisationen in THF, CHCl₃ und DCM erfolgreich *poly*-**66** hergestellt werden konnte. Allerdings fiel, bei diesen Kombinationen von Polymer und Lösemittel, ebenfalls bereits das kurzkettige Polymer aus, sodass diese Systeme für die Herstellung von Gelen als nicht geeignet befunden wurden. Schließlich konnte aber in DMF erfolgreich *poly*-**66** mit einem M:I-Verhältnis von 500:1 hergestellt werden. Nach zweimaliger Fällung in MeOH:H₂O 9:1 und anschließender Trocknung konnte das Polymer als orangefarbener, leicht elastischer Festkörper in 97.2 % Ausbeute erhalten werden. Eine Lyophilisierung war nicht möglich, da das erhaltene Polymer ausschließlich in DMSO und DMF löslich war. Dies machte zudem eine GPC-Analyse mit den am Institut vorhandenen Säulen unmöglich.

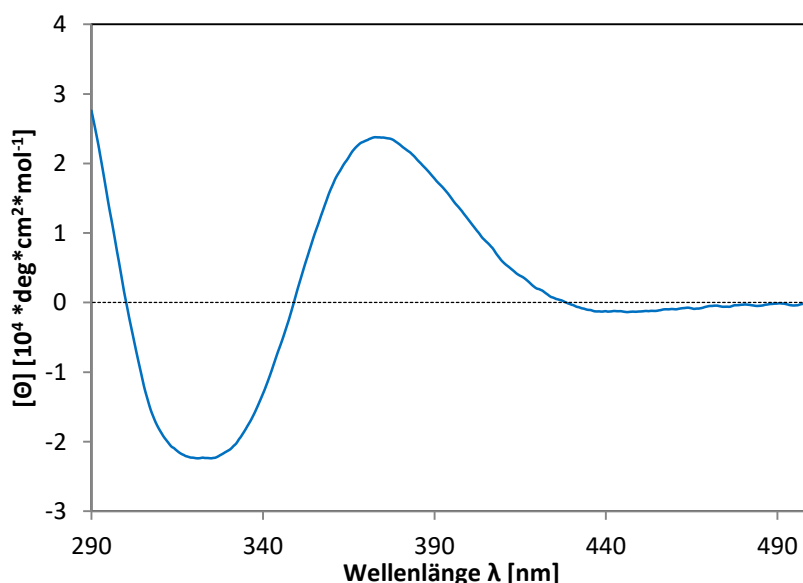


Abbildung 109: CD-Spektrum von *poly*-**66** bei 20°C in DMSO.

Abbildung 110 zeigt das CD-Spektrum von *poly-66* in DMSO. Auch bei diesem Polymer ist ein ausgeprägter COTTON-Effekt mit gleichem Vorzeichen wie bei *poly-L-ValDecyl* in CHCl_3 zu beobachten, wenngleich auch nur ungefähr halb so stark ausgeprägt. Damit lag definitiv ein stereoreguläres, helikales Polymer vor. Der geringere Cotton-Effekt ist höchstwahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die Persistenzlänge der hier verwendeten PPAs intensiv von ihrer Fähigkeit abhängt intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen. DMSO, als sehr guter H-Brücken-Akzeptor, behindert dies und trägt so wahrscheinlich zur Verminderung der Persistenzlänge bei.

Nachdem bestätigt war, dass in DMF eine Polymerisation von **66** möglich ist und stereoreguläres, helikales Polymer mit vollständigem Umsatz erhalten werden kann, wurden erste Gelsynthesen durchgeführt. Diese erfolgten analog zur Synthese der PDMS-Sticks: der jeweilige Makroquervernetzer und das Monomer **66** wurden eingewogen, in absolutiertem, entgasten DMF gelöst und die Lösungen in die präparierten Reaktionsgefäße eingefüllt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe und Durchmischung der Katalysatorlösung in THF/ Et_2O gestartet, ihr Fortschritt konnte gut durch die allmähliche Rotfärbung der vergelenden Lösungen verfolgt werden.

Die Aufarbeitung der Gele musste, zum Entfernen des DMFs, angepasst werden. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionsgefäße, samt der sich darin befindlichen Gele, für 3 Tage unter THF gelagert. In diesem Zeitraum wurde genug DMF in den Gelen durch THF verdrängt, sodass eine anschließende Trocknung der Gele an der Luft ausreichte um ihren Durchmesser soweit zu verringern, dass sie aus den Glasröhrchen entfernt werden konnten. Die so erhaltenen Gele wurden zwei Mal über Nacht in DMSO (zum Entfernen der Oligomere) und anschließend drei Mal über Nacht in THF (zum Entfernen des DMSO) isotrop gequollen. Schließlich wurden die Gele wieder in hydrophobisierte Glasröhrchen gebracht um sie langsam an der Luft zu trocknen.

Es wurden zunächst Sticks auf Basis von L-ValSulfon **66** und den drei Vernetzern **P1.5K-V**; **P4K-V** und **P8K-V** synthetisiert. Dabei wurden alle Sticks mit einem M:I-Verhältnis von 250:1 hergestellt, bei variierendem M:V-Verhältnis. Die Massenverhältnisse von Quervernetzer und Monomer wurden dabei im Bereich von 50:50 w:w bis 75:25 w:w variiert, womit sie in einem ähnlichen Massenverhältnis wie das PDMS:PPA-Verhältnis der „Standardzusammensetzung“ von 60:40 w:w liegen. Eine optische Untersuchung der erhaltenen Gele und die Beurteilung ihrer Elastizität ergab dabei deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Sticks. Alle

Gele wiesen eine orangerote bis dunkelrote Farbe auf. Während die **P4K-V**-basierten Sticks gummiartig elastisch und klar waren, waren die **P8K-V**-Sticks eher glasartig und trüb, wie in Abbildung 111 zu sehen ist. Die **P1.5K-V**-Sticks waren ebenfalls trüb, aber auch gummiartig. Zudem ergab eine Kontrolle der Massen der Sticks, dass die trüben Gele bei der Aufarbeitung zwischen 25% und 40% ihrer Masse verloren hatten, während der Massenverlust der klaren Sticks $\leq 4\%$ betrug.



Abbildung 110: Zwei L-ValSulfon-basierte Gele. *Links:* klarer Stick mit **P4K-V**; *Rechts:* trüber Stick mit **P8K-V**.

Die Trübung in Kombination mit dem Massenverlust lässt auf eine Entmischung der Reaktionslösung während der Vergelung schließen. Der dadurch unvernetzt zurückbleibende Teil der Polymere wird anschließend bei der Aufarbeitung ausgewaschen. Die so entstehenden Phasengrenzen sorgen für die Trübung des Gels. Wie im Abschnitt 4.3 bereits erläutert wurde, wirkt sich ein höherer Polymerisationsgrad negativ auf die Mischbarkeit von Polymeren aus. Somit ist leicht zu erklären warum der längere PEG8000-basierte Vernetzer und das sich bildende PPA sich zu einem Zeitpunkt entmischen, zu dem sich der kürzere PEG4000-basierte Vernetzer noch homogen mit dem PPA mischt. Die Frage, warum das kürzere **P1.5K-V** sich ebenfalls während der Polymerisation entmischt ist weniger leicht zu beantworten. Da die FLORY-HUGGINS-Theorie (siehe Gleichung 30) klar zeigt, dass bei gleichem Wechselwirkungsparameter χ die Mischbarkeit hier eigentlich erhöht sein müsste,^[166-169] kann dieses Verhalten nur durch eine Änderung dieses Wechselwirkungsparameters erklärt werden: also durch einen enthalpischen Effekt. Eine plausible Erklärung wäre, dass das Verhalten des

recht kurzen **P1.5K-V** deutlich stärker durch seine unpolaren Endgruppen beeinflusst wird als das der längerkettigen Vernetzer. Dies könnte die Entmischung von dem recht polaren *poly-66* bedingen.

Nach der Identifikation von **P4K-V** und L-ValSulfon als geeignete Komponenten für DMSO-kompatible Gele wurden mehrere Sticks zweier verschiedener Zusammensetzung hergestellt. Diese sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 12: Verwendete Zusammensetzungen der **P4K-V/L-ValSulfon**-Sticks. Es wird zwischen den festeren, höher vernetzten Sticks (43w% PPA) und weicheren, niedrigvernetzten Sticks (33w% PPA) unterschieden.

Typ	x (V)	w% (Monomere)	M:I	w% (PPA)
HV	0.10	27.5	250	43
NV	0.15	27.5	250	33

Um zunächst das Quellverhalten der Gele zu untersuchen, wurden Sticks beider Zusammensetzungen ohne Analyt in DMSO-*d*₆ zum Quellen angesetzt. Während auch hier, wie schon bei den PPA/PDMS-Sticks, die weicheren Sticks mit geringerem PPA-Anteil schneller zu quellen schienen als die Sticks mit höherem PPA-Anteil war der Prozess bei beiden Typen auffällig langsam. Nach >30 Tagen Quellzeit war bei keiner der beiden Typen ein homogener Quellzustand erreicht. Dieser Effekt wird dabei höchstwahrscheinlich zu großen Teilen dadurch verursacht, dass DMSO eine bedeutend höhere Viskosität als z.B. CHCl₃ besitzt und somit auch in ähnlich weitmaschige Gele langsamer eindiffundiert. Trotzdem könnte auch eine geringere Affinität zwischen Polymer und Lösemittel dazu beitragen.

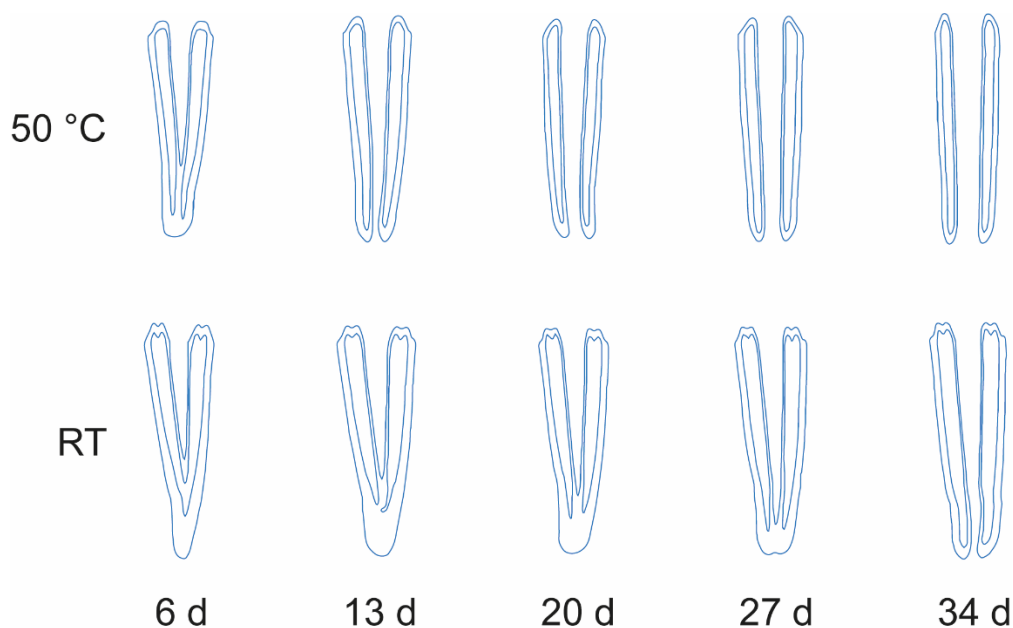


Abbildung 111: ^2H -Image-Spektren zweier identischer PPA/PEG-Sticks mit 43w% PPA nach der Quellung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Um diesem Problem zu begegnen wurde ein weiterer Stick mit 43 w% PPA zum Quellen angesetzt. Diese Probe wurde jedoch statt bei RT bei 50 °C gelagert. Die Änderung der Quadrupolaufspaltung wurde in den gleichen Abständen wie zuvor verfolgt. Abbildung 112 zeigt die in einwöchigen Intervallen aufgenommenen ^2H -Image-Spektren der beiden Sticks. Wie dort im direkten Vergleich zu sehen ist, quollen die beiden Sticks unterschiedlich schnell. Während nach 34 d Quellzeit bei 50 °C schließlich der homogene Zustand eingetreten war zeigte der bei RT gelagerte Stick noch eine inhomogene Quadrupolaufspaltung. Bei ausreichender Wartezeit > 55 d erreichten auch die bei RT gelagerten Sticks den homogenen Zustand. Um die ohnehin schon lange Quellzeit möglichst kurz zu halten wurde die Quellung aller weiteren Gele bei 50 °C durchgeführt.

Ein weiterer Unterschied zu den PPA/PDMS-Gelen ist die Färbung der gequollenen Sticks. Während die PDMS-Sticks mit fortschreitender Quellung eine immer hellere Farbe zeigten und im Falle von A21-V von orange nach gelb wechselten, änderte sich die Färbung der PEG-basierten Sticks in DMSO kaum. Die rötlichen Sticks zeigten auch im homogen gequollenen Zustand noch eine rötliche Färbung. Zudem war die Längenänderung dieser Sticks deutlich geringer und betrug üblicherweise $\leq +25\%$. Wie in Abschnitt 4.1.3 bereits erläutert wurde, könnte diese Färbung ein Indiz für mechanisch belastete oder nicht ausreichend solvatisierte

PPA-Ketten sein, da sie von der Ganghöhe der Polymerhelix abhängt. Eine geringere Ganghöhe wiederum könnte den Zugang eines Analyten zu, für die Interaktion wichtigen, funktionellen Gruppen einschränken.

Zwei L-ValSulfon/P4K-V-Sticks mit 43 w% PPA wurden mit den Enantiomeren von IPC in DMSO beladen und zum Quellen angesetzt. Diese erreichten nach 31 d Quellzeit bei 50 °C einen homogenen Quellzustand, mit einer Quadrupolaufspaltung von 41 Hz. Es wurden CLIP-HSQC-Spektren beider Gele aufgenommen um die RDCs zu extrahieren und die Spektrenqualität dieser ersten, anisotropen Proben in DMSO zu evaluieren. Abbildung 113 zeigt das CLIP-HSQC-Spektrum eines dieser Gele.

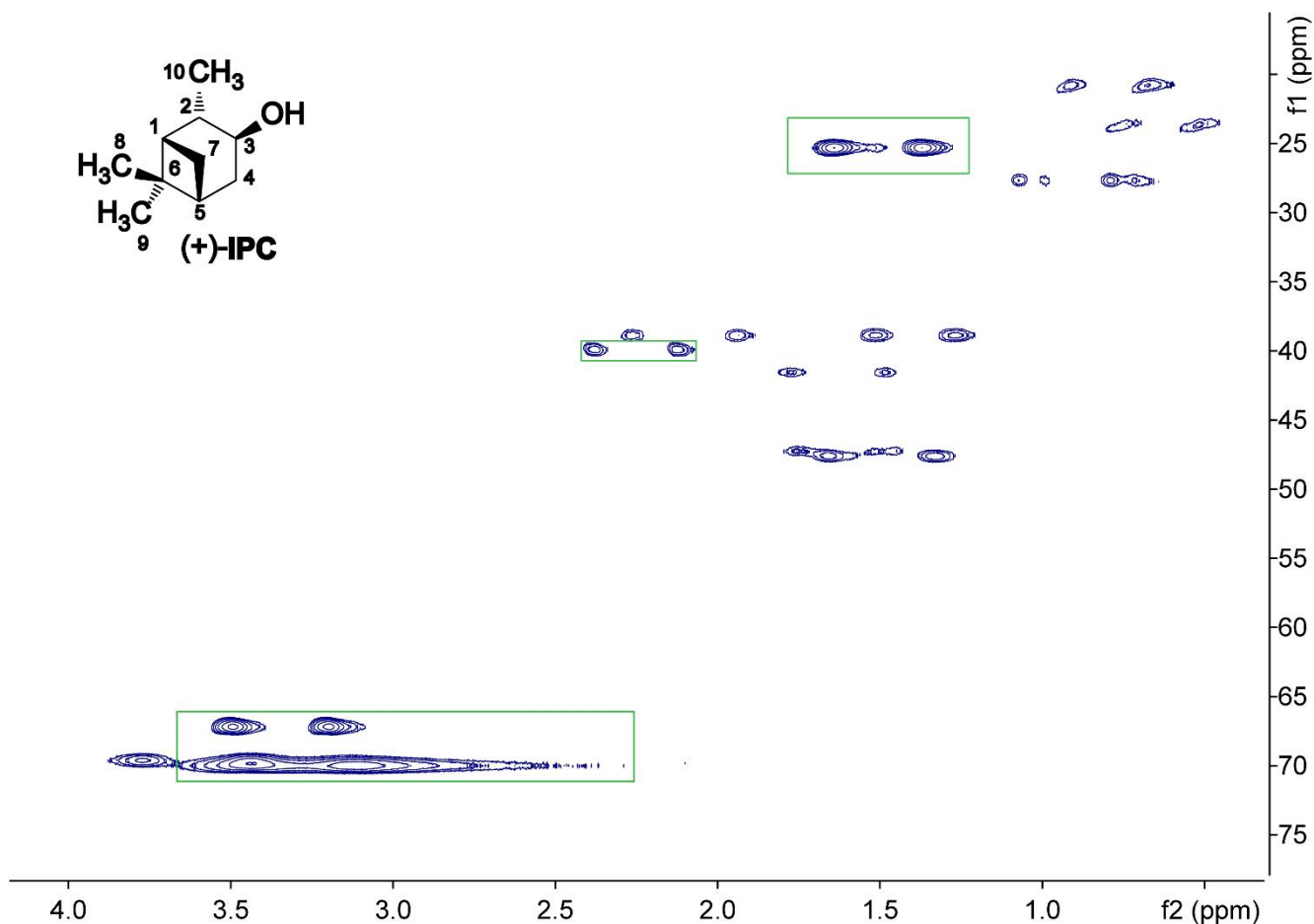


Abbildung 112: Ausschnitt aus dem CLIP-HSQC-Spektrum von (+)-IPC in Stick-223 (L-ValSulfon **66**; P4K-V; $x(V)=0.1$; $w%(M)=27.5\%$; $w%(PPA)=43\%$). Nicht zum Analyten gehörende Signale sind markiert.

Wie die obenstehende Abbildung erkennen lässt, liegt eine insgesamt passable Spektrenqualität vor. Neben den PEG-Rückgrat-Signalen bei ca. 3.3 ppm ^1H liegen noch zwei weitere Fremdsignale im Spektrum vor. Diese liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Fremdsignale,

die bereits in den ersten reinen PPA-Sticks beobachtet wurden und sind daher höchstwahrscheinlich L-ValSulfon-Oligomeren zuzuordnen, die bei der Aufarbeitung offenbar nicht entfernt werden konnten. Die Rückgrat-Signale überlagern das C3-H3-Signalpaar teilweise, eine Extraktion der RDCs war jedoch trotzdem möglich, wenngleich auch mit leicht reduzierter Genauigkeit. Abbildung 114 zeigt die RDCs beider Enantiomere von IPC, die aus den Spektren extrahiert werden konnten.

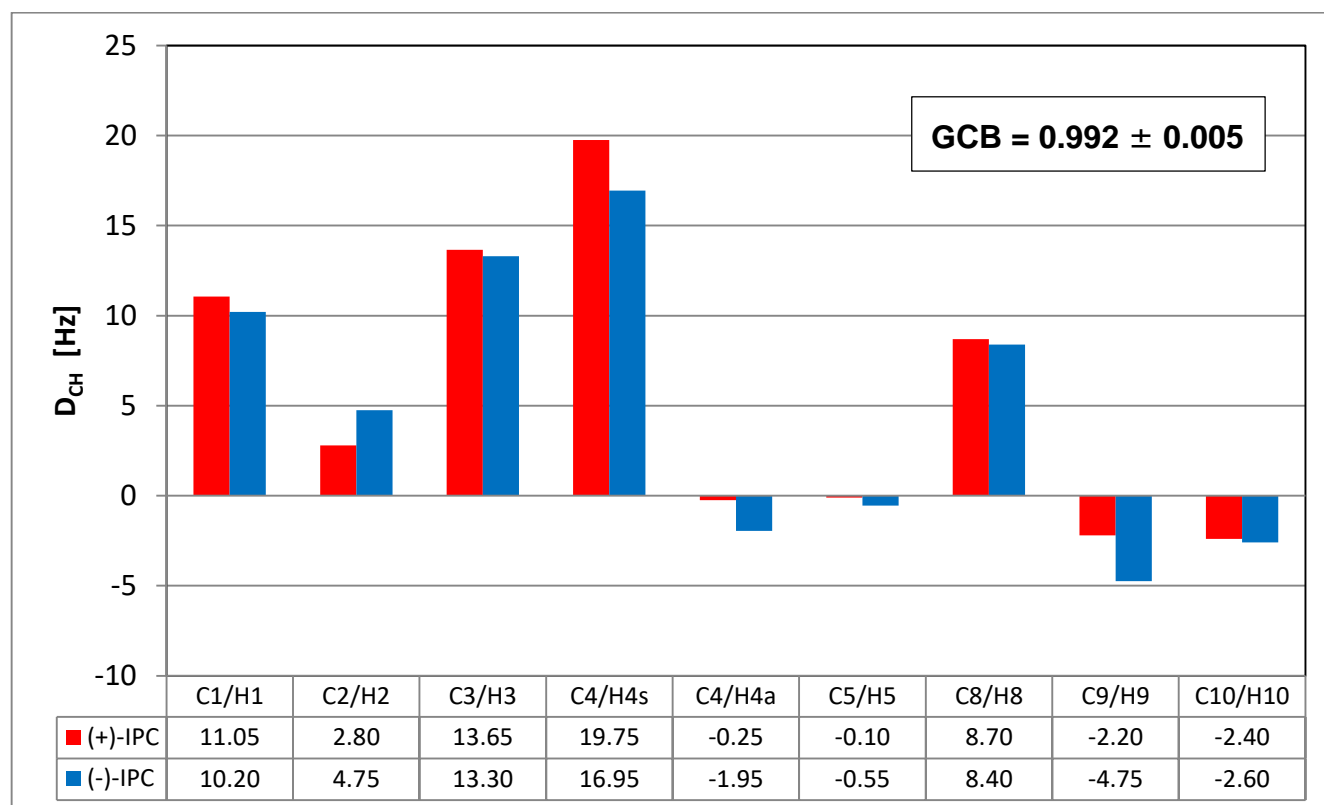


Abbildung 113: RDCs von (+)-IPC in Stick-223 und (-)-IPC in Stick-224 (L-ValSulfon **66**; **P4K-V**; $x(V)=0.1$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=43\%$) in DMSO- d_6 .

Die Größe der RDCs in diesen Gelen lag im Durchschnitt knapp über der der RDCs von IPC in den ValDecyl/PDMS-Gelen. Die Verbreiterung der Signale fiel allerdings deutlich höher aus. Das daraus resultierende, schlechtere Signal/Rauschen-Verhältnis führte dazu, dass die Kopplungen der beiden C7-H7-Paare nicht mit ausreichender Genauigkeit ausgelesen werden konnten. Da die Orientierungsstärke moderat ist, spricht diese intensive Verbreiterung für eine geringere translationale Freiheit des Analyten. Neben der höheren Viskosität von DMSO spielt dabei höchstwahrscheinlich auch ein geringerer Porendurchmesser eine Rolle. Dieser ist zu erwarten, da die beobachtete Längenänderung der PPA/PEG-Sticks beim Quellen geringer ist,

als die der PPA/PDMS-Sticks. Anhand der RDCs wurden durch SVD die Alignment-Tensoren der Analyten in beiden Sticks berechnet und deren GCB-Wert gebildet.

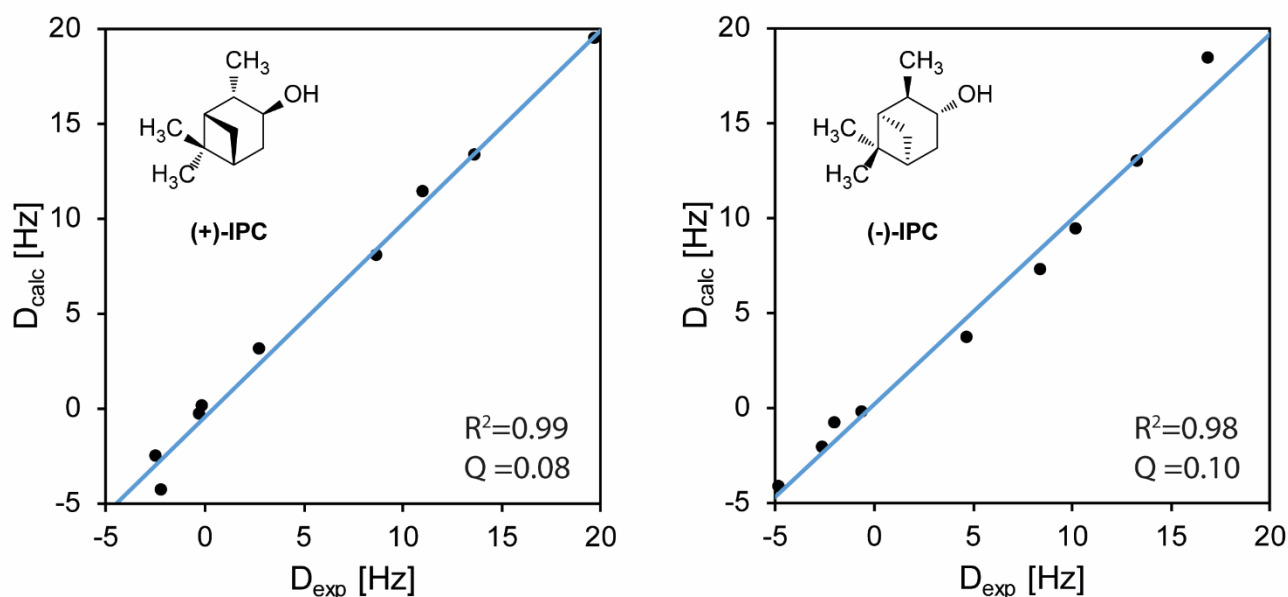


Abbildung 114: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von IPC im Stickpaar 223/224.

Wie in Abbildung 115 zu sehen ist, liegt eine ausreichend hohe Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten Daten vor um gesicherte Aussagen über die Alignment-Tensoren zuzulassen. Der GCB-Wert dieses Tensorpaares beträgt 0.992 ± 0.005 . Damit liegt hier zwar eine ausreichend starke Orientierung des Analyten vor, jedoch keine Enantiodifferenzierung.

Wie bei der Untersuchung der bisher verwendeten PDMS-Gele festgestellt wurde, sind sowohl die AS-Seitenkette des verwendeten Polymers, als auch das verwendete Lösemittel ausschlaggebend für die Fähigkeit eines Gels einen bestimmten Analyten zu differenzieren. Während bei den hier verwendeten Gelen weiterhin ein Valin-basiertes PPA eingesetzt wird, konnte IPC, der klassische Modellanalyt für diese Art von Polymer, nicht differenziert werden. Dies kann mit den bisherigen empirischen Erfahrungswerten auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden: entweder inhibiert DMSO die für die Differenzierung notwendigen Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, oder die mangelnde Ganghöhe der Helix bzw. ihre gestörte Stereoregularität verhindern die Differenzierung. Um die Art der notwendigen Interaktion weiter zu untersuchen, wurde neben dem H-Brücken-Donor IPC auch

die Orientierung des H-Brücken-Akzeptors Campher untersucht. Zwei L-ValSulfon/P4K-V Sticks mit geringerer Vernetzung (33w% PPA) wurden mit den Enantiomeren von Campher beladen und in DMSO bei 50 °C gequollen. Diese Zusammensetzung wurde ausgewählt, da sich ein geringerer Vernetzungsgrad bisher positiv auf die benötigte Quellzeit und die Enantiodifferenzierung ausgewirkt hatte. Nach 21 d Quellzeit hatten diese Gele einen homogenen Zustand erreicht. Die aus den Spektren dieser Gele extrahierten RDCs sind in Abbildung 116 dargestellt.

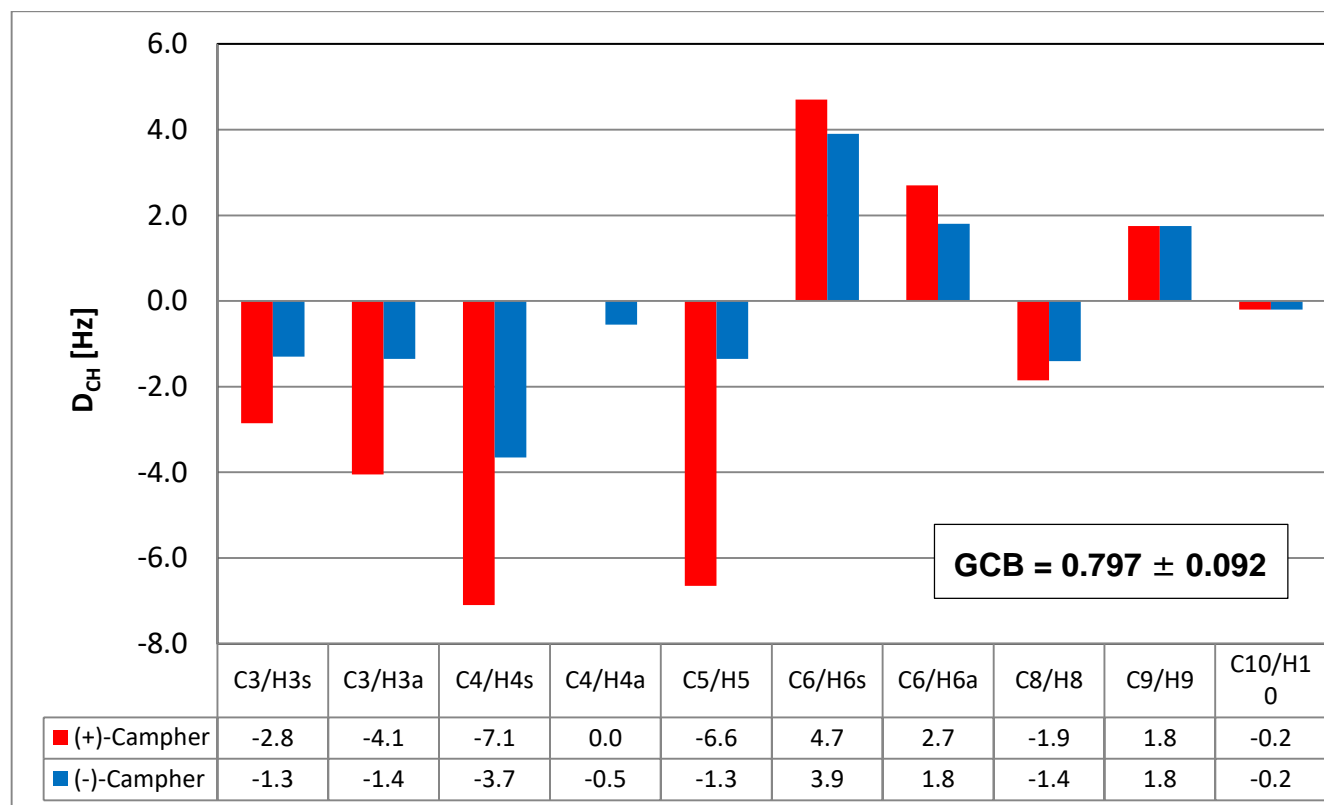


Abbildung 115: RDCs von (+)-Campher in Stick-226 und (-)-Campher in Stick-227 (L-ValSulfon **66**; P4K-V; $x(V)=0.15$; $w(M)=27.5\%$; $w(PPA)=33\%$) in DMSO- d_6 .

Die hier verwendeten, weicheren Gele mit 33w% PPA erreichten den homogenen Zustand deutlich schneller als die festeren Gele mit 43w% PPA, zeigten aber im homogenen Zustand auch lediglich eine Quadrupolaufspaltung von 24 Hz. Wegen dieser geringeren Anisotropie der Gele, und der schwächeren Interaktion von Campher mit den hier verwendeten PPAs, fielen die Werte der beobachteten RDCs recht klein aus. Die Signalqualität der Spektren war höher als die der vorher gezeigten Spektren von IPC und alle Signale konnten zuverlässig ausgewertet werden.

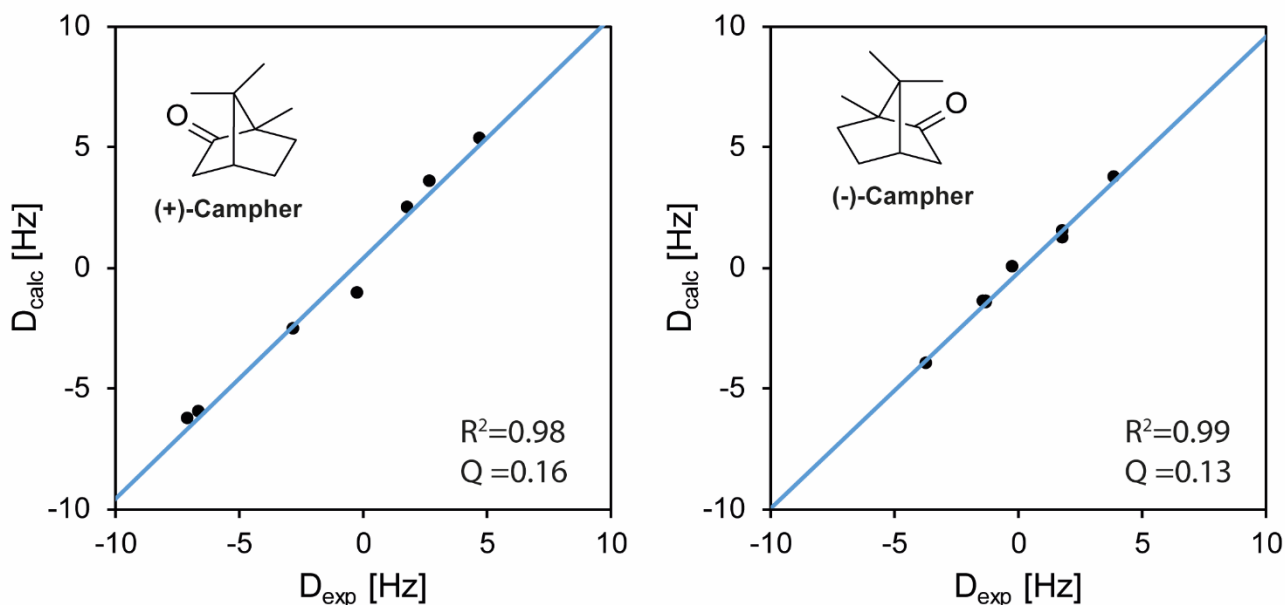


Abbildung 116: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Campher im Stickpaar **226/227**.

Auf Basis der experimentellen Werte wurden die Alignment-Tensoren der Enantiomere ermittelt. Wie durch die Korrelations-Kennwerte in der obenstehenden Abbildung 117 zu erkennen ist, ist die Zuverlässigkeit der Daten etwas eingeschränkt, jedoch ist sie noch ausreichend hoch um eine Aussage über die Tensoren zuzulassen. Der für dieses Tensorpaar ermittelte GCB-Wert beträgt 0.797 ± 0.092 . Damit liegt hier, trotz des erhöhten Fehlerbereichs, eine eindeutige Differenzierung des Analyten vor. Eine prinzipielle Eignung der gewählten Polymer/Lösemittel-Kombination war damit bestätigt.

Dies ist ein aus mehreren Gründen bemerkenswertes Ergebnis. Zum einen deshalb, weil somit ein weiteres Enantiodifferenzierendes SAG-Medium identifiziert wurde. Die Anzahl solcher Medien ist, wie in Abschnitt 2.3.3 bereits diskutiert wurde, recht überschaubar und beschränkt sich neben den in dieser Arbeit diskutierten Medien auf die e-Gelatine von LUY,^[84] die PH-Gele von GRIESINGER,^[100] vernetztes PBLG von THIELE^[101] und die PPA/PS-Gele von WOLF,^[104] zumindest was Orientierungsmedien für kleine Moleküle angeht. Zum anderen deshalb, weil auf **66** basierende Gele in DMSO offenbar in der Lage sind Campher zu differenzieren, obwohl sie IPC nicht differenzieren. Wie in dieser Arbeit bereits mehrfach diskutiert wurde schien bisher die Fähigkeit eines Analyt/Medium-Paars H-Brücken aufzubauen von großer Wichtigkeit für die Differenzierung der Enantiomere zu sein. Wenn DMSO in der Lage sein sollte die H-Brückenbildung zwischen IPC und dem Valin-Baustein von **66** zu unterdrücken, so sollte dies

für Campher ebenso zutreffen. Dass Campher trotzdem differenziert werden kann könnte dafür sprechen, dass die Natur der Wechselwirkung hier eine andere ist. Denkbar wäre z.B. eine dipolare Wechselwirkung zwischen der Sulfon-Gruppe und der Keto-Gruppe, die beide ein starkes Dipolmoment aufweisen.

Um zu untersuchen, ob der geringere Vernetzungsgrad essentiell für die Enantiodifferenzierung ist wurde ein weiteres Stickpaar mit dem geringeren PPA-Anteil von 33 w% (Stick-**229** und Stick-**230**) mit den Enantiomeren von IPC beladen und nach homogener Quellung untersucht. Auch dieses Stickpaar erreichte den homogenen Zustand nach 21 Tagen und zeigte eine verbesserte Spektrenqualität gegenüber den Sticks mit dem höheren PPA-Anteil von 43 w% **223** und **224**, sodass hier alle Kopplungen extrahiert werden konnten. Allerdings konnte auch bei diesem Stickpaar keine Enantiodifferenzierung festgestellt werden.

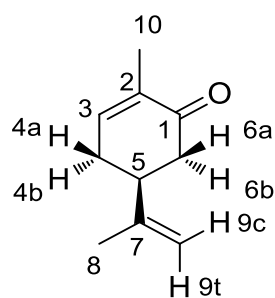


Abbildung 117: Struktur von (+)-Carvon.

Nachdem nun ein H-Brücken-Akzeptor differenziert werden konnte und ein H-Brücken-Donor nicht differenzierbar war, wurde ein weiterer H-Brücken-Akzeptor als Analyt eingesetzt: das Monoterpen-Keton Carvon. Sollte die Keto-funktionalität alleine ausschlaggebend für die Differenzierbarkeit sein müsste dieser Analyt ebenfalls differenzierbar sein. Um dies zu prüfen wurden zwei weitere 33w% PPA-Sticks mit den Enantiomeren von Carvon beladen, gequollen und vermessen. Abbildung 119 zeigt die erhaltenen RDCs.

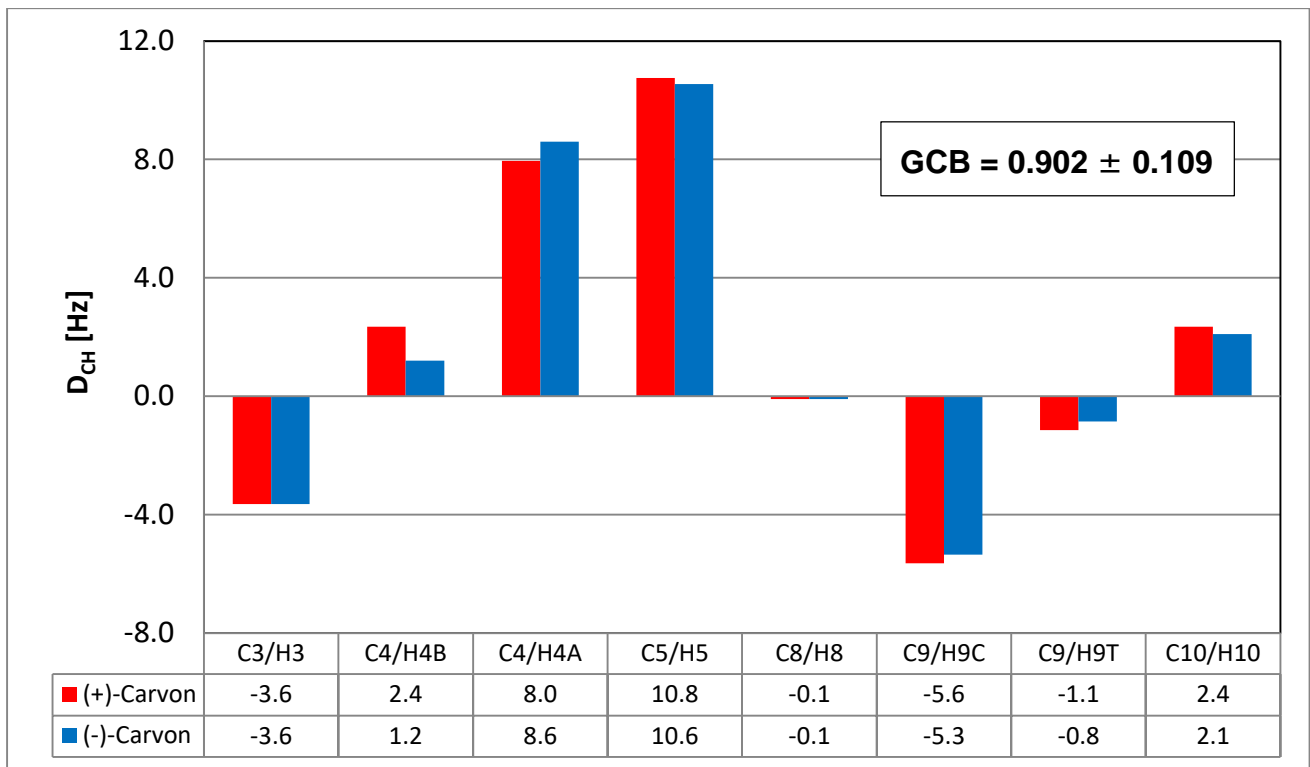


Abbildung 118 RDCs von (+)-Carvon in Stick-**260** und (-)-Carvon in Stick-**261** (L-ValSulfon **66**; **P4K-V**; $x(V)=0.15$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=33\%$) in DMSO-*d*₆.

Die Spektrenqualität ließ eine Extraktion aller Kopplungen aus dem anisotropen Spektrum zu. Lediglich die Referenz-Kopplungen der H6-Protonen konnte wegen Überlagerungen nicht aus dem isotropen Spektrum extrahiert werden.

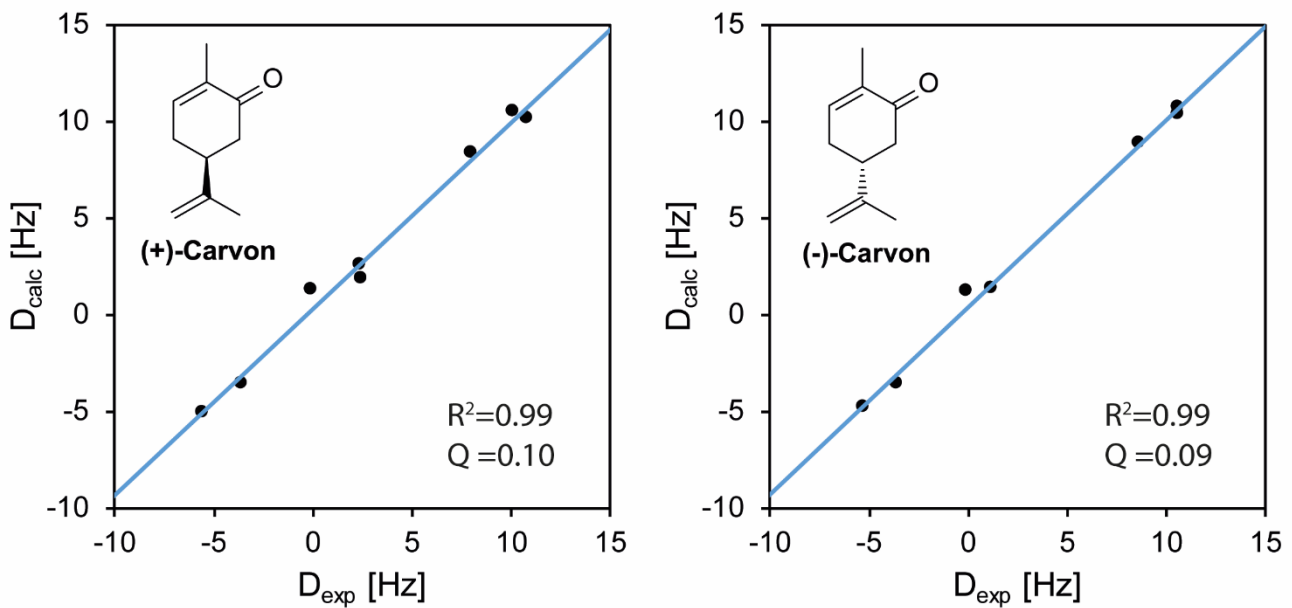


Abbildung 119: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Carvon im Stickpaar 260/261.

Abbildung 120 zeigt die, sich aus den errechneten Tensoren ergebenden, $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots. Die Korrelation der zurückgerechneten und experimentellen RDCs ist exzellent und die Werte bewegen sich in einem Bereich, der zuverlässige Aussagen über die relative Orientierung der Tensoren zulässt. Da die Drehbarkeit um die C5-C7-Bindung eine gewisse konformationelle Flexibilität des *exocyclischen* Substituenten zulässt, wurde eine MCST-Analyse, basierend auf den in Abbildung 121 gezeigten Konformeren, durchgeführt. Dabei ergab die Optimierungsrechnung, dass bei beiden Enantiomeren nahezu ausschließlich das entsprechende Konformer A im Medium vorlag.

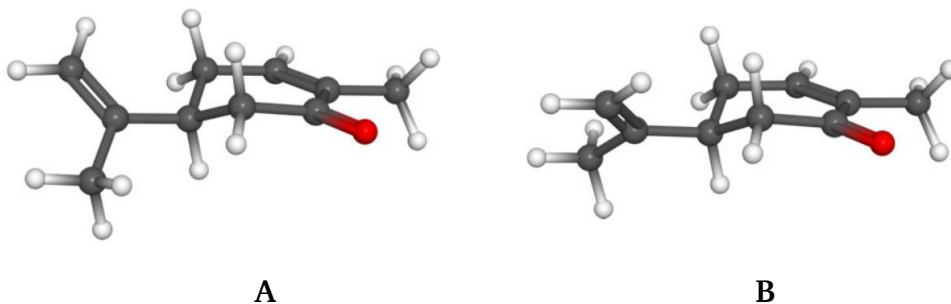


Abbildung 120: Konformere des (+)-Carvons.

Der für dieses Tensorpaar errechnete GCB-Wert beträgt 0.902 ± 0.109 . Damit s für Carvon keine belastbare Enantiodifferenzierung in diesem Medium vor. Somit ist die Keto-Funktionalität bzw.

die Fähigkeit H-Brücken zu akzeptieren alleine nicht ausreichend um eine enantiodifferenzierende Interaktion zu ermöglichen. Ob die Annahme eines so großen Fehlerwerts korrekt ist mag diskussionswürdig sein, da der für diese Arbeit pauschal gewählte Messfehler von 0.5 Hz für jede Kopplung möglicherweise zu hoch ist. Aus Konsistenzgründen muss er aber gleich bewertet werden wie alle anderen Fehlerwerte dieser Arbeit und der GCB ist somit nicht „sicher“ unterhalb des Werts von 1.

Um die Analytenkompatibilität des PEG/ValSulfon-Mediums weiter beleuchten zu können, wurde das auf D-Valin *ent*-**12** basierende Diastereomer **70** von L-ValSulfon **66** hergestellt. Die Synthese erfolgte analog zu L-ValSulfon **66** mit einer Ausbeute von 20.5 % über alle Stufen bezogen auf die Aminosäure. Mit diesem D-ValSulfon Monomer **70** und L-ValSulfon **66** wurde ein 33 w%(PPA) Stickpaar hergestellt und mit (-)-Perillasäure beladen, gequollen und vermessen. Abbildung 122 zeigt die erhaltenen RDCs.

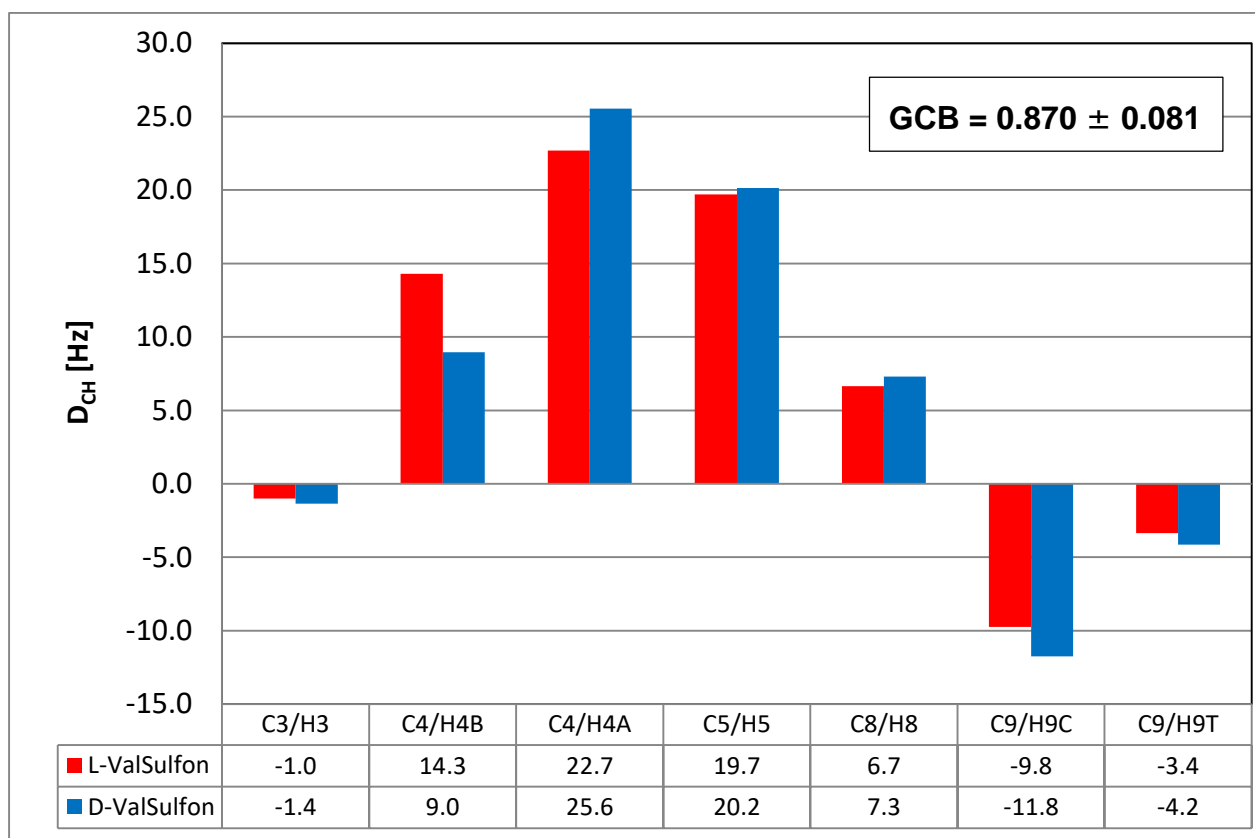


Abbildung 121: RDCs von (-)-Perillasäure in Stick-**263** (L-ValSulfon **66**; **P4K-V**) und Stick-**265** (D-ValSulfon; **P4K-V**; beide Sticks $x(V)=0.15$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=33\%$) in DMSO-*d*₆.

Wie auch schon bei den PDMS-basierten Gelen wurde dieser Analyt im PEG-basierten Gel deutlich stärker orientiert als andere Analyten. Dies hatte zudem auch wieder eine deutliche Signalverbreiterung zur Folge. Trotzdem konnten hier bei 300 K alle Kopplungen, bis auf die von C7-H7B, erfolgreich ausgewertet werden. Auch dieser Datensatz wurde herangezogen um in einer MCST-Analyse das Konformerenverhältnis des Analyten und die Orientierung seiner Tensoren zu bestimmen. Dabei wurden wieder die in Abbildung 75 gezeigten Konformere herangezogen.

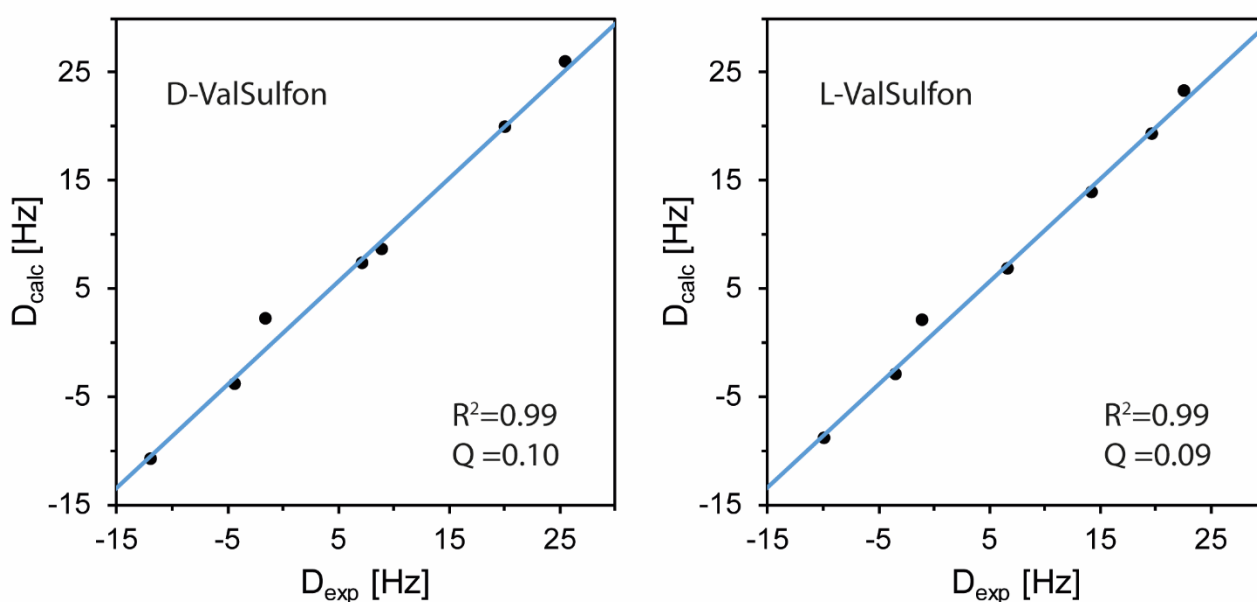
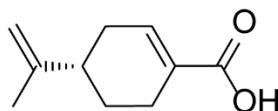


Abbildung 122: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der von (-)-Perillasäure im Stickpaar 263/265.

Wie in der obenstehenden Abbildung 123 zu erkennen ist, liegt eine exzellente Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten Werte vor. Die Optimierungsrechnung für das Konformerenverhältnis ergab unterschiedliche Werte für die beiden Medien. Während im L-ValSulfon basierten Stick ein Konformerenverhältnis von 33.1/66.9 für 1B/2B vorlag, ergab sich für den D-ValSulfon Stick ein Konformerenverhältnis von 16.2/83.8. Der GCB-Wert der ermittelten Tensoren betrug 0.870 ± 0.081 , womit hier eine geringfügige, aber signifikante Enantiodifferenzierung vorliegt.

Zusammenfassend wurden also vier unterschiedliche Analyten in ValSulfon/PEG-Gelen orientiert und erfolgreich vermessen. Es wurden dabei jeweils zwei H-Brücken-Akzeptoren und zwei H-Brücken Donoren ausgewählt, von denen wiederum jeweils nur einer differenziert werden konnte. Die leichte Identifizierung eines Trends, welche Analyten wahrscheinlich differenziert werden können und welche nicht scheint damit vorerst nicht möglich.

Während dies vielversprechende Anfangsergebnisse sind, verblieben einige ungelöste Probleme. Die rote Färbung der gequollenen Gele und die extrem lange Quellzeit bei RT lassen auf eine zu geringe Affinität des Polymers zum Lösungsmittel und damit eine zu geringe Solvatisierung schließen. Die daraus wahrscheinlich resultierende, geringe Ganghöhe, oder gestörte Stereoregularität, könnte die Ursache für die Teils fehlende, teils nur schwach vorhandene Enantiodifferenzierung sein. Um sowohl die Quellzeit als auch die Enantiodifferenzierung zu verbessern, wurden daher Synthesen modifizierter Monomere mit polareren Lösungsvermittlern geplant.

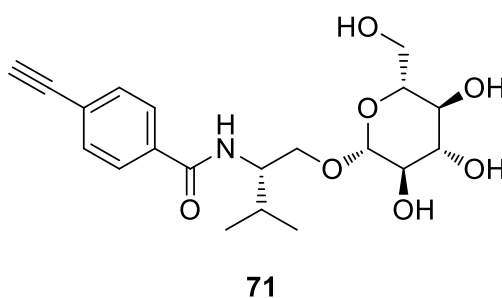
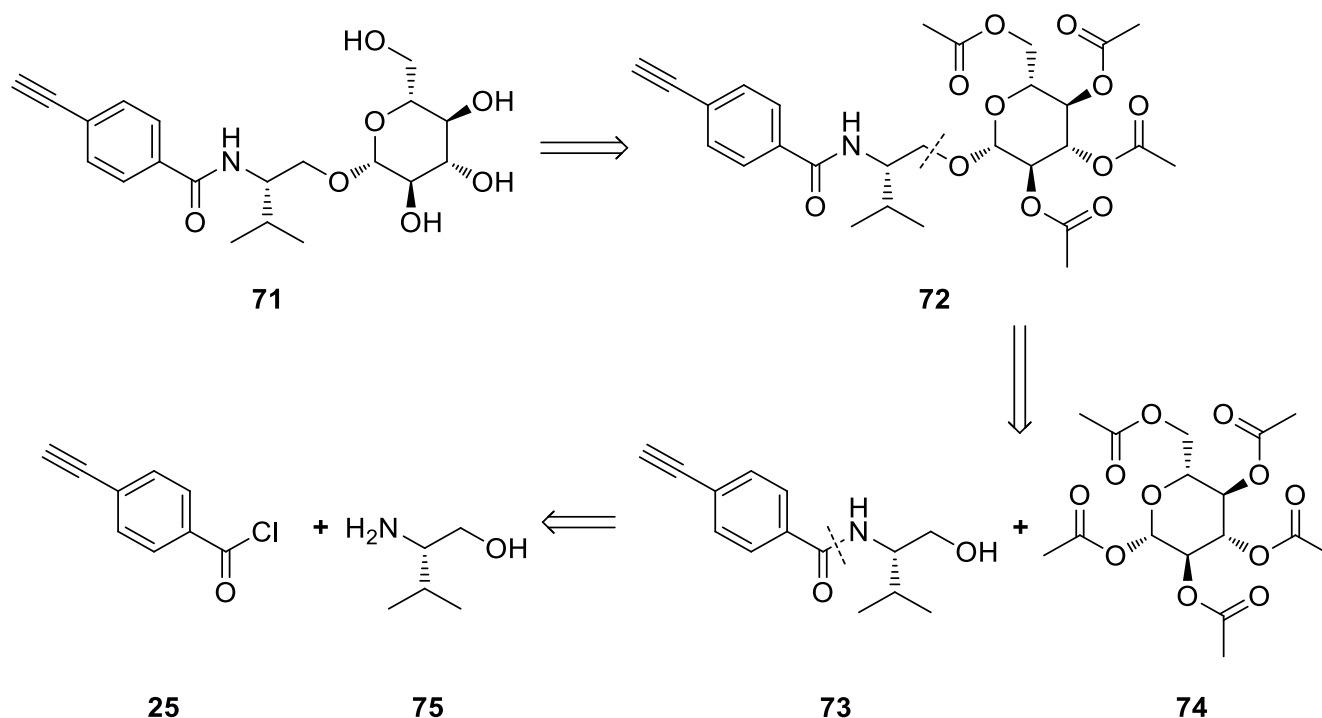


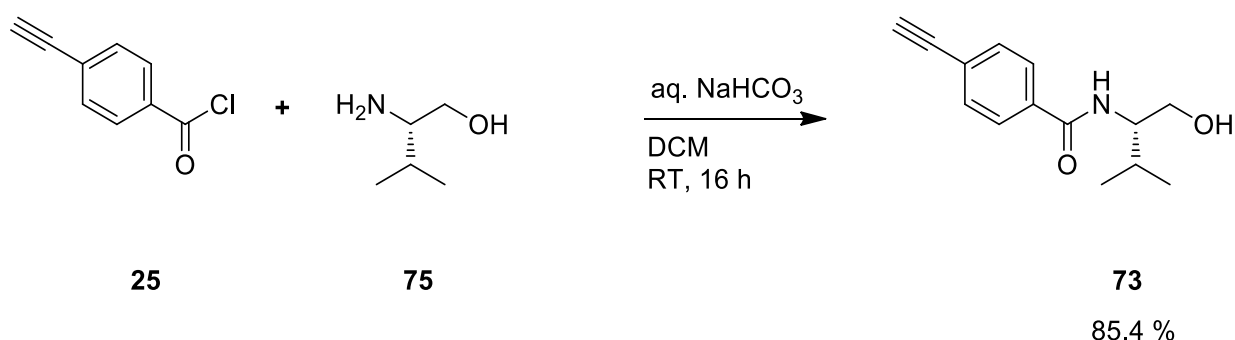
Abbildung 123: Struktur des β -D-Glucose-substituierten Monomers L-ValGluc **71**.

Als Zielstruktur für ein polareres Monomer wurde das in Abbildung 124 gezeigte Molekül gewählt. Die Verwendung von β -D-Glucopyranose als Lösungsvermittler erlaubt es mit synthetisch einfachen Mitteln eine große Zahl von polaren Hydroxyl-Gruppen im Molekül zu verankern. In vergangenen Arbeiten des AK REGGELIN zeigten sich Polymere, die diesen Vermittler trugen oft als gut löslich in DMSO.^[173] Im Gegensatz zu allen anderen, bisher verwendeten Monomeren liegt der Aminosäurebaustein hier als Alkohol vor und der Lösungsvermittler wird statt als Ester als Ether gebunden. Der Grund dafür liegt im gewählten Synthesepfad, der in der folgenden Abbildung dargestellt ist.



Schema 33: Retrosyntheseschema des L-ValGluc-Monomers **71**.

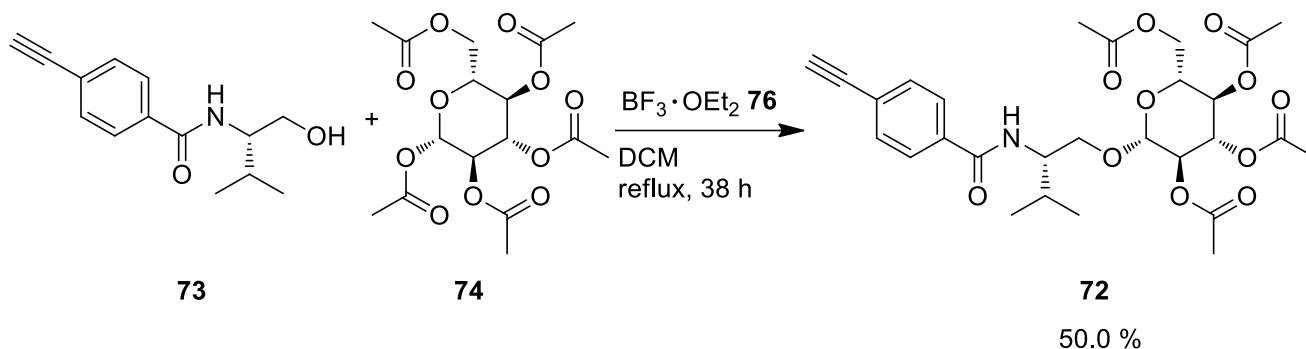
Wie das obenstehende Schema zeigt kann das Monomer **71** durch Verseifung der Acetat-Schutzgruppen von **72** erhalten werden. Diese Vorstufe **72** wiederum kann, durch die nukleophile Substitution der am C1-O-gebundenen Acetat-Gruppe von β -D-Glucose-pentaacetat **74**, durch das Valinol-*p*-Ethinylbenzoylamid **73**, hergestellt werden. **73** Schließlich kann durch SCHOTTEN-BAUMANN-Amidierung des kommerziell erhältlichen Valinols **75** mit **25** erhalten werden.



Schema 34: Synthese des L-Valinol-*p*-ethinylbenzoylamids **73** durch Schotten-Baumann-Amidierung.

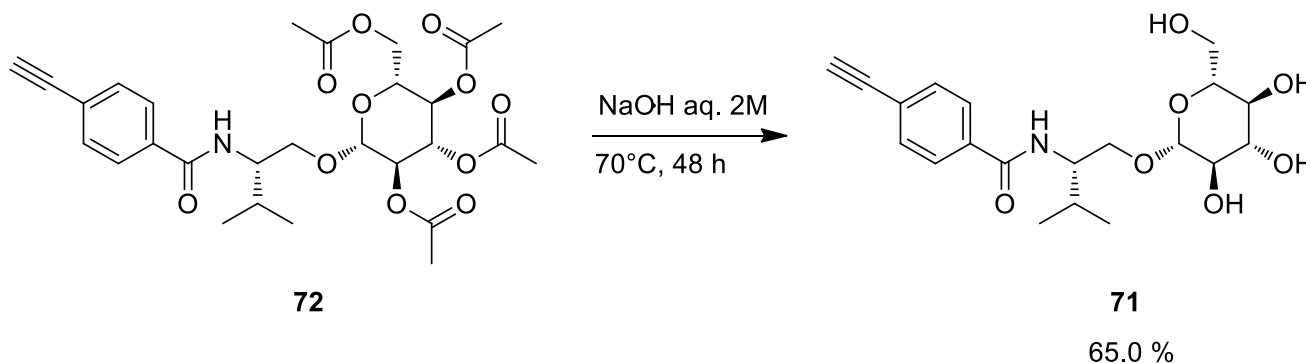
Im ersten Schritt in Syntheserichtung wurde das Säurechlorid **25** mit L-Valinol **75**, wie in Schema 34 gezeigt, umgesetzt. Das nach Phasentrennung und Entfernen des Lösemittels

erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE:EE gereinigt und anschließend aus Hexan:EE umkristallisiert. Das nun farblose, kristalline Produkt wurde elementaranalysenrein und in guter Ausbeute isoliert.



Schema 35: Nukleophile Substitution von β -D-Glucose Pentaacetat **74** mit **73**.

Im nächsten Schritt wurde der Vorläufer des Lösungsvermittlers **74** durch nukleophile Substitution mit **73** verknüpft, wie in Schema 35 dargestellt. Die Acetat-Fluchtgruppe wurde dabei durch Bortrifluorid-dietherat **76** aktiviert um den nukleophilen Angriff zu erleichtern. Dabei wurden **74** und **76** im Verlauf der Reaktion in mehreren Portionen zugegeben. Das nach wässrig basischer Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit PE:EE 1:1 aufgereinigt und konnte anschließend durch Kühlung des Eluats direkt aus den entsprechenden Fraktionen kristallisiert werden. Nach der vollständigen Aufarbeitung konnte das Produkt elementaranalysenrein, in guter Ausbeute erhalten werden.



Schema 36: Synthese des L-ValGluc-Monomers **71** durch Verseifung der Acetat-Gruppen von **72**.

Im letzten Schritt wurden die Estergruppen am Zuckerring verseift, wie in Schema 36 dargestellt, um den polaren Löslichkeitsvermittler zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde **72** in

2M wässriger Natronlauge suspendiert und unter Rühren erhitzt bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Nach Neutralisation und Entfernen des Wassers durch Codestillation im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit DCM:MeOH 5:1 gereinigt. Es lag elementaranalysenrein als weißer, kristalliner Feststoff vor.

Das neue Monomer **71** wurde in einer Test-Polymerisation eingesetzt. Dabei wurden die selben Reaktionsbedingungen wie zuvor bei L-ValSulfon **66** in DMF gewählt. Die Polymerisation verlief erfolgreich und nach 16 h konnte kein Monomer mehr in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden. Die Fällung erfolgte in THF:MeOH 4:1, da das erhaltene, extrem polare Polymer in Methanol sehr fein dispergiert fiel. Nach erfolgreicher Fällung und Lyophilisierung aus Wasser konnte das Polymer als wattiger, gelber Feststoff erhalten werden. Zur Untersuchung der Helizität des Polymers wurde ein CD-Spektrum in DMSO aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 125 dargestellt.

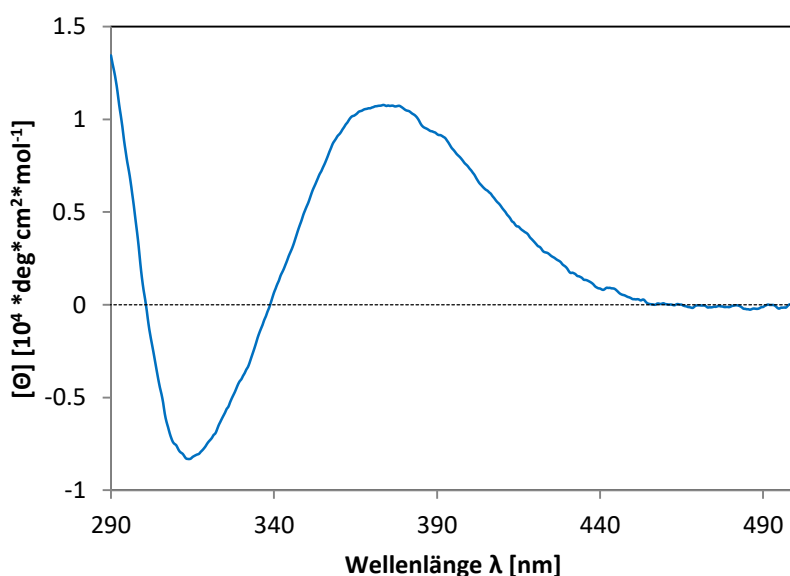


Abbildung 124: CD-Spektrum von *poly-71* bei 20°C in DMSO.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, liegt ein positiver COTTON-Effekt vor, womit eine stereoreguläre Helizität mit gleichem Drehsinn wie bei den anderen, Valin-basierten Polymeren vorliegt. Allerdings ist die Stärke des Effekts nur ungefähr halb so groß wie bei *poly-L-ValSulfon poly-66*. Daher ist davon auszugehen, dass die Persistenzlänge des Polymers deutlich geringer ist als die der bisher verwendeten PPAs, ein Umstand der höchstwahrscheinlich zum Teil auf das Fehlen der zweiten Carbonylgruppe im Monomer zurückzuführen ist. Die Möglichkeit an

dieser Stelle weitere H-Brücken auszubilden entfällt und kann daher nicht stabilisierend auf die Helix einwirken. Auch der sterisch deutlich anspruchsvollere Lösungsvermittler könnte zur Störung der Helix beitragen.

Nach der Bestätigung der Stereoregularität des neuen Polymers in DMSO wurde **71** zur Herstellung von Sticks der HV-Zusammensetzung mit **P4K-V** eingesetzt. Aufgrund der höheren Masse des eingesetzten PA-Monomers, im Vergleich zu L-ValSulfon **66**, erhöht sich dabei der Massenanteil von PPA im Gel von 43 w% auf 46.5 w%. Die Sticks konnten nach dem gleichen Verfahren wie zuvor hergestellt werden und unterschieden sich weder in ihrer Farbe, noch ihrer Elastizität oder Oberflächenbeschaffenheit merklich von den L-ValSulfon Sticks.

Ein Paar dieser Sticks wurde mit den Enantiomeren von IPC beladen und in DMSO bei 50 °C bis zum homogenen Zustand gequollen. Dabei wurde hier die Quadrupolaufspaltung wieder periodisch mit ²H-Image-Spektren auf ihre Homogenität entlang der Probe geprüft, um die Quellzeit möglichst genau zu bestimmen. Nach 25 Tagen wurde bei beiden Sticks der homogene Zustand erreicht, womit diese Sticks ungefähr 26 % weniger Zeit benötigten als vergleichbare L-ValSulfon-Sticks. Die final erreichte Aufspaltung betrug 28 Hz und lag damit im gleichen Bereich wie die in bisherigen 33 w% (PPA)-Sticks beobachtete Aufspaltung. Es wurden CLIP-HSQC-Spektren der Gele aufgenommen und die RDCs der Analyten extrahiert. Die Signalqualität unterschied sich dabei nicht merklich von der der L-ValSulfon-Sticks. Die untenstehende Abbildung 126 zeigt die extrahierten Werte.

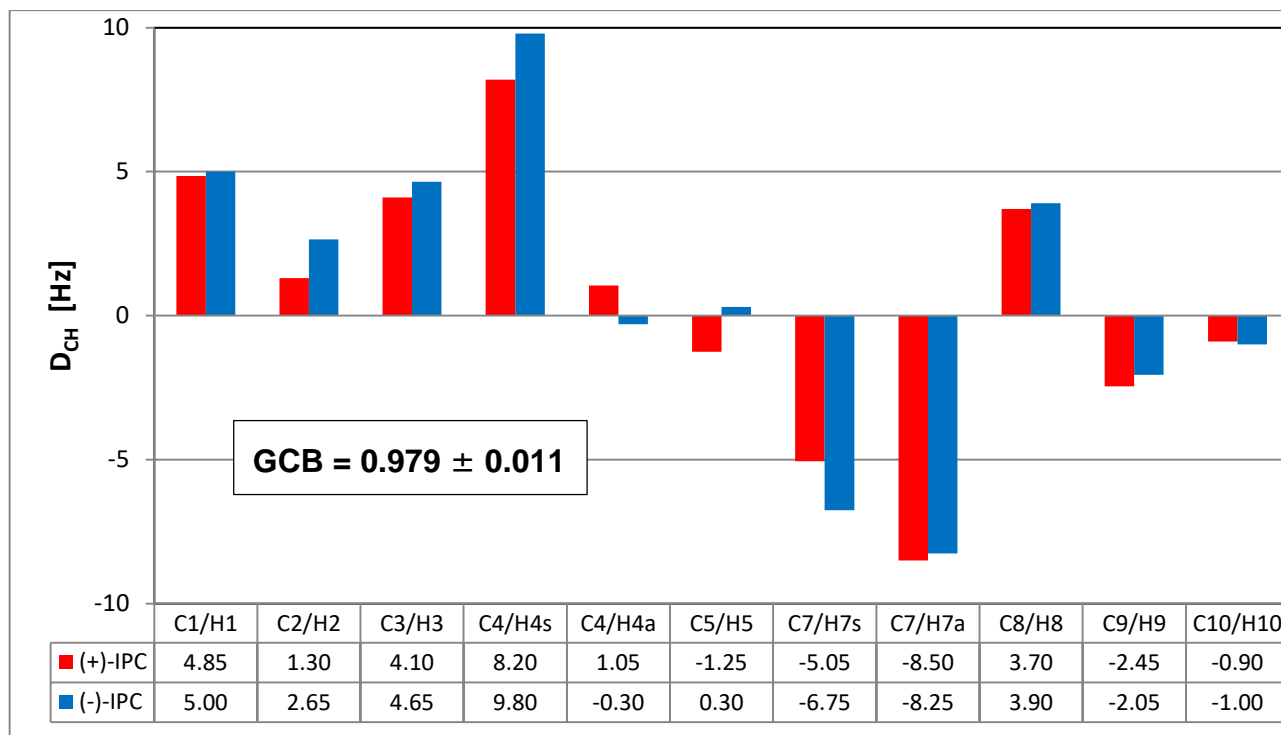


Abbildung 125: RDCs von (+)-IPC in Stick-274 und (-)-IPC in Stick-275 (L-ValGluc 71; P4K-V; $x(V)=0.10$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=46.5\%$) in DMSO-*d*₆.

Alle Kopplungen konnten bestimmt werden. Die Werte sind im Schnitt ca. 30 % niedriger als die in den Sticks 226 und 227 gemessenen Werte, wobei dies wahrscheinlich zum Großteil auf den geringeren Vernetzungsgrad dieser Sticks zurückzuführen ist. Auf Basis dieser Werte wurden, durch SVD, die Alignment-Tensoren der Enantiomere ermittelt. Die untenstehende Abbildung 127 zeigt die Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten RDCs.

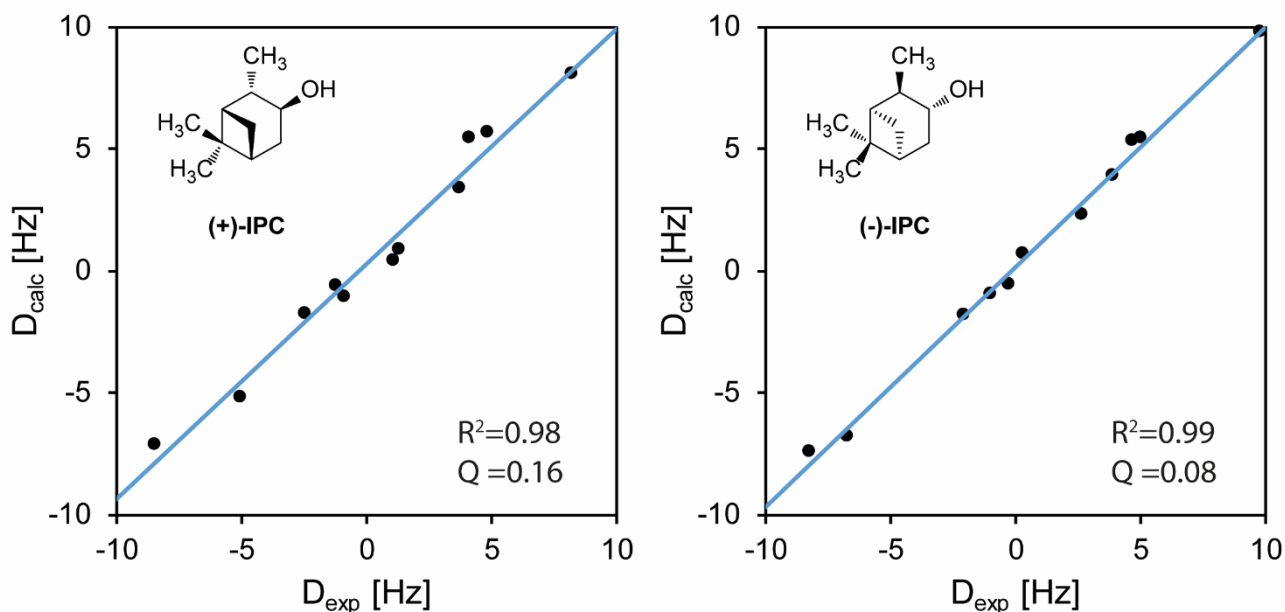


Abbildung 126: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von IPC im Stickpaar 274/275.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, liegt für (-)-IPC in Stick 275 eine exzellente Korrelation der Daten vor, für (+)-IPC in Stick 274 liegt eine weniger gute, aber noch akzeptable Korrelation vor. Der GCB-Wert der beiden Tensoren beträgt 0.979 ± 0.011 . Damit liegt rein formal eine gerade noch signifikante Enantiodifferenzierung vor, ein geringfügig besseres Ergebnis als bei den Sticks Stick 226 und Stick 227. Allerdings ist die Differenzierung nach wie vor so gering, dass eine leicht andere Einschätzung der Ablesegenauigkeit bereits den Fehlerbereich so weit ausdehnen würde, dass die Differenzierung nicht mehr signifikant wäre.

Nachdem bei den PPA/PDMS-Sticks in CDCl_3 eine teils intensive Temperaturabhängigkeit der Orientierung festgestellt wurde, wurde auch dieses Stickpaar für eine Messreihe mit variabler Temperatur eingesetzt. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von DMSO wurde dabei der Temperaturbereich zwischen 300 K und 340 K gewählt. Der Verlauf der Quadrupolaufspaltung wurde in diesem Bereich mit der üblichen Methode bestimmt und es wurden in 10 K Schritten CLIP-HSQC-Spektren beider Proben aufgenommen. Dabei wurden die temperaturabhängigen Messungen 15 Tage nach den ersten CLIP-HSQC-Spektren aufgenommen. In diesem Zeitraum stieg die Quadrupolaufspaltung bei 300 K geringfügig, wie in der untenstehenden Abbildung 128 zu erkennen ist.

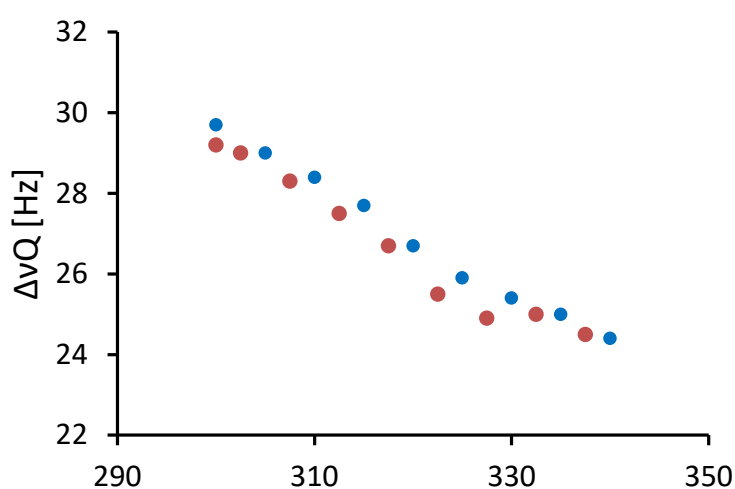


Abbildung 127: $\Delta\nu_Q$ von DMSO-*d*6 in Stick 275 (L-ValGluc 71/P4K-V; $x(V)=0.10$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=46.5\%$). Der Heizzyklus ist in rot dargestellt, der Kühlzyklus in blau.

Die beobachtete Quadrupolaufspaltung fiel in diesem Temperaturbereich linear um 20% ab. Damit reagierte die Aufspaltung in dieser Gel/Lösungsmittel-Kombination deutlich weniger intensiv als die der meisten PPA/PDMS-Gele. Die Differenz zwischen dem Heiz- und dem Kühlzyklus legt eine Latenz > 5 min bei der Reaktion des Gels nahe, weswegen der Zeitpuffer zwischen

den CLIP-HSQC-Messungen auf 15 min erhöht wurde.

Alle aufgenommenen CLIP-HSQC-Spektren zeigten eine gute Signalqualität, wobei die Spektren bei höheren Temperaturen geringfügig schmalere Signale aufwiesen. Bis auf wenige einzelne Werte, die wegen Überlagerungen entfielen, konnten alle RDCs extrahiert werden. Entgegen der Erwartungen allerdings veränderten sich die Werte der Kopplungen nur geringfügig, wie in der untenstehenden Abbildung 129 zu sehen ist. Die Bestimmung der Alignment-Tensoren mittels SVD und die Ermittlung der Korrelationskoeffizienten ergab eine nahezu konstant gute Korrelation über den gesamten Temperaturbereich.

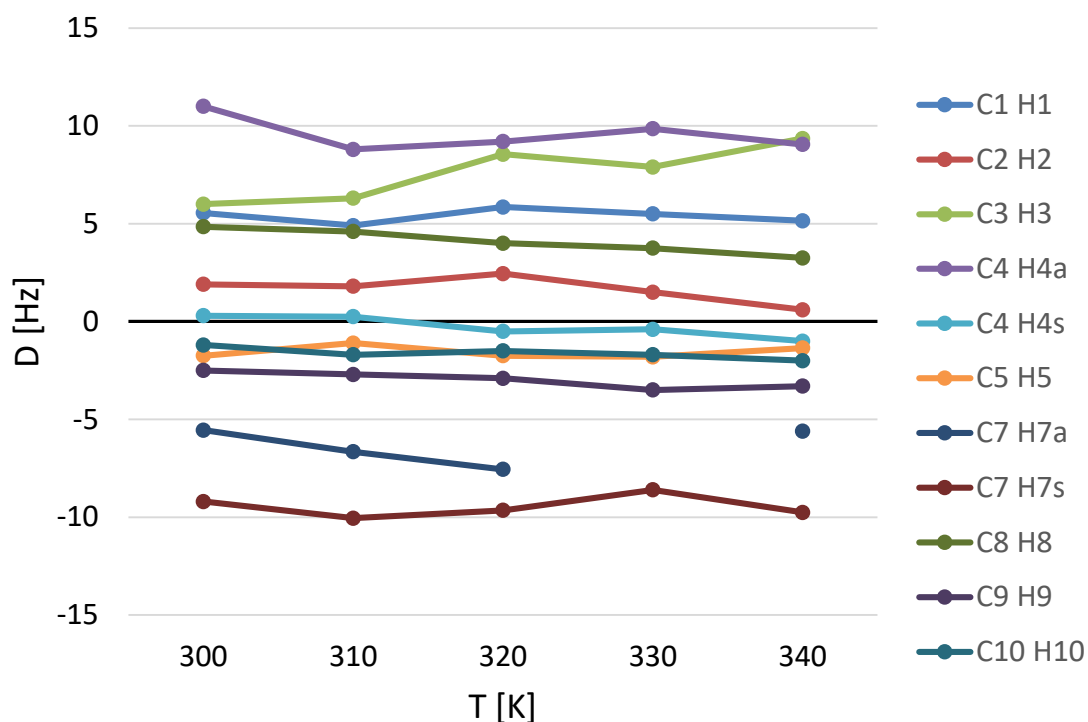


Abbildung 128: Verlauf der RDCs von (+)-IPC in Stick **274** bei verschiedenen Temperaturen.

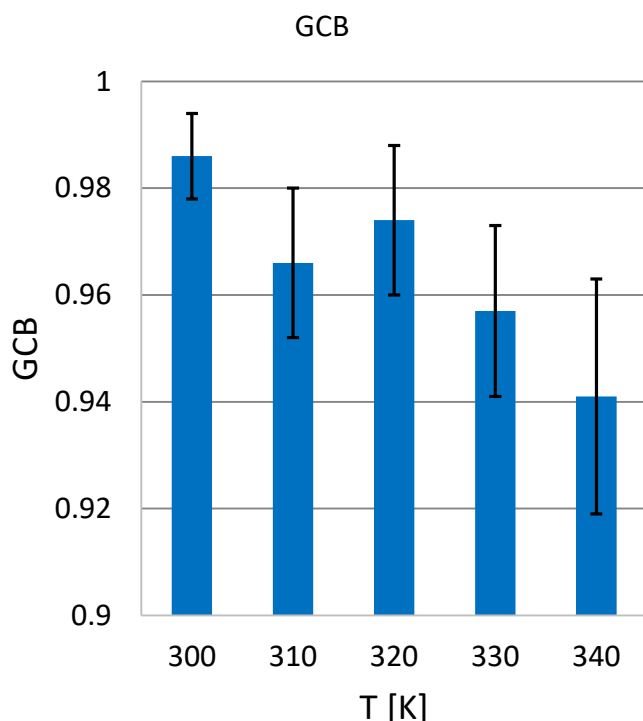


Abbildung 129: GCB-Werte der Enantiomere von IPC im Stickpaar **274/275** bei verschiedenen Temperaturen.

Wie Abbildung 129 erkennen lässt, ändern sich die Werte der meisten RDCs, im betrachteten Bereich, in noch geringerem Ausmaß als die Quadrupolaufspaltung der Gele. Dies spiegelt sich auch in der nur geringfügigen Änderung der Tensor-Orientierung und damit dem GCB-Wert wider, wie in der nebenstehenden Abbildung 130 zu sehen ist. Der GCB-Wert fällt über den Temperaturbereich bis zu einem Wert von 0.941 ± 0.022 bei 340 K. Während die Enantiodifferenzierung damit immer noch nicht stark ausgeprägt ist, so ist hier die Belastbarkeit der Enantiodifferenzierung an sich viel eher gegeben als bei 300 K.

Während dies ein erfreuliches Ergebnis ist, so zeigt die nur sehr geringe Veränderung sowohl der Anisotropie an sich, als auch der Orientierung des Analyten, dass das System selbst kaum auf den recht großen Temperaturunterschied von 40 K reagiert. Während die Veränderungen von $\Delta\nu_Q$ und der Orientierung verschiedener Analyten bei den PPA/PDMS-Gelen stark von der Aminosäureseitenkette und dem gewählten Lösungsmittel abhängt, ist sie in allen betrachteten Fällen deutlich größer. Dies legt die Vermutung nahe, dass im Falle der PPA/PEG-Gele nur die Interaktion von Analyt und Gel durch die Temperatur moduliert wird, während sich bei den PPA/PDMS-Gelen der Zustand der PPA-Ketten selbst ändert.

Dieser Unterschied zwischen den beiden Medien wird höchstwahrscheinlich dadurch verursacht, dass die PPA-Ketten in den weniger quellfähigen, dichteren PEG-Gelen auch deutlich weniger beweglich sind. Die Freiheitsgrade, die in den PPA/PDMS-Gelen je nach Temperatur angeregt werden können, stehen damit in den PPA/PEG-Gelen in dieser Form gar nicht zur Verfügung. Eine mangelnde Solvatisierung des Rückgrats könnte den Effekt noch verstärken.

Neben IPC als H-Brücken-Donor wurde auch bei den L-ValGluc Sticks wieder Campher als H-Brücken-Akzeptor eingesetzt. Allerdings erreichte Campher in den eingesetzten 33w% (PPA)-Sticks nur eine schwache Orientierungsstärke, sodass die Aussagen über die Alignmenttensoren auf schwachen Füßen stehen. Die gemessenen RDCs überstiegen den Betrag von 5 Hz nicht, wodurch die, in ihren Absolutwerten geringen, Differenzen zwischen den experimentellen und zurückgerechneten RDCs zu z.T. schlechten Korrelationswerten führten. Diese sind in Abbildung 131 dargestellt.

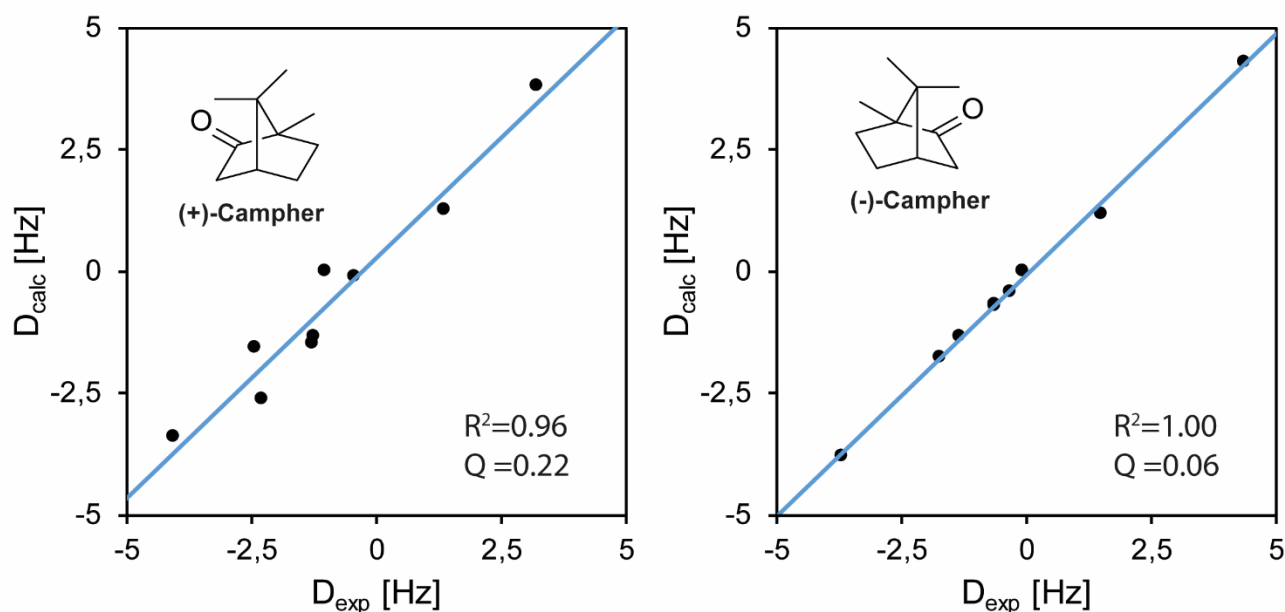


Abbildung 130: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Campher im Stickpaar **290** ((+)-Campher) und **291** ((-)-Campher).

Der für das Tensorpaar ermittelte GCB-Wert beträgt 0.902 ± 0.066 , womit eine signifikante, wenn auch schwache Enantiodifferenzierung vorliegt. Damit liegt die Stärke der Differenzierung deutlich unter der der ValSulfon-Sticks.

Neben IPC wurde auch Menthol als H-Brücken-Donor Analyt in zwei 33w% (PPA)-Sticks orientiert. Die Signalqualität der Analytensignale war bei den, in diesen Sticks gemessenen CLIP-HSQC-Spektren ähnlich gut wie zuvor bei IPC oder Campher. Während hier die Orientierungsstärke und damit die Größe der RDCs, prinzipiell hoch genug ausfiel, konnte keine zufriedenstellende Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten RDCs festgestellt werden. Die entsprechenden $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots sind in Abbildung 132 dargestellt. Solch gravierende Unterschiede zwischen den Werten lassen darauf schließen, dass das für die

Analyse eingesetzte Strukturmodell, welches in den PDMS-Gele und CDCl_3 erfolgreich eingesetzt wurde, für PEG-Gele in DMSO nicht verwendet werden kann.

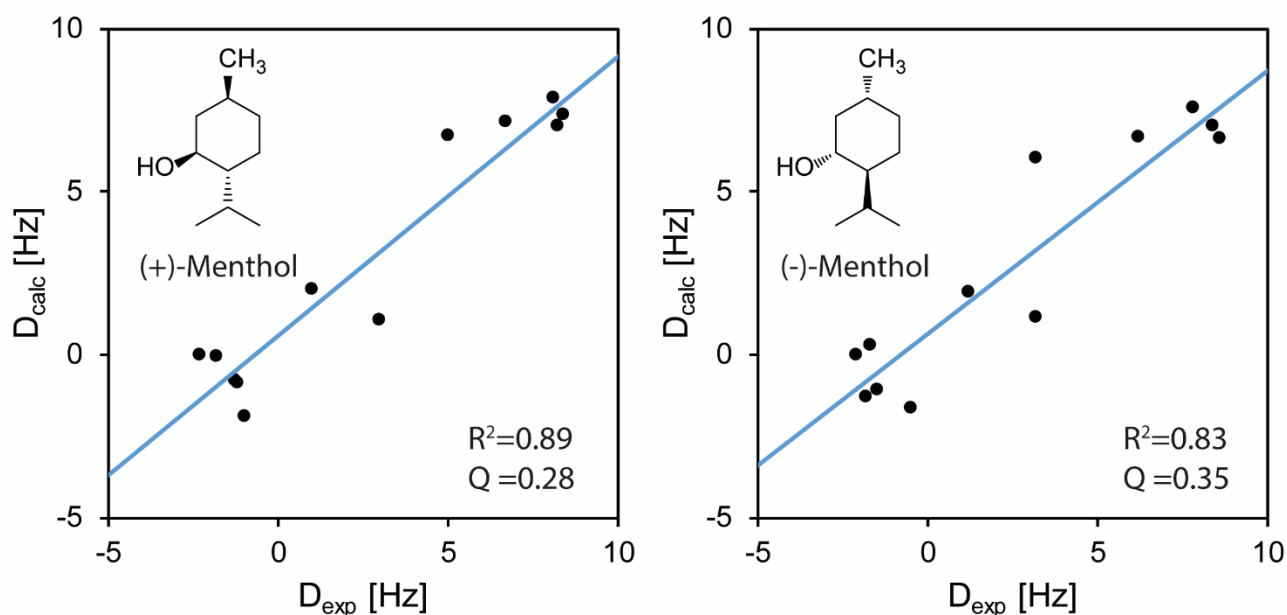


Abbildung 131: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Menthol im Stickpaar **292** ((+)-Menthol) und **293** ((-)-Menthol).

Während das Glucose-vermittelte Monomer **71** also erfolgreich eingesetzt werden konnte um die Quellfähigkeit der PPA/PDMS-Gele in DMSO zu erhöhen, so ging dies gleichzeitig mit einer Reduktion der Orientierungsstärke einher. Die Verwendung höher vernetzter Gele um dies zu kompensieren würde den Nutzen des Lösungsvermittlers wieder zunichtemachen und wurde daher verworfen. Daher konnte keine Aussage über die Differenzierbarkeit von Campher getroffen werden, ebenso wenig wie über die Differenzierbarkeit des inkompatiblen Menthols.

Zudem deuten die Messungen mit IPC bei variabler Temperatur darauf hin, dass die intensive Abhängigkeit der Orientierung von der Temperatur hier nicht gegeben ist. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass selbst die verbesserte Solvatisierung von *poly-71* nicht ausreichend ist um das vorteilhafte Orientierungsverhalten von *poly-L-ValDecyl poly-5* auf DMSO-Systeme zu übertragen.

Ein weiterer Faktor, dessen Effekte schwer abzuschätzen waren, ist die Anwesenheit von mehreren chiralen Zentren im Lösungsvermittler des L-ValGluc-Polymers. Diese könnten, neben

dem sterischen Anspruch des Lösungsvermittlers, potentiell einen negativen Effekt auf die Stereoregularität der Ketten oder die Enantiodifferenzierung haben. Daher war die nochmalige Anpassung der Monomerstruktur notwendig, um eine verbesserte Solvatisierung mit einer stärkeren Interaktion von Polymer und Analyt zu kombinieren. Um zumindest Indizien für die Effekte des Lösungsvermittlers zu sammeln, wurden Gele aus einem Vorläufer des Monomers **71** ohne Lösungsvermittler hergestellt: dem L-Valinol-*p*-Acetylenbenzoylamid **73**. KRUPP hatte dieses Monomer in seinen Arbeiten zu PPA-LLCs ebenfalls bereits polymerisiert.^[103]

Zunächst wurde wieder eine Testpolymerisation zur Abschätzung der Stereoregularität und der Löslichkeit des Polymers gestartet. Die Polymerisation erfolgte in absolutiertem DMF mit, einem M:I-Verhältnis von 500:1. Nach dem Ende der Reaktion wurden mehrere Fällungsversuche gestartet und die Hauptfraktion des Polymers wurde schließlich in EE gefällt. Nach zweimaliger Fällung wurde der Rückstand im Vakuum bei RT getrocknet, da eine Lyophilisierung aufgrund von mangelnder Löslichkeit in den relevanten Lösungsmitteln nicht möglich war. Damit schien *poly-73* bereits deutlich weniger polar zu sein als *poly-L-ValGluc poly-71*, welches wasserlöslich war. Da *poly-73* eine gute Löslichkeit in DMSO aufwies, wurde ein CD-Spektrum in DMSO aufgenommen, welches in Abbildung 133 zu sehen ist.

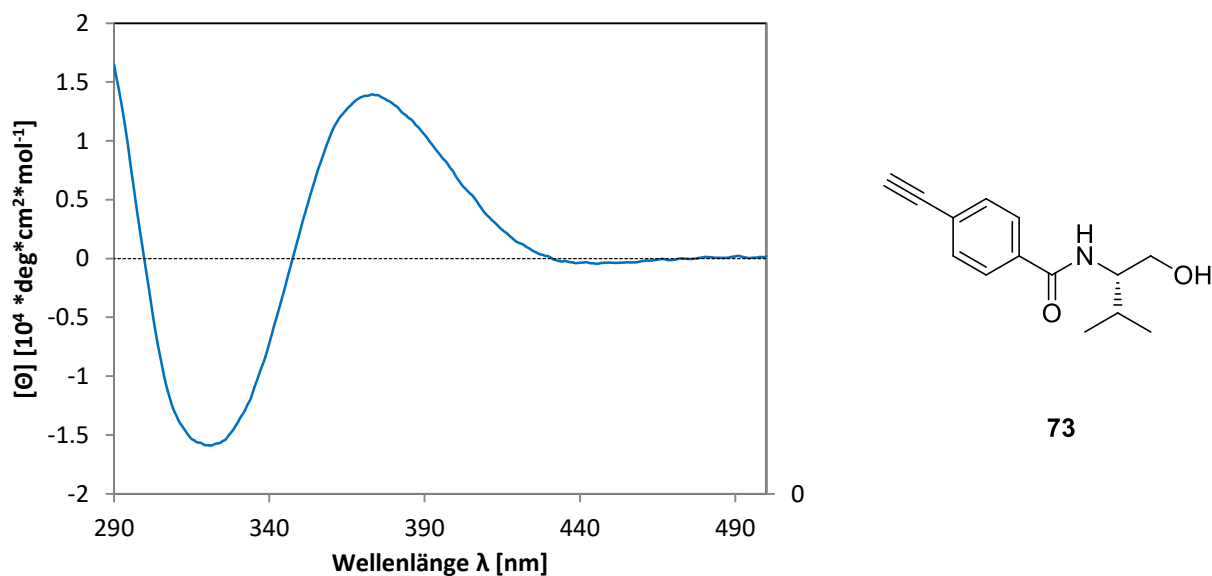


Abbildung 132: CD-Spektrum von *poly-73* bei 20°C in DMSO, mit der Struktur des zugehörigen Monomers.

Wie die Abbildung erkennen lässt, weist das Valinol-basierte *poly-73* einen COTTON-Effekt mit dem gleichen Vorzeichen wie die bisher verwendeten Polymere auf. Die Stärke des Effekts liegt

dabei um ca. 50% über der von *poly-L-ValGluc poly-71*, bleibt aber noch hinter der von *poly-L-ValSulfon poly-66* zurück. Die Stärke und das Vorzeichen des COTTON-Effekts entsprechen dabei den Ergebnissen, die Krupp unter identischen Bedingungen erzielte.^[102] Es ist daher davon auszugehen, dass Glucose als Lösungsvermittler einen negativen Effekt auf die Persistenzlänge der PPA-Ketten in DMSO hat. Allerdings ist auch mit einer potentiell geringeren Solvatisierung der Ketten an sich zu rechnen, was die Persistenzlänge ebenfalls beeinflussen kann.

Nachdem die Stereoregularität des entstehenden Polymers bestätigt war, wurde das Monomer **73** für die Herstellung von Sticks mit einem Vernetzeranteil von $x(V)=0.1$ herangezogen. Der PPA-Massenanteil der Sticks lag dabei, aufgrund der geringeren Molmasse des Monomers, lediglich bei 27.4 w%. Daher war auch bereits bei der Herstellung mit Sticks zu rechnen, deren mechanische Eigenschaften eher den auf **66** basierenden Sticks mit $x(V)=0.15$ und $w\%(PPA)=33w\%$ entsprachen. Die Herstellung der Sticks erfolgte nach dem gleichen Vorgehen wie bei den bisherigen PEG-basierten Sticks. Die resultierenden Gele konnten erfolgreich aufgearbeitet werden und unterschieden sich weder optisch noch mechanisch deutlich von den zuvor hergestellten, niedriger vernetzten PPA/PEG-Sticks.

Je ein Stickpaar dieser Gele wurde mit den Enantiomeren von IPC und Campher beladen und in DMSO bei 50 °C zum Quellen angesetzt. Alle Sticks erreichten nach 21 Tagen den homogenen Quellzustand bei einer Quadrupolaufspaltung von 18 Hz. Damit lag die Quadrupolaufspaltung um ca. 20 % niedriger als bei den L-ValSulfon **66** Sticks mit 33w% PPA, was ungefähr auch dem Unterschied des PPA-Massenanteils von 18 % entspricht. Die Quellzeit war zwar 16 % geringer als bei den L-ValGluc **71** Sticks mit 46.5 w% PPA, dieser Effekt ist aber wahrscheinlich ebenfalls auf den um 41 % geringeren PPA-Anteil zurückzuführen.

Die Signalqualität der Analytensignale in den L-ValinolAmid **73** basierten Sticks ist vergleichbar mit der der anderen PEG-basierten Sticks. Die Signale sind dabei geringfügig schmaler als in den L-ValGluc **71** Sticks. Die Kopplungen aller Signalpaare konnten daher mit guter Zuverlässigkeit abgelesen werden. Die untenstehende Abbildung 134 zeigt die RDCs von IPC aus dem entsprechenden Stickpaar.

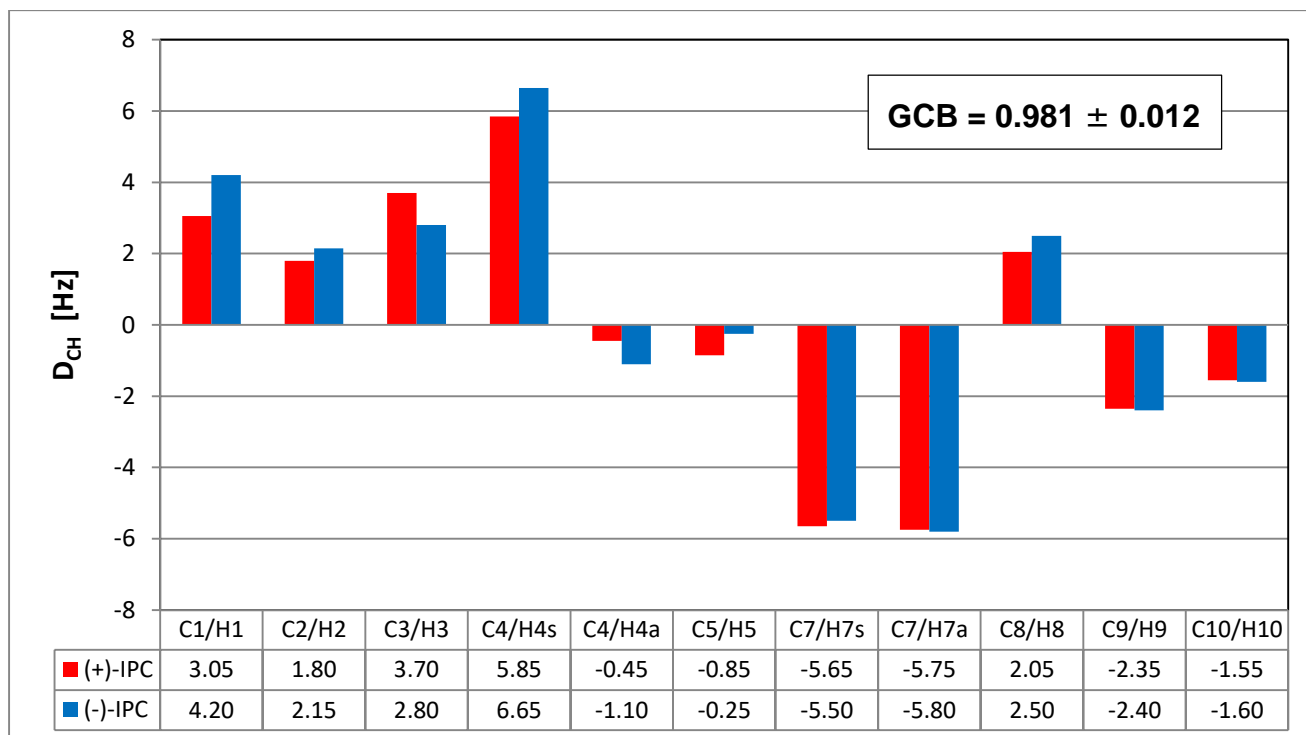


Abbildung 133: RDCs von (+)-IPC in Stick-338 und (-)-IPC in Stick-339 (L-ValinolAmid **73**; **P4K-V**; $x(V)=0.10$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=27.4\%$) in DMSO- d_6 .

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, liegt die Größe der RDCs am unteren Ende dessen, was überhaupt gesicherte Aussagen über den Alignment-Tensor zulässt. Die Orientierungsstärke von IPC in diesen Gelen liegt damit deutlich unter der, die der Analyt in den L-ValSulfon **66** und den L-ValGluc-Sticks **71** erfuhr. Allerdings ist ein Vergleich aufgrund der unterschiedlichen PPA-Anteile wieder nur bedingt möglich.

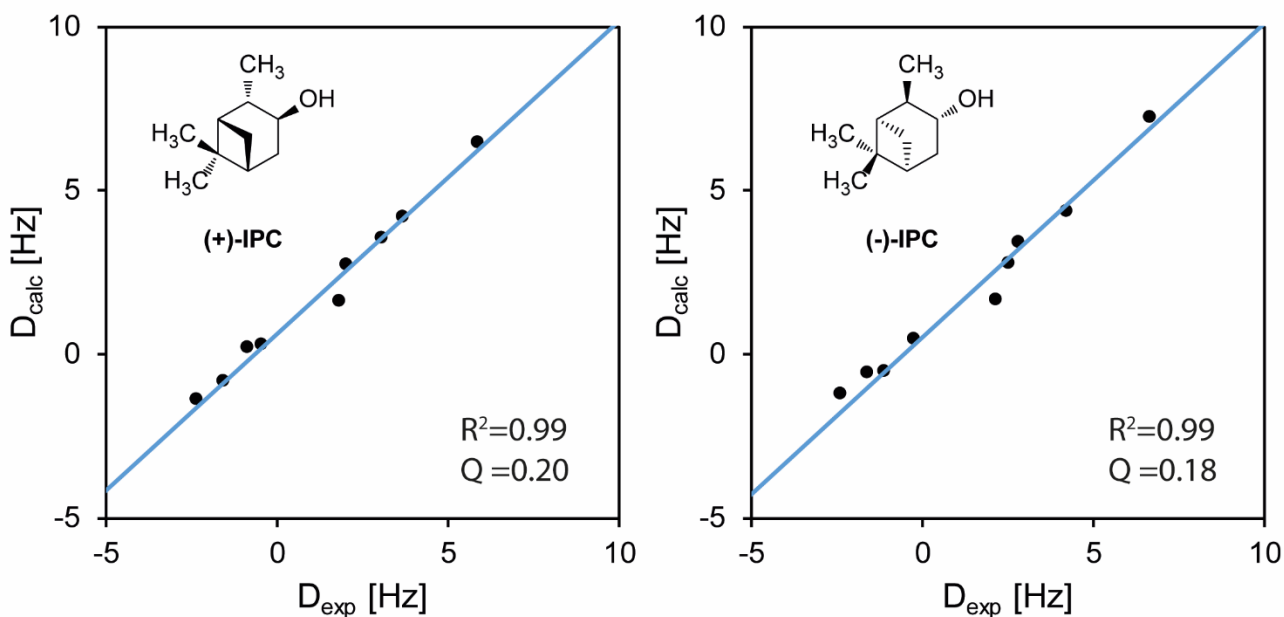


Abbildung 134: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von IPC im Stickpaar 338/339.

Die RDCs wurden zur Bestimmung der Alignment-Tensoren mittels SVD herangezogen. Die Korrelationswerte der experimentellen und zurückgerechneten RDCs sind in der obenstehenden Abbildung 135 dargestellt. Wie dort zu sehen ist, liegt eine gute Korrelation der Daten vor, bei leicht erhöhten Werten des Q-Faktors, die auf die sehr geringe Spanne der Werte zurückzuführen ist. Der GCB-Wert dieses Tensorpaars wurde mit 0.981 ± 0.012 errechnet, womit rein formal wieder eine schwache Enantiodifferenzierung vorliegt, die aber aus den oben diskutierten Gründen nicht als aussagekräftig gewertet werden kann.

Zwei weitere Sticks mit identischer Zusammensetzung wie Stick 338 und Stick 339 wurden mit den Enantiomeren von Campher beladen und nach Erreichen des homogenen Quellzustands vermessen. Die $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der gemessenen Datensätze sind in Abbildung 136 dargestellt.

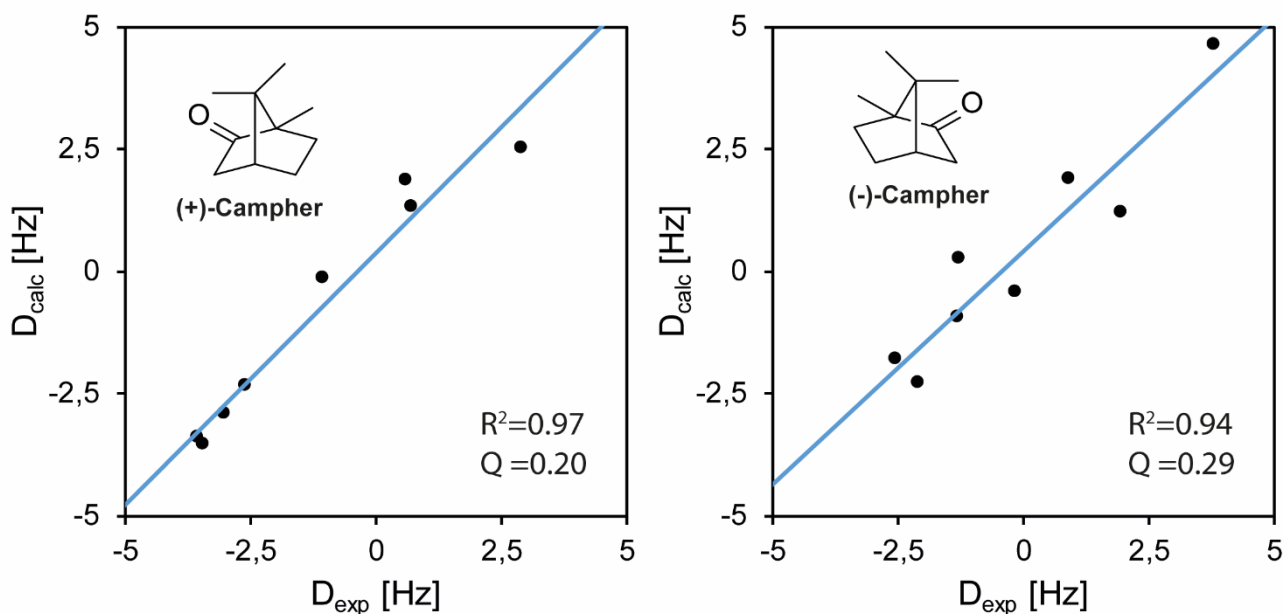


Abbildung 135: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Campher im Stickpaar **340** ((+)-Campher) und **341** ((-)-Campher).

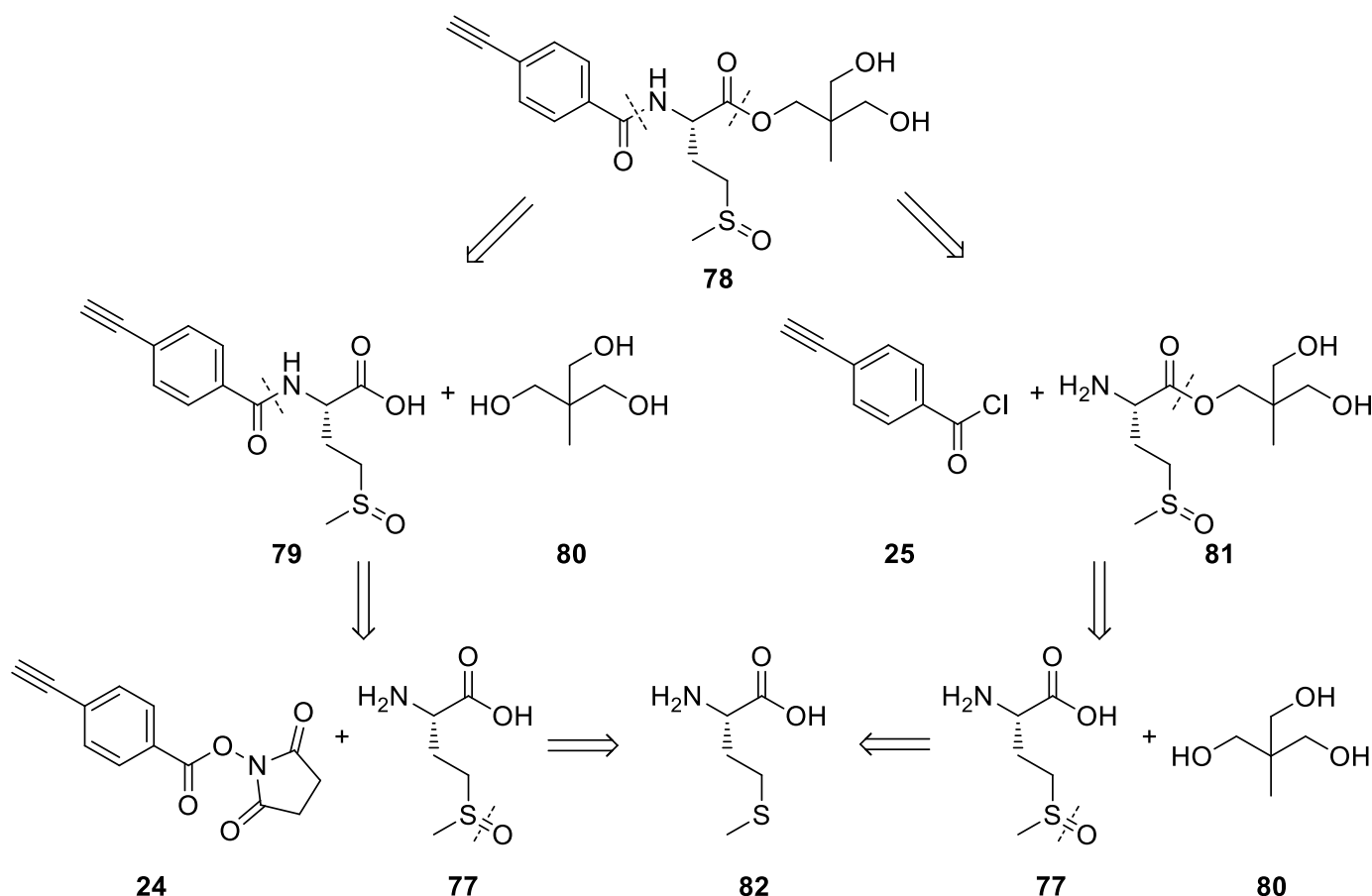
Wie in Abbildung 136 zu sehen ist, liegt die Größe der RDCs von Campher in den L-Valinol-Sticks noch unter der der RDCs von Campher in den L-ValGluc Sticks. Daher können hier ebenfalls keine belastbaren Aussagen über den Alignment-Tensor gemacht werden.

Damit kann festgehalten werden, dass der Glucose-Lösungsvermittler keine eindeutig positiven oder negativen Effekte auf die Orientierungsstärke oder die Differenzierung der untersuchten Analyten hatte. Während er für ein polareres Polymer sorgt und damit gegebenenfalls die Solvatisierung des Polymers erhöht, hatte seine Abwesenheit keinen eindeutigen Effekt auf die Orientierung. Damit scheint der Zugang zum Aminosäurebaustein der PPAs in diesen Medien nicht der limitierende Faktor der Polymer/Analyt-Interaktion zu sein, oder er wird nicht durch den sterisch anspruchsvollen Zucker limitiert. Vielmehr scheint die Abwesenheit der Estergruppe am AS-Baustein, oder der Sulfongruppe im Lösungsvermittler, die Interaktion zu schwächen.

In vergangenen Arbeiten aus dem AK REGGELIN wurde bereits einmal versucht PPAs für Orientierungsmedien in DMSO einzusetzen, allerdings als LLCs und nicht als SAG-Medien. In diesem Kontext wurden Polymere auf Basis von Methionin-Sulfoxid **77** hergestellt, die eine gute Löslichkeit in DMSO aufwiesen und in der Lage waren LLC-Phasen zu bilden. Letztlich erwiesen sich diese Phasen als ungeeignete Orientierungsmedien, da die Orientierungsstärke selbst

kleiner Analyten in ihnen zu hoch war. Dies wurde auf die Interaktion der Analyten und der Sulfoxid-Gruppe der Seitenkette zurückgeführt.^[173]

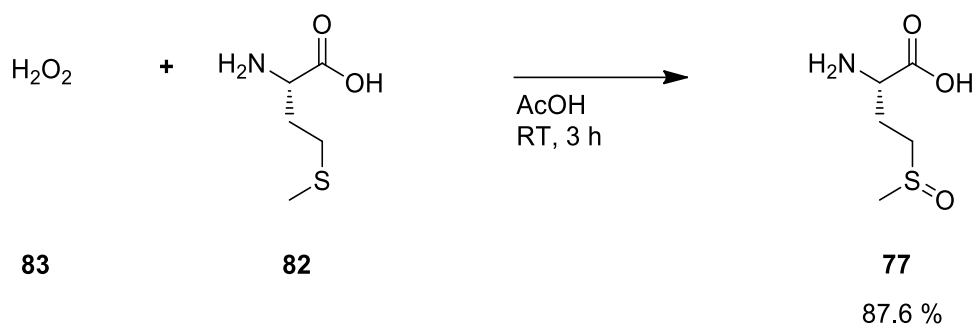
Um sich genau diese starke Interaktion zu Nutze zu machen, nachdem die bisherigen PPA/PEG-Gele nur geringe Orientierungsstärken aufwiesen, wurde ein neues Monomer auf Basis von **77** entworfen. Die Seitenkette der hier verwendeten Aminosäure hat dabei zusätzlich den positiven Nebeneffekt, dass sie, im Gegensatz zur Isopropylgruppe des Valins, ebenfalls zur Lösungsvermittlung beiträgt. Schema 37 zeigt die Struktur des L-MethSulf-Monomers **78** und die zwei Retrosynthesepfade über die es hergestellt werden kann.



Schema 37: Retrosyntheseschema des L-MethSulf-Monomers **78**.

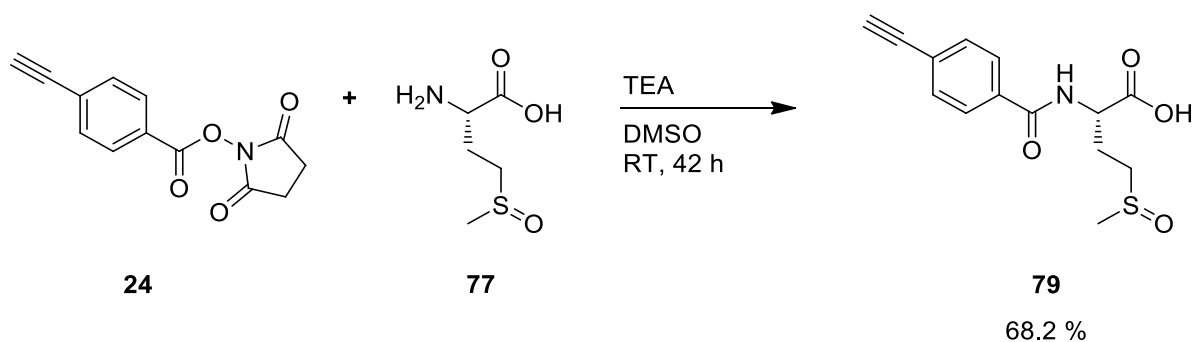
Wie im obenstehenden Schema zu sehen ist, kann **78** auf zwei Wegen erhalten werden, wobei sich lediglich die Reihenfolge der Schritte unterscheidet. Auf dem links im Schema gezeigten Pfad kann **78** erhalten werden, indem das *p*-Acetylenbenzoylamid **79** mit Trimethylolethan **80** verestert wird. Das Amid **79** wiederum kann aus der Amidierung von Methionin-Sulfoxid **77** mit dem Aktivester **24** erhalten werden. Beim rechts im Schema gezeigten Pfad wird das Zielmolekül **78** durch SCHOTTEN-BAUMANN-Amidierung des Aminosäureesters **81** mit **25** erhalten. Der Ester **81** kann durch direkte Veresterung von Methionin-Sulfoxid **77** und dem

Polyol **80** erhalten werden. Das für beide Pfade benötigte Methionin-Sulfoxid **77** kann durch Oxidation der natürlichen Aminosäure Methionin **82** hergestellt werden, wie in Schema 38 gezeigt wird.



Schema 38: Synthese von Methionin-Sulfoxid **77** durch Oxidation von Methionin **82** mit Wasserstoffperoxid **83**.

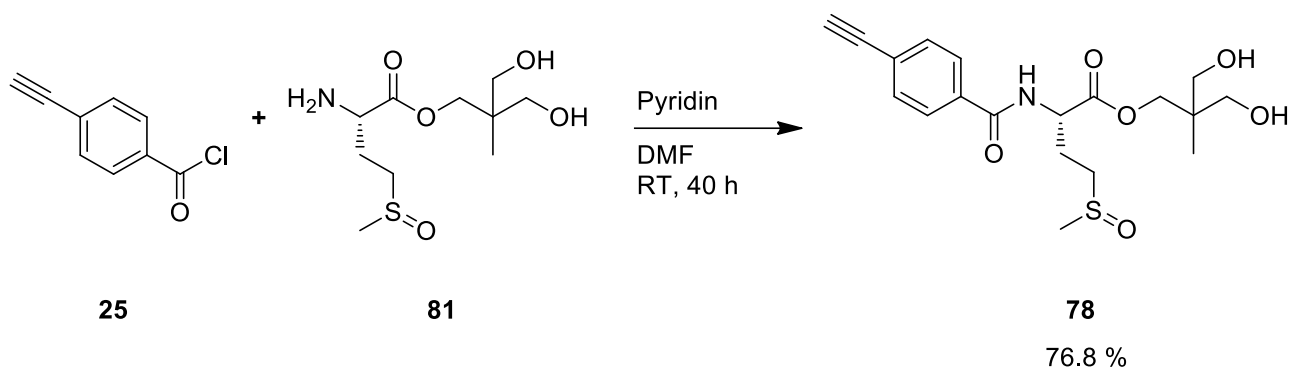
Im ersten Schritt in Syntheserichtung wurde Methionin **82** nach der von HOSSAIN^[173] optimierten Synthese hergestellt. Um die Entstehung von Peroxiden bei der Aufarbeitung zu vermeiden, wurde ohne Überschuss von H_2O_2 **83** gearbeitet und die leicht verminderte Ausbeute von 87.6 % in Kauf genommen. Nach der Fällung in Aceton lag das Produkt in guter Reinheit vor.



Schema 39: Synthese des *p*-Acetylenbenzoylamids **79** durch Amidierung von Methionin Sulfoxid **77** mit dem Aktivester **24**.

Das so erhaltene Sulfoxid **77** wurde, wie in Schema 39 gezeigt, mit dem Aktivester **24** in DMSO umgesetzt. Nach wässrig-saurer Aufarbeitung wurde das Rohprodukt als beiger Feststoff erhalten, der anschließend durch Säulenchromatographie mit DCM:MeOH 12:1 weiter gereinigt wurde. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit guter Ausbeute und Reinheit erhalten.

anschließend säulenchromatographisch mit einem DCM:MeOH-Gradienten von 20:1 bis 12:1 gereinigt. Das Produkt lag als farbloser Feststoff mit guter Reinheit vor.



Schema 42: Synthese des Monomers **78** durch Amidierung des Esters **81** mit **25**.

In der zweiten Variante der Monomersynthese wurde das Ammoniumsalz **83** in situ mit Pyridin freigesetzt und das resultierende Amin **81** mit *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** zur Zielverbindung umgesetzt. Nach dem Ende der Reaktion wurde die Reaktionsmischung direkt in einen Dryload überführt und das Rohprodukt wie zuvor säulenchromatographisch gereinigt. Auch hier konnte eine gute Reinheit der Zielverbindung erreicht werden, bei einer gleichzeitig deutlich besseren Ausbeute von 66 % über alle Stufen, statt 29.3 % wie in der anderen Route. Daher kann diese Route als eindeutig vorteilhaft identifiziert werden, da sie bei geringerem Syntheseaufwand bessere Ergebnisse lieferte.

Das neue Monomer wurde in einer Testpolymerisation mit einem M:I-Verhältnis von 500:1 in DMF eingesetzt. Die überdurchschnittlich stark steigende Viskosität der Reaktionsmischung ließ dabei bereits auf den Erfolg der Reaktion, sowie eine starke Interaktion der Polymerketten untereinander schließen. Nach der Fällung in THF konnte das Polymer in 94 % Ausbeute erhalten werden, wobei die Ausbeuteverluste auf die Aufarbeitung des kleinen Testansatzes zurückzuführen sind. Nach der Lyophilisierung des Polymers aus Wasser wurde es als gelber, wattig-bröseliger Feststoff erhalten. Das erhaltene Polymer war neben Wasser und DMF auch in DMSO löslich. Zur Kontrolle der Stereoregularität des Polymers wurde ein CD-Spektrum in DMSO aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 137 dargestellt.

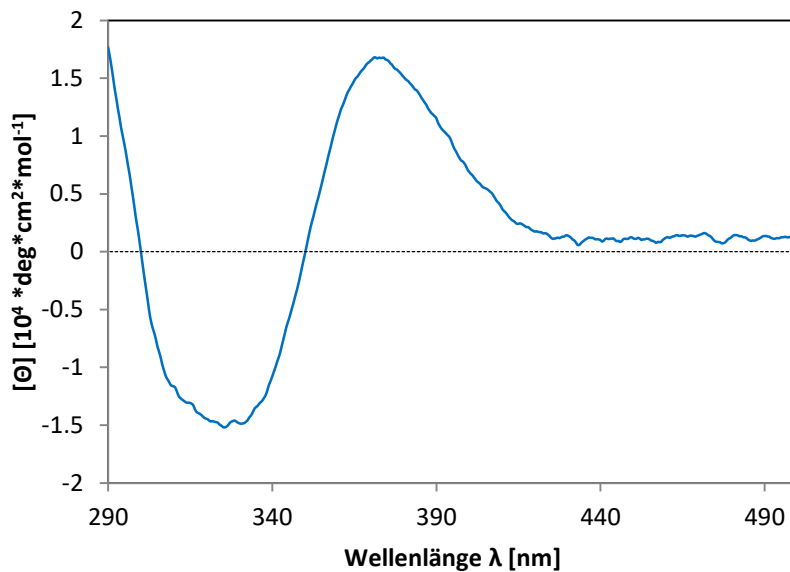


Abbildung 136: CD-Spektrum von *poly-78* bei 20°C in DMSO.

Wie in der obenstehenden Abbildung zu sehen ist, weist auch das Methionin-Sulfoxid-basierte *poly-78* einen COTTON-Effekt mit dem gleichen Vorzeichen wie die bisher verwendeten, Valin-basierten Polymere auf. Die Stärke des Effekts liegt dabei, wie vorher schon *poly-73*, um circa 50 % über der von *poly-L-ValGluc poly-71*, bleibt aber noch hinter der von *poly-L-ValSulfon poly-66* zurück. Damit war die prinzipielle Voraussetzung für eine Enantiodifferenzierung gegeben und es wurden Sticks aus **78** und **P4K-V** hergestellt.

In Erwartung einer stärkeren Interaktion von Medium und Analyt wurde, für die Synthese der L-MethSulf Sticks, wieder die schwächer vernetzte Zusammensetzung mit $x(V)=0.1$ und einem geringeren PPA-Anteil von 34.0 w% gewählt. Die Sticks konnten nach der bisher verwendeten Synthesevorschrift hergestellt und aufgearbeitet werden. Bis auf eine etwas heller nuancierte Rotfärbung unterschieden sich die resultierenden Sticks nicht merklich von den bisher hergestellten PPA/PEG-Sticks. Jeweils ein Paar dieser Sticks wurde mit den Enantiomeren von IPC bzw. Campher beladen und in DMSO bei 50 °C zum Quellen angesetzt. Die Quadrupolaufspaltung der Gele wurde mittels ^2H -Image Spektren regelmäßig kontrolliert, um die benötigte Quellzeit ermitteln zu können. Entgegen der Erwartungen benötigten diese Gele eine deutlich höhere Quellzeit als die Valin-basierten Gele, um den homogenen Zustand zu erreichen. Tatsächlich war nach 40 d Quellzeit in allen Sticks noch ein Unterschied der minimalen zur maximalen Quadrupolaufspaltung von ca. 15 % zu beobachten. Die entlang der z-Achse gemittelte Quadrupolaufspaltung betrug bei allen 4 Sticks 17 Hz.

Während die Inhomogenität bei der folgenden Messung der CLIP-HSQC-Experimente zur Signalverbreiterung führte, waren die Spektren aufgrund der insgesamt besseren Signalqualität problemlos auswertbar. Trotz der inhomogenen Anisotropie waren die Analytensignale schmäler als z.B. bei den L-ValSulfon Sticks und die auftretenden Fremdsignale der PPA-Oligomere waren deutlich schwächer.

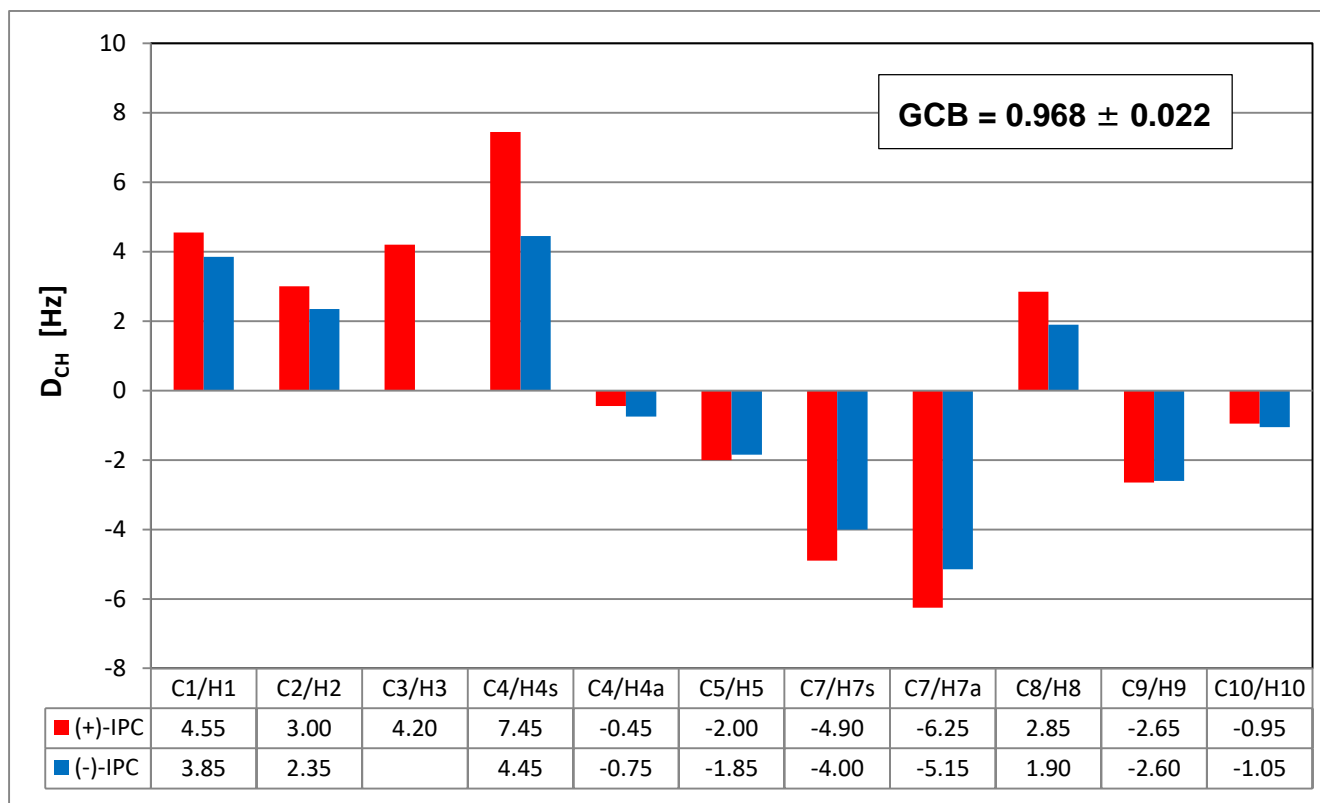


Abbildung 137: RDCs von (+)-IPC in Stick-**380** und (-)-IPC in Stick-**381** (L-MethSulf **78**; **P4K-V**; $x(V)=0.15$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=34\%$) in DMSO-*d*₆.

Bis auf eine Kopplung konnten alle RDCs von IPC erfolgreich ermittelt werden. Diese sind in Abbildung 138 dargestellt. Die RDCs sind wider Erwarten recht klein, was einen deutlichen Bruch zum Verhalten der Methionin-Sulfoxid basierten PPA-LLCs darstellt. In ihnen war IPC so stark orientiert, dass die Signale nahezu bis zur Unkenntlichkeit verbreitert waren.^[173] Dies legt den Schluss nahe, dass die intensive Orientierung in diesen LLCs in irgendeiner Form ein Produkt der Selbstorganisation der Polymerketten sein muss und nicht allein auf eine starke Interaktion von AS-Seitenkette und Analyt zurückgeführt werden kann.

Während die Werte der RDCs recht gering sind, so sind sie trotzdem ausreichend groß um eine Aussage über die Alignment-Tensoren zuzulassen. Daher wurden sie für die Ermittlung der

Tensoren mittels SVD eingesetzt. Abbildung 139 zeigt die Korrelation der resultierenden, zurückgerechneten RDCs mit den experimentellen Werten.

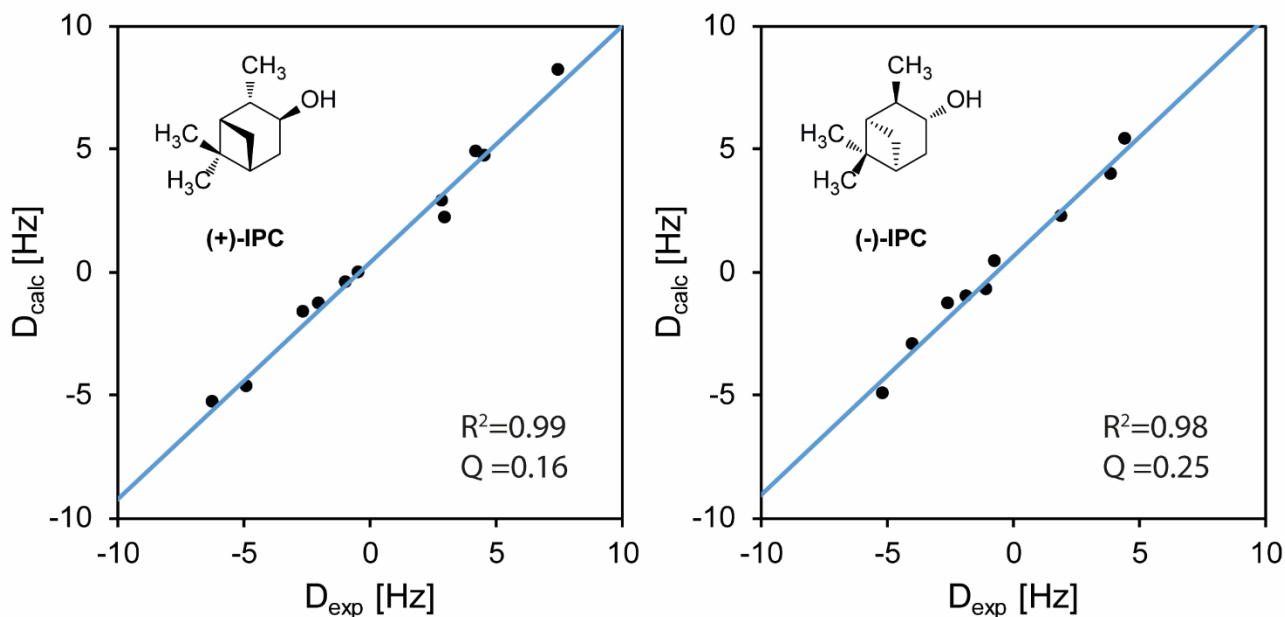


Abbildung 138: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von IPC im Stickpaar 380/381.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, liegt bei (-)-IPC eine etwas schwächere Korrelation vor als ideal ist, die Werte der Q-Faktoren für beide Datensätze sind jedoch vor dem Hintergrund der geringen RDC-Spanne nicht außergewöhnlich hoch. Somit kann der GCB-Wert von 0.968 ± 0.022 als hinreichend gesichert angesehen werden. Damit liegt auch hier eine formal existierende, jedoch nur extrem schwache Enantiodifferenzierung vor, welche nicht als signifikant angesehen werden sollte.

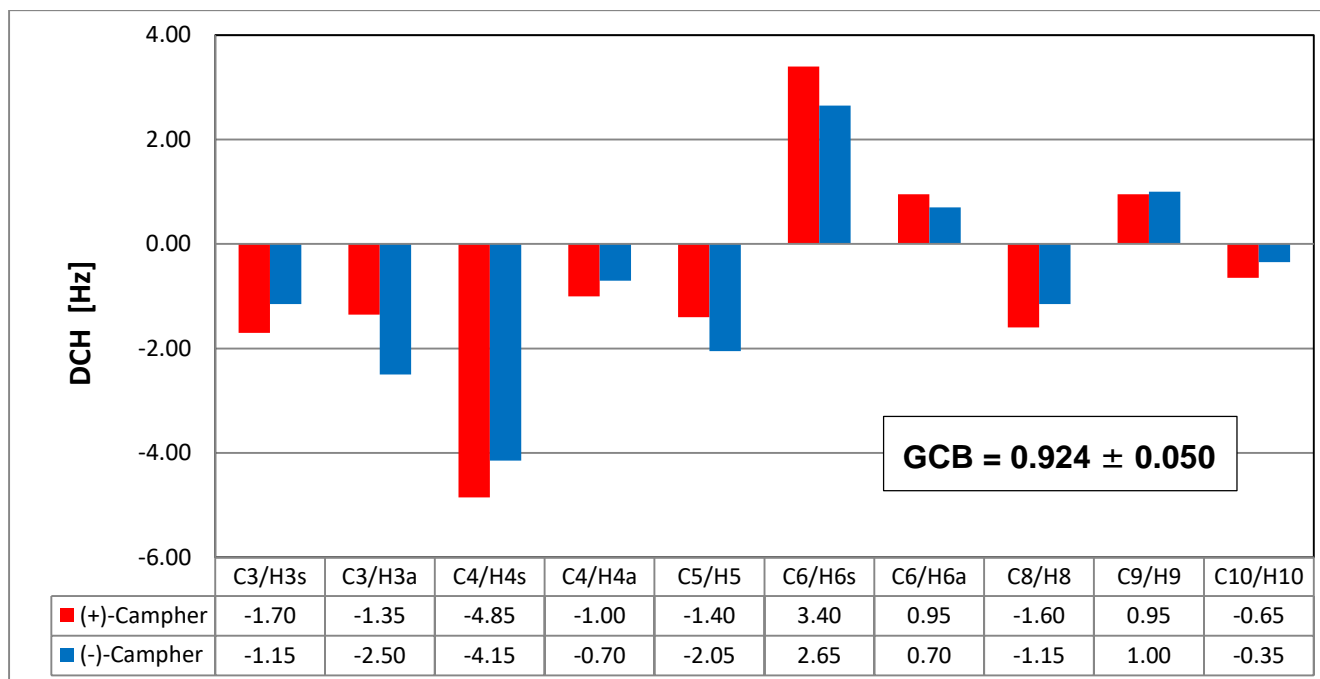


Abbildung 139: RDCs von (+)-IPC in Stick-**380** und (-)-IPC in Stick-**381** (L-MethSulf **78**; **P4K-V**; $x(V)=0.15$; $w\%(M)=27.5\%$; $w\%(PPA)=34\%$) in DMSO-*d*6.

Auch die RDCs der Enantiomere von Campher konnten ohne Probleme aus den entsprechenden Spektren extrahiert werden. Diese sind in Abbildung 140 aufgetragen. Wie auch schon in den Valin-basierten PPA/PEG-Sticks war die Interaktion von Campher mit dem Medium deutlich schwächer als die von IPC und die gemessenen RDCs bewegen sich an der Grenze dessen, was eine sinnvolle Interpretation der Daten zulässt. Dies führte bei der Ermittlung der Alignment-Tensoren mittels SVD zu schlechten Korrelationswerten der experimentellen und zurückgerechneten Werte, wie in Abbildung 141 zu sehen ist.

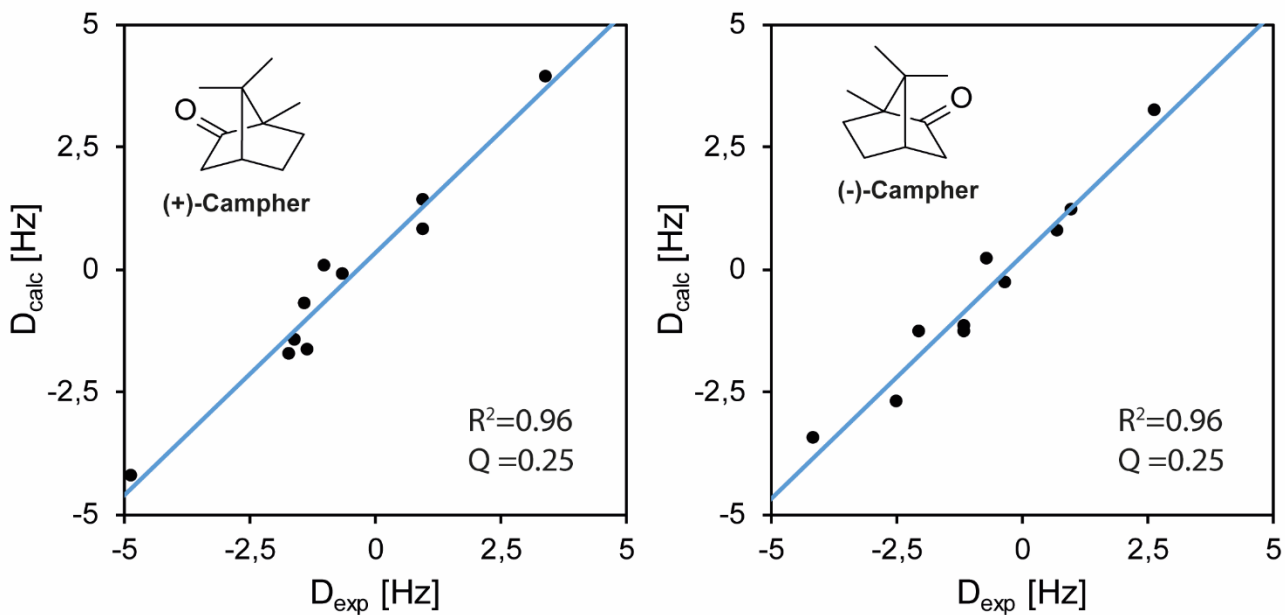


Abbildung 140: $D_{\text{exp}}/D_{\text{calc}}$ -Plots der experimentellen und zurückgerechneten RDCs der Enantiomere von Campher im Stickpaar **382/383**.

Während hohe Q-Faktoren bei kleinen RDC-Spannen zu erwarten sind, sind bei den betrachteten Datensätzen auch die R^2 -Werte auffällig niedrig. Die Sicherheit der ermittelten Differenzierung muss daher als weniger hoch bewertet werden als bei den meisten anderen Datensätzen. Der für das Tensorpaar ermittelte GCB-Wert lag bei 0.924 ± 0.050 . Damit war hier nicht nur die Interaktion von Campher mit dem Medium schwächer als z.B. bei den L-ValSulfon-Sticks, auch die Differenzierung fiel weniger deutlich aus. In Kombination mit der reduzierten Zuverlässigkeit der ermittelten Orientierung kann hier nicht von einer signifikanten Enantiodifferenzierung gesprochen werden.

4.4.1 Zwischenfazit

Das Ziel, durch den Einsatz von Copolymergelen aus chiralen PPAs und einem achiralen Matrixpolymer, die Enantiodifferenzierung von Analyten mittels NMR in DMSO-*d*₆ zu ermöglichen, konnte mit Einschränkungen erreicht werden.

Der Syntheseansatz der simultanen Polymerisation und Vernetzung durch Makro-Quervernetzer, der für die PPA/PDMS-Gele entwickelt wurde, konnte erfolgreich auf PPA/PEG-Gele übertragen werden. Zu diesem Zweck wurden PEGs verschiedener Längen endgruppenfunktionalisiert und einer dieser Vernetzer wurde erfolgreich für die Synthese homogener Gele eingesetzt.

Während eine Enantiodifferenzierung von Campher und Perillasäure mit Gelen auf Basis des L-ValSulfon-Monomers **66** erreicht werden konnte, machten eine Kombination aus langen Quellzeiten, schwacher Interaktion von Medium und Analyt und mäßiger Enantiodifferenzierung diese Gele für die weitere Anwendung unattraktiv. Die Variation des Lösungsvermittlers und der AS-Seitenkette verbesserten die Quellzeit zwar geringfügig, aber nicht ausreichend, während weder eine stärkere Interaktion von Medium und Analyt, noch eine stärkere Differenzierung erreicht wurden. Dies zeigt, dass weder der limitierende Faktor der Quellung, noch die Interaktion zwischen Polymer, Lösungsmittel und Analyt zu diesem Zeitpunkt gut verstanden sind.

Eine grundlegende Eignung von chiral/achiralen Copolymergelen als enantiodifferenzierende Orientierungsmedien für DMSO ist damit gegeben. Allerdings sollte die Wahl beider Polymere überdacht werden, um sowohl eine bereitwilligere Quellung der Gele, als auch eine stärkere Interaktion von Polymer und Analyt zu erreichen. Ein vielversprechender Kandidat hierfür könnten die Polyisonitrile sein, deren Helixstruktur in DMSO stabil ist^[60] und deren polares Rückgrat möglicherweise trotzdem besser solvatisiert wird.

5.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es SAG (*strained alignment in a gel*) Orientierungsmedien, auf Basis der im AK REGGELIN entwickelten Polyphenylacetylene (PPA), zu entwerfen. Diese SAG-Medien sollten die vorteilhaften Orientierungs- und Differenzierungseigenschaften der PPAs mit der Anwenderfreundlichkeit und der skalierbaren Anisotropie der Alignment-Gele vereinen. Zu diesem Zweck sollte eine neue Synthesestrategie entwickelt werden, welche den Syntheseaufwand für die Gele, gegenüber den bisher hergestellten PPA-Gelen von KRUPP^[103] und WOLF^[104], reduziert und die Ergebnisse der Herstellung reproduzierbar macht.

Nach der Entwicklung eines geeigneten Materials sollten Parameter identifiziert werden, die die Skalierung der erreichten Anisotropie und damit der Orientierung verschiedener Analyten erlauben. Zudem sollte die Methode auf verschiedene Monomere ausgedehnt werden, um eine Optimierung der Differenzierung verschiedener Analyten zu erlauben. Schlussendlich sollte versucht werden, durch die Wahl geeigneter, polarer Monomere und Vernetzer das Medium für die Anwendung in DMSO zu adaptieren.

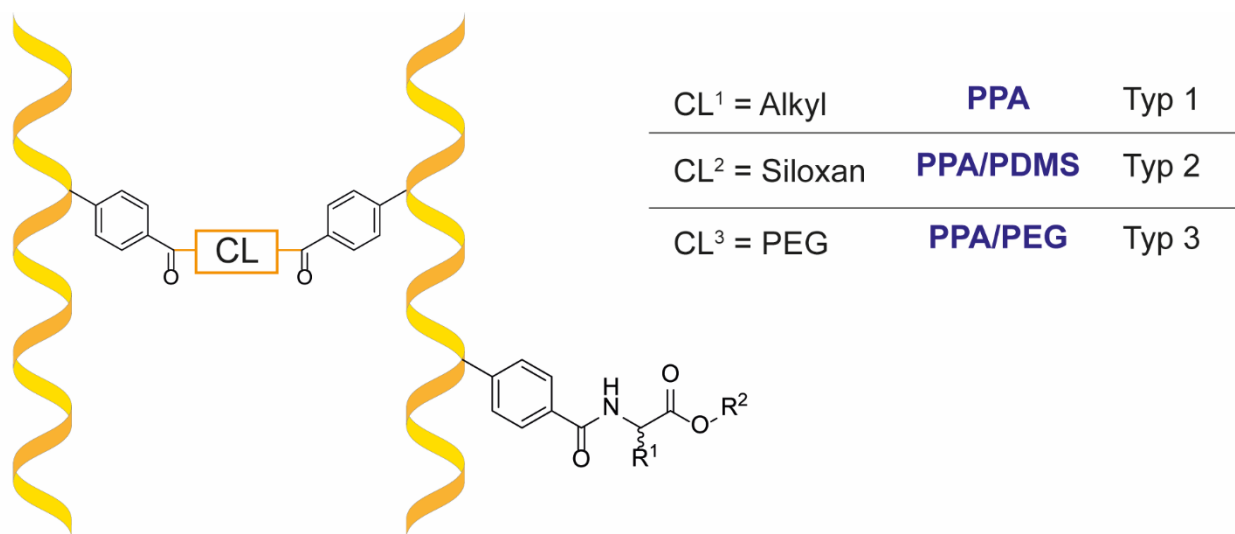
Dabei wurden die folgenden Ziele erreicht:

- Die Synthese von literaturunbekannten, bifunktionalen Acetylenen und die Etablierung eines Syntheseprotokolls zur simultanen Polymerisation und Vernetzung von PPAs in Lösung auf ihrer Basis.
- Die Klärung der Einflüsse verschiedener Syntheseparameter auf die späteren Geleigenschaften und die Identifikation eines Parameterbereichs, der ein erfolgreiches Quellen der Gele in CDCl_3 und ein Vermessen der Analyten erlaubt.
- Die Übertragung des Syntheseprotokolls auf die Vernetzung von PPAs mit achiralen, Acetylen-funktionalisierten PDMS-Ketten zur Herstellung von PPA/PDMS-Copolymergelen. Dabei wurden verschiedene, literaturbekannte PA-Monomere und neue PDMS-Vernetzer erfolgreich kombiniert.
- Die vollständige Entfernung von Oligomeren aus den PPA/PDMS-Copolymergelen, zur störungsfreien Messung auch sehr kleiner Analytenmengen.

-
- Der Vergleich der Orientierungseigenschaften der Gele untereinander, als auch mit denen ihrer verwandten PPA-LLC-Phasen. Dabei konnten sowohl Erkenntnisse aus der Untersuchung der LLC-Phasen auf die Gele übertragen werden, als auch Unterschiede identifiziert werden, wie z.B. die deutlich erhöhte Enantiodifferenzierung einiger H-Brücken-Akzeptoren durch *poly-L-ValDecyl*/PDMS-Copolymergele.
 - Die Modifizierung der Geleigenschaften und Messbedingungen, um auch die Vermessung sehr stark orientierter Analyten zu ermöglichen.
 - Die Synthese von multi-zonen-Sticks, mit diskreten Bereichen unterschiedlicher Zusammensetzung, und die Extraktion von RDCs aus diesen Bereichen.
 - Für *poly-L-ValDecyl* Gele wurde ein überraschend großer Effekt der Messtemperatur auf die Orientierung von IPC festgestellt. Dies ist von besonderem Interesse in Bezug auf die Gewinnung von „multi-alignment data sets“
 - Die Übertragung des Syntheseprotokolls für PPA/PDMS-Gele auf PPA/PEG-Gele, welche bei geeigneter Monomerauswahl die Differenzierung von Enantiomeren in DMSO erlaubt. Zu diesem Zweck wurden fünf neue, literaturunbekannte Monomere synthetisiert und vier davon erfolgreich zur Gelsynthese eingesetzt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse noch einmal detaillierter behandelt.

5.1.1 Synthese und Eigenschaften chiraler PPA-Copolymergele



CL: Crosslinker

Abbildung 141: Schematische Darstellung der Struktur der hergestellten Gele. Alle Gele enthalten PPA-Helices (Gelb) auf Basis der gezeigten, aminosäurebasierten Monomerstruktur. Diese wurden mit verschiedenen, bifunktionalen Quervernetzern polymerisiert um vernetzte Gele zu erhalten. Es wurden sowohl kleine Moleküle, als auch Polymere als Quervernetzer eingesetzt.

Ein Syntheseprotokoll für PPA-Copolymergele, mit der in Abbildung 142 abgebildeten Struktur, konnte etabliert werden. Monofunktionale Acetylen-Monomere bekannter wie unbekannter Struktur wurden mit bifunktionalen Acetylen-Quervernetzern in Lösung polymerisiert. Es wurden geeignete, hydrophobisierte Glas-Reaktionsgefäße gewählt um die erhaltenen Gele intakt trocknen und entfernen zu können. Die Methode erwies sich als geeignet um bei gleichen Reaktionsparametern Gele mit gleichen Eigenschaften zu erzeugen. Durch mehrtägiges, isotropes Quellen der Gele wurden Monomerreste und unvernetzte Oligomere aus dem Netzwerk entfernt um die Spektrenqualität zu verbessern. Der Einfluss der Zusammensetzung der Polymerisationslösung auf den Vernetzungsgrad wurde untersucht und es konnte für alle drei Geltypen ein Parameterfenster identifiziert werden, dass ihren Einsatz als Orientierungsmedium für kleine Moleküle ermöglichte.

5.1.1.1 Typ 1: Reine PPA-Gele

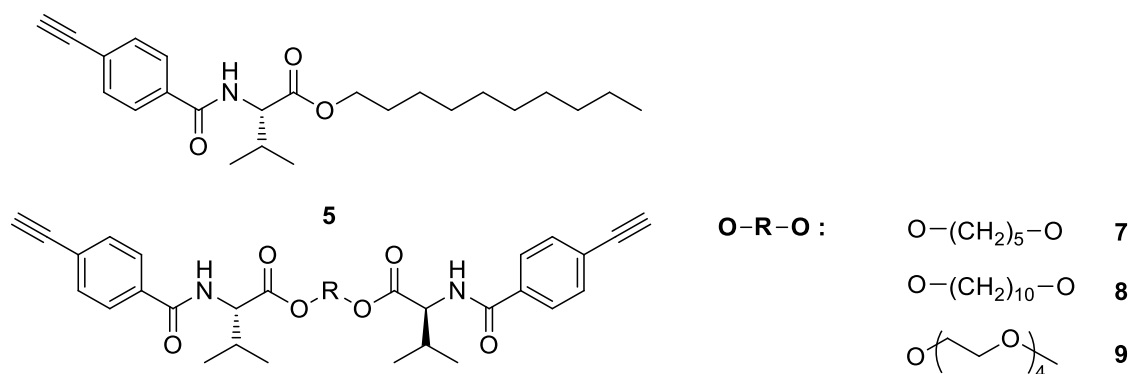


Abbildung 142: Strukturen des Monomers **5** und der Vernetzer **7**, **8** und **9**, die erfolgreich zur Synthese von PPA-Gele eingesetzt wurden. Aufgrund der Kürze des PEG-Spacers von **9** und den daraus resultierenden Geleigenschaften, die denen von **7** und **8** stärker ähneln als denen der „Typ 3“ Gele werden sie hier als „Typ 1“ behandelt.

Es wurden drei bifunktionale Phenylacetylene **7**, **8** und **9** hergestellt, deren Struktur auf dem literaturbekannten Monomer L-ValDecyl **5** basiert (Abbildung 143). Diese wurden, zusammen mit **5**, in THF zur Polymerisation gebracht um vernetzte PPA-Gele zu erhalten (Kapitel 4.1.1). Während die ersten Gele sich als zu hoch vernetzt und spröde erwiesen, um für NMR-Experimente eingesetzt zu werden, konnten durch die Reduktion des Vernetzeranteils und der Konzentration der Monomere in der Reaktionslösung niedriger vernetzte Gele erhalten werden. Da der Einsatz des Vernetzers **7** sprödere, instabilere Gele produzierte und der Vernetzer **9** die Polymerisation in höherer Konzentration zu hemmen schien, wurde der Vernetzer **8** für alle weiteren, reinen PPA-Gele verwendet.

Ein Parameterscreening ergab, dass während sowohl der Vernetzeranteil, als auch die Konzentration der Monomere bei der Polymerisation, einen Einfluss auf den Vernetzungsgrad des resultierenden Gels haben, der Einfluss der Monomerkonzentration wesentlich höher zu sein scheint als der des Vernetzeranteils.

Mit dieser Methode hergestellte Gele konnten erfolgreich, in CDCl_3 im NMR-Röhrchen gequollen werden und zeigten nach 21 Tagen eine homogene Quadrupolaufspaltung entlang der Röhrchenachse. Die Gele mit einem Vernetzeranteil von 10 mol% und einer Monomerkonzentration von 21,5 w% in der Reaktionslösung waren in der Lage die Enantiomere von IPC zu differenzieren, allerdings lag eine nur moderate Differenzierung, mit einem GCB-Wert der Tensoren von 0.797 ± 0.048 vor. Damit fiel die Differenzierung schwächer aus, als die der L-ValDecyl LLC-Phase^[61] und die der PPA-PS Copolymergele.^[104] Zudem traten

intensive Fremdsignale im NMR-Spektrum der Proben auf. Diese Signale konnten später, durch vorheriges isotropes Quellen der Gele, reduziert werden und wurden so als Oligomersignale identifiziert.

Es wurde vermutet, dass sowohl die schwache Enantiodifferenzierung, als auch die starke Retention der Oligomere im Gel, auf eine insgesamt zu niedrige Beweglichkeit der Ketten im Gel zurückzuführen sei. Daher wurde die Synthese von Copolymergelen mit einer *random coil* Matrix als Quervernetzer geplant.

Trotz des geringeren PPA-Anteils und Vernetzungsgrades der PPA/PDMS-Copolymergele, zeigte IPC ähnliche Orientierungsstärken wie in den reinen PPA-Gelen. Die erreichte Enantiodifferenzierung war dabei stärker ausgeprägt. Zudem sank der GCB-Wert mit sinkendem PPA-Anteil und dem damit sinkendem Vernetzungsgrad, zumindest bis zu einem gewissen Grad. Dies bestätigte die vorher getroffene Annahme zur benötigten *Störungsfreiheit* der Helices als limitierenden Faktor der Differenzierung. Die Verwendung des kürzeren Vernetzers, A21-V **32**, mit einem Vernetzeranteil von 10 mol%, einer Monomerkonzentration von 27.5 w% und einem M:I-Verhältnis von 250:1 wurde dabei als optimaler Kompromiss aus Orientierungsstärke und Differenzierung für die meisten, niedermolekularen Analyten identifiziert (Abschnitt 4.2.1). Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Orientierung wurde systematisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Vernetzungsgrad und das M:I-Verhältnis zwar einen Einfluss auf die Orientierungsstärke haben, in den betrachteten Grenzen aber die Orientierung selbst nicht beeinflussen. Auch die Änderung des PPA/PDMS-Verhältnisses führte nur zu einer schwachen Änderung der Orientierung von IPC, mit GCB-Werten von ~ 0.988 bei einer Änderung von $> 10\text{w}\%$ (siehe Abbildung 53, Abschnitt 4.2.2.2). Dies macht das PPA/PDMS-Copolymersystem zu einem robusten Orientierungsmedium, mit großer Stabilität gegenüber chargenabhängiger Varianz.

Neben L-ValDecyl **5** wurden vier weitere, literaturbekannte Monomere (**34**, **35**, **36** und **37**) erfolgreich für Gelsynthesen mit den PDMS-Vernetzern **32** und **33** eingesetzt. Die resultierenden Gele zeigten untereinander intensiv unterschiedliches Orientierungsverhalten für die verwendeten Modellanalyten, wobei eine Differenzierung mindestens eines Analyten in allen Gelen erfolgreich war (Abschnitt 4.2.2.4). Zudem wurde das Orientierungsverhalten von Analyt/Gel-Paaren in verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht. Auch hier zeigte sich eine unterschiedliche Orientierung gleicher Analyten in gleichen Gelen, bei Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel (Abbildung 83, Abschnitt 4.2.2.5).

Zuletzt wurde auch der Einfluss der Messtemperatur auf das Orientierungsverhalten verschiedener Analyten in verschiedenen Gelen untersucht (Abschnitt 4.2.2.5). Neben der Änderung der Orientierungsstärke wurde auch eine deutliche Änderung der Orientierungsrichtung beobachtet. Bei der Kombination aus ValDecyl und IPC zeigte sich die stärkste Änderung, mit einem inter-tensor Winkel der homochiralen Alignment-Tensoren von 83° über einen Bereich von 25 K (siehe Abbildung 94). Somit eignen sich die PPA/PDMS-

Copolymergele um mit geringem Aufwand *multi-alignment* Datensätze zu generieren, indem die Messtemperatur oder das Lösungsmittel in der gleichen Probe verändert wird.

Insgesamt konnten die Enantiomere von 6 Analyten durch ValDecyl/PDMS-Gele differenziert werden (Abbildung 76, Abschnitt 4.2.2.3), darunter zwei H-Brücken Akzeptoren, Campher und Spartein, welche von der korrespondierenden LLC-Phase (*poly-5*) nicht differenziert werden können. Zudem gelang die Differenzierung zweier, stark orientierter Analyten, darunter Cholesterin, indem die Messungen bei erhöhter Temperatur durchgeführt wurden. Durch die einfache Anpassung der Orientierungsstärke sollten die PPA/PDMS-Gele mit einer großen Bandbreite an Analyten kompatibel sein.

5.1.1.3 Typ 3: PPA/PEG-Copolymergele als Alignment-Medium in DMSO

Um die PPA-Copolymergele für die Anwendung in DMSO zu adaptieren wurden polare Polymere Acetylen-funktionalisiert um als Vernetzer zu dienen. Dabei kristallisierte sich PEG als praktikabelste Lösung heraus. Endgruppenfunktionalisiertes PEG in vier verschiedenen Kettenlängen wurde synthetisiert, und mit polar Lösungsvermittelten PA-Monomeren in DMF copolymerisiert (Abschnitt 4.4). Während mehrere PEGs zur Vernetzung fähig waren, traten anscheinend Entmischungseffekte während der Polymerisation auf, die lediglich bei **P4K-V 64** ausblieben, welches daher ausschließlich für die Synthesen eingesetzt wurde.

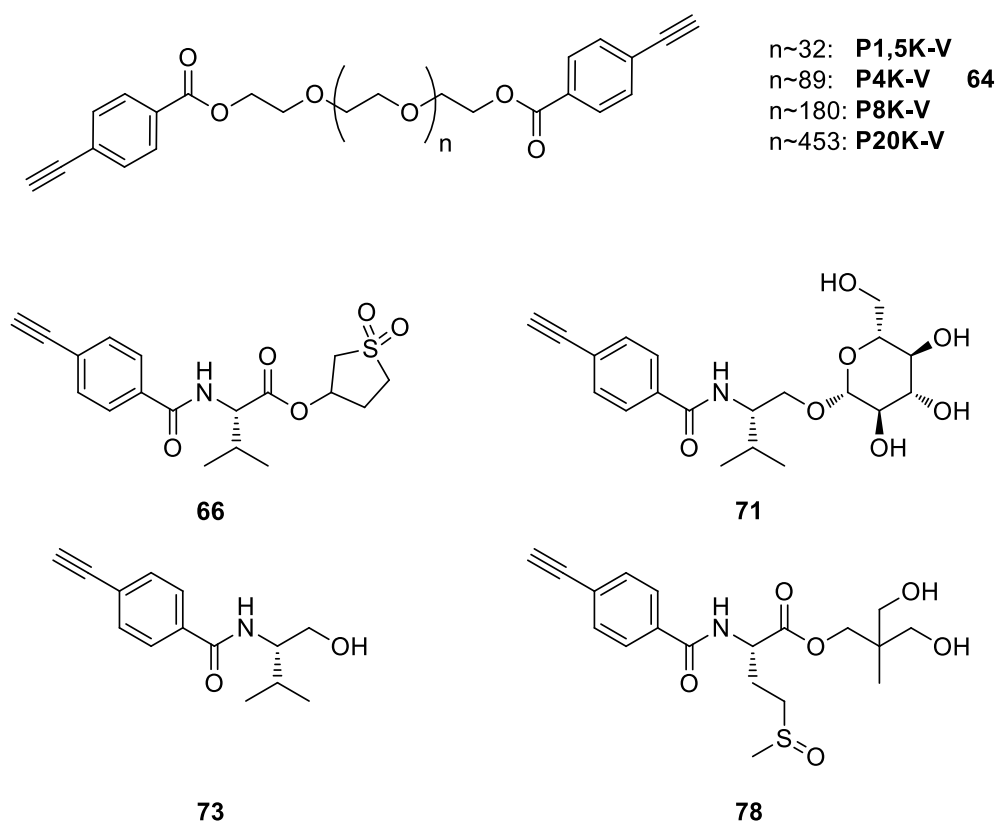


Abbildung 144: Strukturen der eingesetzten, PEG-basierten Makroquervernetzer, sowie der polar lösungsvermittelten PA-Monomere.

Vier verschiedene, polare PA-Monomere wurden synthetisiert, deren Strukturen in Abbildung 145 dargestellt sind. Es war mit allen vier Monomeren möglich homogene, in DMSO quellbare Alignment-Gele herzustellen. Die zuerst hergestellten Gele auf Basis von **66** zeigten dabei, gegenüber den PPA/PDMS-Gelen, stark erhöhte Quellzeiten auf >34 d. Diese konnten durch die Erhöhung der Quelltemperatur auf 50 °C reduziert werden, und fielen auch bei den Gelen auf Basis der anderen Monomere geringer aus.

Die Hauptproblematik der PPA/PEG-Gele bestand darin, dass die Orientierungsstärke der meisten Analyten, trotz der augenscheinlich hohen Vernetzung, gering ausfiel. Während bei den Gelen auf Basis von **66** alle vier untersuchten Analyten eine ausreichend starke Orientierung besaßen, konnte Campher in den Gelen auf Basis von **71**, **73** und **78** nicht stark genug orientiert werden um Aussagen über die Enantiodifferenzierung zuzulassen, ohne dass der Vernetzungsgrad deutlich hätte erhöht werden müssen. Dies hätte die Problematik der langsamen Quellung noch weiter verschärft.

In Gelen auf Basis von **66** konnten Campher und Perillasäure differenziert werden. In Gelen auf Basis von **71** gelang die Differenzierung von IPC bei erhöhter Temperatur. Insgesamt blieb sowohl die Stärke der Interaktion zwischen Analyt und PPA, als auch die Enantiodifferenzierung hinter den Erwartungen zurück. Im Lichte der restlichen Erkenntnisse dieser Dissertation scheint eine Störung der cis-transoidalen Helixstruktur, der PPAs in den Gelen, als Ursache wahrscheinlich.

5.1.2 Vernetzung von Olefin- und Silan-tragenden PPAs und PDMS durch Hydrosilylierung

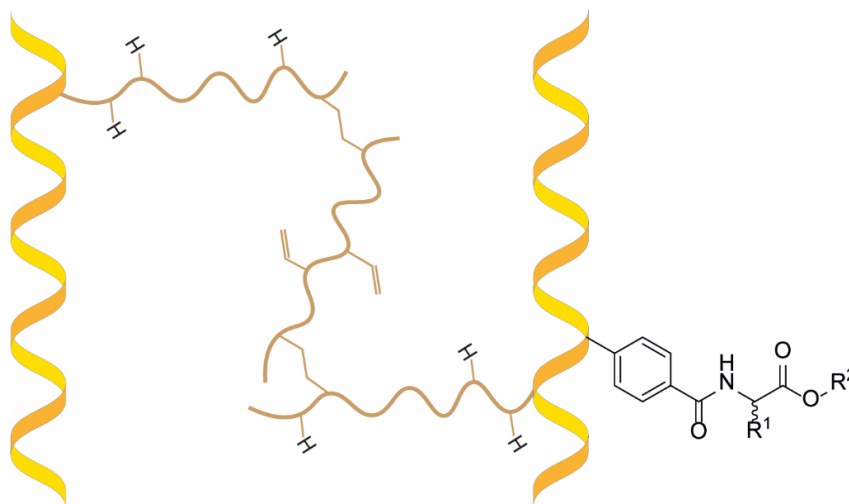
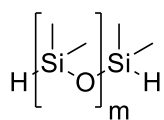
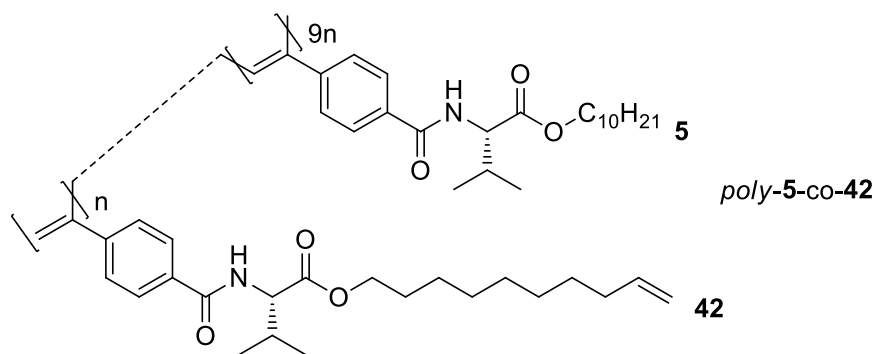


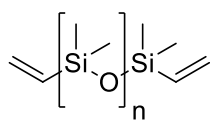
Abbildung 145: Angestrebte Struktur PPA/PDMS-Gele die durch Hydrosilylierung hergestellt werden sollten. Auf literaturbekannten Monomeren basierende PPA- Helices mit Olefin-Gruppen in der Seitenkette sollten durch Hydrosilylierung mit Vinyl- und Hydrid-tragenden PDMS-Ketten vernetzt werden.

Die Herstellung von einsatzfähigen Alignment-Gelen, mit der in Abbildung 146 dargestellten Struktur, durch die nachträgliche Vernetzung von bereits polymerisierten PPAs und PDMS war nicht möglich.



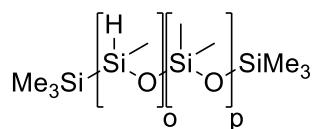
DMS-H21
38

m~59



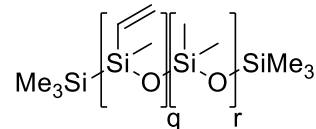
DMS-V21
39

n~79



HMS-082
40

o~6-7
p~72



VDT-731
41

q~28
r~348

Abbildung 146: Struktur des initial eingesetzten PPA-Copolymers *poly-5-co-42* und der zur Vernetzung verwendeten, funktionalisierten PDMS-Ketten **38-41**.

Ziel war es Olefin-funktionalisierte PPAs mit Silan- und Olefin-tragenden PDMS-Ketten durch Hydrosilylierung zu verbinden. Ein Copolymer aus **5** und **42** wurde hergestellt und in Hydrosilylierungsreaktionen, mit dem KARSTEDT-Katalysator, mit Mischungen von **38-41** zur Reaktion gebracht. Während mit dieser Methode die Herstellung reiner PDMS-Gele aus **38-41** ohne PPAs möglich war, scheiterte die Vernetzung der PPA/PDMS-Polymermischung an der Mischbarkeit der beteiligten Polymere. Die eingesetzte Polymerlösung musste so weit verdünnt werden, um Homogenität zu erreichen, dass kein stabiles Gel mehr erhalten werden konnte. Es wurden eine Reihe von Siloxan-tragenden PA-Monomeren hergestellt, um Lösungsvermittelte Polymere für bessere Mischbarkeit zu generieren. Diese sind in Abbildung 148 dargestellt.

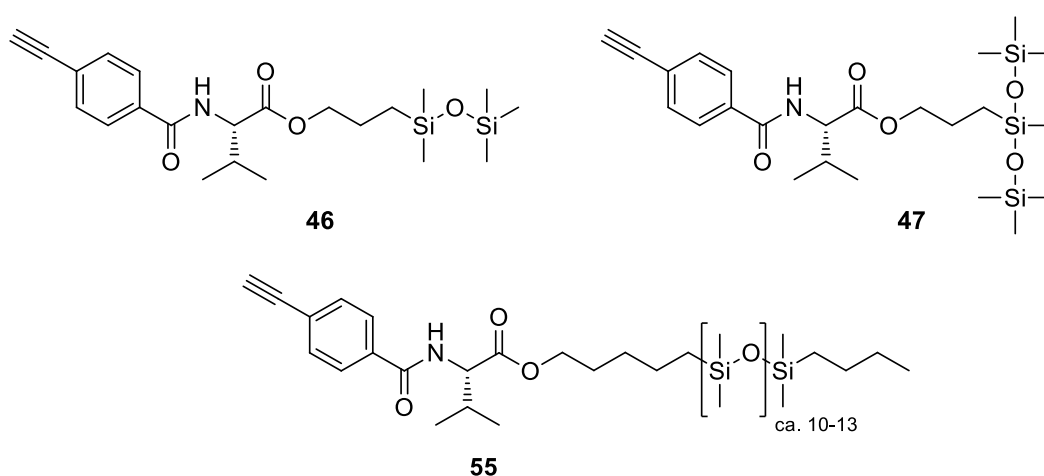


Abbildung 147: Strukturen der Siloxan-vermittelten PA-Monomere.

Leider konnte nur **46** erfolgreich zur Polymerisation gebracht werden. Im Vergleich mit *poly-5-co-42* zeigte *poly-5-co-46* eine verbesserte Mischbarkeit mit PDMS, allerdings reichte der Effekt nicht aus um eine Gelsynthese zu ermöglichen. Wegen des erweiterten Syntheseaufwandes und dem eingeschränkten Parameterspielraum bei der Zusammensetzung wurde das Projekt verworfen.

5.2 Ausblick

5.2.1 Testen der Fähigkeit *multi-alignment* Datensätze zu generieren

Die Klärung der Konfiguration komplexer Analyten, mit vielen Stereozentren oder konformationeller Freiheit bedarf üblicherweise mehr als einem RDC-Datensatz.^[122, 134] Die, in Abschnitt 4.2.2.5 gezeigte Fähigkeit der PPA/PDMS-Gele, für eine Gel/Analyt-Kombination unterschiedliche Orientierungen zu generieren, indem das Lösemittel oder die Messtemperatur verändert werden, könnte die Akquirierung mehrerer Datensätze enorm vereinfachen. Eine erneute Gelsynthese oder Probenpräparation könnte dadurch unnötig werden. Vor dem Hintergrund, dass oftmals nur geringe Mengen eines Naturstoffes ungeklärter Konfiguration vorhanden sind wäre die Reduktion der Proben, die präpariert werden müssen enorm wertvoll. Es besteht jedoch eine gewisse Restwahrscheinlichkeit, dass die so generierten Daten linear abhängig voneinander sind und somit nicht als *multi-alignment* Datensatz eingesetzt werden können.

Die in dieser Arbeit solchermaßen untersuchten Analyten, wie z.B. IPC, sind üblicherweise mit einem einzigen Datensatz sicher zu differenzieren und können somit nicht herangezogen werden, um die Nützlichkeit der Daten zu testen. Daher sollten, durch Temperatur-Variation, an Proben anspruchsvoller Analyten, Messungen durchgeführt werden und die so generierten Daten als *multi-alignment* Datensatz mit der Software *Conarch*⁺ ausgewertet werden. Die Betrachtung *diastereomeric differentiability*, bei Verwendung einer wachsenden Anzahl an Datensätzen sollte Aufschluss darüber geben, ob die Datensätze zur erfolgreichen Differenzierung beitragen.

5.2.2 Verwendung anderer Polymerklassen für die DMSO-kompatiblen Copolymere

Wie in Abschnitt 4.4 diskutiert wurde, besitzt das Konzept der chiral/achiralen Copolymergele das Potential, auch in DMSO eingesetzt werden zu können, allerdings nicht mit PPAs als chiraler Komponente. Diese Polymerklasse ist, mit ihrem inhärent unpolaren Rückgrat, nur mit großer Mühe überhaupt in DMSO quellbar zu machen. Der Erfolg der Lösungsvermittlung war nicht ausreichend um eine schnelle Quellung zu ermöglichen. Zudem sind die Energiebarrieren, um die cis-transoidale Helixstruktur zu stören, recht gering.^[60]

Abhilfe für beide Probleme könnte die Verwendung von Polyisotrilen (PIN) sein. Diese helikalen Polymere besitzen ein deutlich polares Rückgrat als die Polyacetylene. Zudem sind Inversionsbarrieren der, von ihnen gebildeten Helices deutlich höher als die der PPAs,^[60, 174] was sie wahrscheinlich weniger störanfällig durch mechanischen Stress macht. Eine große Anzahl an DMSO-löslichen, helikal-chiralen Polyisotrilen, mit zu *poly-L-ValDecyl poly-5* analogen Strukturen, wurden jüngst von HOSSAIN in ihrer Dissertation vorgestellt.^[159] Mit der LLC-Phase des, in Abbildung 149 gezeigten Polymers, in DMSO gelang ihr die Enantiodifferenzierung von IPC.

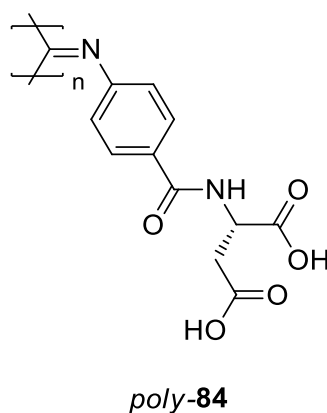


Abbildung 148: Struktur des DMSO-löslichen PINs PIN-L-Asp *poly-84*.

Die Polymerisation von Monomeren dieser Struktur, zusammen mit multifunktionalen, PIN-tragenden Makroquervernetzern, sollte zu quervernetzten Copolymergelen führen, analog zur Synthese der PPA/PDMS-Gele. PINs dieser Struktur stabilisieren ihre Helix ebenfalls durch H-Brücken zwischen den Amidgruppen und müssen, je nach Polymerisationsmethode, um maximale Stereoregularität zu erhalten z.T. in einem geeigneten Lösemittel erhitzt werden. Dabei lösen sich die H-Brücken und die Helix kann sich neu ordnen. Dieser Prozess benötigt üblicherweise mehrere Tage bei Temperaturen von $\geq 100^\circ\text{C}$, was die Höhe der Inversionsbarrieren anschaulich illustriert.

Es ist unklar, inwiefern dieser Prozess auf quervernetzte Gele übertragbar ist. Allerdings konnte HOSSAIN zeigen, dass der Prozess in DMSO, bei Temperaturen bis zu 130 °C durchgeführt werden kann, ohne dass signifikante Abbaureaktionen eintraten.^[159] Dies bäte möglicherweise die Chance, den Quellprozess und den Annealingprozess der Gele nutzbringend zu verbinden und so eine schnelle Homogenisierung der Quadrupolaufspaltung zu fördern. Lediglich hitzelabile Analyten müssten dann nachträglich in das gequollene Gel eindiffundieren. Alternativ müsste untersucht werden, ob auch Polymerisationsmethoden bei denen ein Annealing unnötig ist für die Gelsynthese eingesetzt werden können.

Auch über eine Änderung der achiralen Komponente muss zumindest nachgedacht werden. Während PEG prinzipiell geeignet zu sein scheint, so könnten andere Polymere noch vorteilhaftere Eigenschaften aufweisen. Diese sollten polar sein, mit möglichst beweglichen Ketten und im unvernetzten Zustand idealerweise eine T_g unterhalb der Raumtemperatur aufweisen. Neben PEG könnten z.B. auch polar substituierte, aliphatische Polysulfone zum Einsatz kommen. Je nach Seitenketten sind diese gut löslich in DMSO und können im Labormaßstab einfach hergestellt werden.^[175]

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Methoden

Versuche unter Wasser- und Sauerstoffausschluss wurden in Schlenk-Glasapparaturen durchgeführt. Vor Verwendung der Apparaturen wurden diese mithilfe einer Öldrehschieberpumpe evakuiert und das an der Glasoberfläche gebundene Wasser durch Erhitzen mit einem Heißluftfön entfernt. Anschließend wurden die Apparaturen mit Schutzgas (Argon der Qualität 4.8) geflutet, die Zugabe der Substanzen erfolgte mittels Spritzen/Septentechnik oder im Argon-Gegenstrom.

Wasserfreie Lösungsmittel (abs.):

Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et₂O) und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon, Dichlormethan, Chloroform und Triethylamin über CaH₂ abdestilliert. Dioxan, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) und Pyridin wurden bereits im trockenen Zustand erworben und über Molekularsieb in Septenflaschen gelagert.

Entgaste Lösungsmittel (deg.):

Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde entweder mit Hilfe einer Kanüle für 30 min Argon durch das Lösungsmittel geleitet oder, für Polymerisationsreaktionen, die „freeze-pump-thaw“-Technik angewandt. Die Lösungsmittel wurden dabei in einem Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff eingefroren und der Kolben anschließend mit einer Öldrehschieberpumpe evakuiert. Nach dem vollständigen Auftauen des Lösungsmittels wurde der Kolben mit Argon begast und der Prozess weitere 2 mal wiederholt.

Edukte und Reagenzien:

Die kommerziell erworbenen Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Grüssing, Carbolutions, Alfa Aesar, Gelest) gekauft und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Dünnschichtchromatographie (DC):

Qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Kieselgelplatten von Macherey Nagel & Co. (polygram-SilG/UV254, Schichtdicke von 0.2 mm). Die Laufmittelgemische wurden jeweils direkt vor der Chromatographie präpariert. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen und unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht. Alternativ wurde mit 1%-iger Kaliumpermanganatlösung angefärbt und durch Erhitzen mit einem Heißluftfön entwickelt. Zur Fixierung der Chromatogramme wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad herausgelöst. Bei Reaktionen mit primären Aminen, speziell Aminosäuren, wurde stattdessen eine 1%-ige Ninhydrin-Lösung in Aceton verwendet.

Flash-Säulenchromatographie:

Für die Flash-Säulenchromatographie kamen Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH zum Einsatz. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (15 - 40 μm) der Firma *Merck* verwendet. Die Trennungen wurden bei einem Überdruck von 2.0-2.5 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel durch Spülen mit MeOH, EE und PE konditioniert. Die Elution der einzelnen Fraktionen wurde diskontinuierlich, durch Dünnschichtchromatographie der gesammelten Fraktionen überprüft.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR):

NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern DRX 300, AC 300 und DRX 500 der Firma *Bruker* aufgenommen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Gele wurden ausschließlich auf einem DRX 500 der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Auswertung der 1D- und 2D-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software *TopSpin 3.5.pl7* bzw. 4.0.6 der Firma *Bruker*. Die jeweilige Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel und die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und wurden bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren am Signal des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert:

CDCl_3 (δ (CHCl_3)) = 7.260 ppm, δ (CDCl_3) = 77.16 ppm)

CD_3OD (δ (CHD_2OD)) = 3.310 ppm, δ (CD_3OD) = 49.00 ppm)

DMSO-d_6 (δ ($(\text{CHD}_2)\text{SO}(\text{CD}_3)$)) = 2.500 ppm, δ ($(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)$) = 39.52 ppm)

D_2O (δ (HDO)) = 4.79 ppm

Die Feinstrukturen der Protonen-Signale sind mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: *s* für Singulett, *d* für Dublett, *t* für Triplett, *q* für Quartett, *quint* für Quintett, *m* für Multipllett, *dd* für Doppeldublett, *dt* für Doppeltriplett, *ddd* für Dreifachdublett. Augenscheinliche Multiplizitäten, welche aus einer Überlappung von Signalen resultiert, bei denen der Abstand und eine Kopplungskonstante aufeinander fallen (*pseudo*-Multipletts), werden mit einem vorangestellten *p* markiert. Führt die Überlappung zweier Dubletts z.B. zu einem augenscheinlichen Triplett wird dieses mit *pt* markiert. Die chemische Verschiebung der ¹³C-Signale wurde den breitbandentkoppelten Spektren entnommen und deren Zuordnung erfolgte aus den DEPT- und 2D-Spektren. Die Nummerierung in den Grafiken entspricht nicht den IUPAC-Regeln und dient lediglich der Übersicht.

Massenspektrometrie (MS):

EI-MS-Spektren wurden mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 der Firma *Finnigan* aufgenommen. ESI, APCI und APPI Messungen, sowie deren hochaufgelöste Varianten wurden an eine Impact II Massenspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* aufgenommen. Die MALDI-TOF Messungen wurden an einem Autoflex speed Massenspektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt. Die unter den Synthesen angegebenen gefundene Massen wurden, wenn nicht explizit anders angegeben, hochauflösend aufgenommen.

IR-Spektroskopie:

Infrarot-Spektren wurden mit einem Spectrum Two FTIR-Spektrometer der Firma *Perkin Elmer* aufgenommen. Die Proben wurden als Film oder KBr-Platten präpariert, oder als Lösung direkt auf einem ATR-Kristall gemessen (in Klammern angegeben).

Schmelzpunktbestimmung:

Schmelzpunkte wurden mithilfe der Apparatur SG2000 des Herstellers HWS Laboratoriumstechnik bestimmt.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC):

Die GPC wurde mit einer HPLC-Pumpe der Firma *Jasco* bei einem Fluss von 1.0 ml/min und einem Druck von 35-38 bar bei 30°C durchgeführt. Dabei wurden zwei MZ-Gel-Sdplus 10⁻³ Å und 10⁻⁵ Å Säulen der Firma MZ-Analysetechnik verwendet. Zur Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG eingesetzt. Ca. 3 mg Polymer wurden in THF gelöst und mit 1 Tropfen Toluol als internem Standard pro 10 ml Lösungsmittel versetzt. 100 µl dieser Lösung wurden injiziert und mit THF als Laufmittel vermessen. Zur Detektion wurde ein UV975-Detektor der Firma *Jasco* eingesetzt und bei 254 nm betrieben. Die Chromatogramme wurden mithilfe der Software WinGPC der Firma Polymer Standard Service GmbH ausgewertet.

CD-Spektroskopie:

Circulardichroismus-Messungen wurden in einer 1 cm Quarzglasküvette mit dem Spektropolarimeter J-810 der Firma *Jasco* durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden in absolutierter Form verwendet. Es wurde jeweils eine Probenkonzentration von 2-3 mg/250 mL gewählt. Für jede Messung wurden je 10 Scans durchgeführt. Von den ermittelten Daten wurden die gemessenen Nullwerte des reinen Lösungsmittels subtrahiert. Die Umrechnung der gemessenen Elliptizitäten in molare Elliptizitäten erfolgte nach Gleichung (20):

$$[\theta] = \frac{\theta * M * V}{10 * m * d} \quad (20)$$

$[\theta]$...molare Elliptizität [deg*cm²/mol]

θ ...Elliptizität [mdeg]

M ...Molmasse einer Wiederholungseinheit [g/mol]

V ...Volumen der Stammlösung [mL]

m ...Masse der Probe [mg]

d ...Schichtdicke der Küvette [cm]

c ...Probenkonzentration [mol/L]

Die gleichzeitig gemessene Absorption wird durch Gleichung (21) in molare Extinktionskoeffizienten umgerechnet:

$$\varepsilon = \frac{A \cdot M \cdot V}{m \cdot d} \quad (21)$$

ε ...molarer Extinktionskoeffizient [L/mol*cm]

V...Volumen der Stammlösung [L]

A...Absorption

m...Masse der Probe [g]

M...Molmasse einer Wdh.-Einheit [g/mol]

Drehwerte:

Drehwerte wurden am Polarimeter MCP 300 der Firma *Anton Paar* in Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 dm, bei Wellenlängen von 589 nm, 579 nm, 546 nm, 436 nm, 405 nm und 365 nm gemessen. Die Proben wurden vor jeder Messung 10 min. lang von der geräteeigenen Peltier-temperatureinheit auf 20°C temperiert. Die zu untersuchenden Proben wurden aus Stammlösungen von etwa 20 mg (bezüglich Polymeren) bzw. 100 mg (bezüglich kleinen organischen Verbindungen) Substanz in 10 ml trockenem Chloroform bzw. trockenem DMSO entnommen. Die Umrechnung der Messwerte in die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^T$ erfolgte durch die Gerätesoftware.

Zentrifugation:

Polymersuspensionen wurden mithilfe der Tischzentrifuge Rotina 46 der Firma *Hettich* zentrifugiert.

SVD-Analysen:

Für die Singulärwertzerlegungen wurde die Software Conarch⁺ verwendet. Die Inputfehler für die in den CLIP-HSQC-NMR-Spektren gemessenen Kopplungen wurden durchgehend auf 0.5 Hz festgelegt.

Laborjournalnummern:

Die Laborjournalnummern JG-### sind den Verbindungen bzw. Reaktionen (ensochemlab) zugeordnet. Die Kennzeichnung der analytischen Dokumente und Dateien bezieht sich auf die Laborjournalnummern.

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

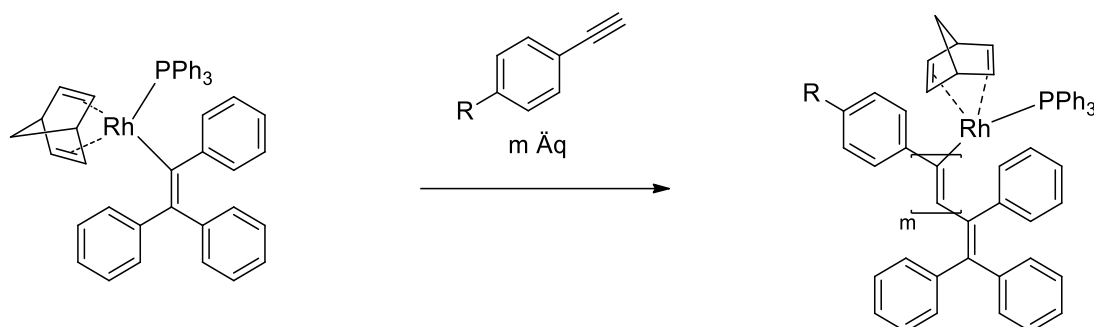
Allgemeine Arbeitsvorschrift 1: Synthese von Aminosäureestern

In einem Rundkolben werden 1 Äq des entsprechenden Alkohols vorgelegt und pro Hydroxygruppe mit 1.05 Äq Aminosäure und 1.5 Äq *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol suspendiert (0.1-0.2 M bezogen auf den Alkohol). Die Suspension wird unter Wasserabscheidung zum Rückfluss erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird und eine DC-Kontrolle keinen vorhandenen Alkohol mehr anzeigt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand vorsichtig in einer Mischung aus EE und gesättigter aq. NaHCO₃-Lösung aufgenommen. Anschließend werden die Phasen getrennt, die organische Phase wird getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Ester wird als Öl erhalten, welches ausreichend rein ist um direkt für Folgereaktionen eingesetzt zu werden, oder nach Bedarf Säulenchromatographisch gereinigt werden kann.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2: Amidierung mit *p*-Acetylenbenzoylchlorid

In einem Rundkolben wird 1 Äq des Amins bzw. des Ammoniumsalzes als 0.1 M Lösung in DCM vorgelegt und mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung versetzt (10 Äq bezogen auf das Amin). Nach dem Ende eventueller Gasbildung wird ein Tropftrichter mit einer Lösung von 1 Äq des Säurechlorids pro Aminogruppe in DCM (0.1 M) und einem Blasenähler aufgesetzt und die Lösung unter Rühren langsam zugetropft. Nach Ende der Gasbildung wird weitere 30 min gerührt, anschließend werden die Phasen getrennt, die organische Phase getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird anschließend Säulenchromatographisch gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3: Polymerisierung eines Monomers mittels des Rhodium-TPV-Katalysators



Ein SCHLENK-Reaktionsgefäß mit Glasstopfen wird mit einem Rührmagnet versehen und unter Hochvakuum drei Mal mittels eines Gasbrenners ausgeheizt und dazwischen mit Argon begast. Anschließend wird das zu polymerisierende Monomer im Gegenstrom in das Gefäß gegeben, mit genug geeignetem, absolutiertem und entgasten Lösemittel versetzt um eine 0.2 molare Lösung herzustellen und ein Septum aufgesetzt. Dabei wird für alle Monomere für DMSO-kompatiblen Medien DMF verwendet, für alle anderen THF. Sobald eine klare homogene Lösung entstanden ist wird unter regem Rühren der Katalysator durch das Septum eingespritzt. Dabei wird darauf geachtet die gesamte Katalysatormenge schnell und vollständig direkt in die Lösung zu geben.

Bei erfolgreicher Polymerisation bildet sich bereits nach 30-60 min eine dickflüssige tiefgelbe bis orangefarbene Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch weiter 14 h bei RT gerührt. Zur Isolation des Polymers wird die Lösung in der zehnfachen Menge eines geeigneten nicht-Lösemittels gefällt. Dabei wird für alle DMSO-kompatiblen Polymere Diethylether verwendet, für alle anderen Polymere wird Methanol verwendet. Das Polymer wird durch Zentrifugieren und Dekantieren vom Überstand getrennt, nochmals gelöst und ein weiteres Mal gefällt. Zur Lagerung und einfachen Verwendung wird das Polymer anschließend mit einer Konzentration von 35 mg/ml in einem geeigneten Lösemittel aufgenommen und lyophilisiert. Dabei wird bei den DMSO-kompatiblen Polymeren sofern möglich Wasser verwendet, bei allen anderen Benzol.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4: Herstellung eines quervernetzten Polymer-Sticks

Die Reaktionsgefäße werden präpariert, indem ca. 7 cm lange, einseitig abgeschmolzene Glasröhrchen 16 h lang mit einer 1:1 v:v Mischung von Dimethyldichlorsilan und Trimethylchlorsilan behandelt werden um die Oberfläche zu hydrophobisieren. Anschließend werden die Röhrchen mit DCM gewaschen und bei 50°C im Trockenschrank bis zur weiteren Verwendung gelagert.

Für die Herstellung der Sticks werden diese Röhrchen in einem 50 ml Schlenk-Finger mit Glaswolle in einer aufrechten Position fixiert, das Gefäß mit einem Glasstopfen verschlossen und das gesamte Reaktionsgefäß dreimal im Hochvakuum ausgeheizt. Anschließend wird der Raum zwischen Röhrchen und Wand des Schlenkgefäßes mit abs. THF geflutet um später eine Wärmeübertragung zu gewährleisten und das Reaktionsgefäß in einem Heizbad bei 30°C temperiert.

In einem 5 ml Schraubvial werden Monomer und Vernetzer eingewogen. Im Falle eines flüssigen Vernetzers wird eine 50 w% Stammlösung in abs. entg. THF hergestellt und diese eingewogen. Die Vials werden vorsichtig mit Argon gespült und das abs. entg. Lösemittel wird eingefüllt. Dabei wird für DMSO-kompatible Systeme auf PEG-Basis DMF verwendet, für die Systeme auf PDMS-Basis THF. Die Ansätze werden dabei so dimensioniert, dass die Lösung später ca. 2/3 der Röhrchen füllt und den THF-Spiegel im Schlenkgefäß nicht übersteigt (~0.8-1 ml). Die Vials werden geschüttelt bis sich eine vollständig homogene Lösung gebildet hat.

Die Lösungen werden im Argon-Gegenstrom in die Röhrchen eingefüllt. Dabei wird stets eine Spritze mit mind. 1 ml zusätzlichem Volumen und eine Kanüle verwendet, welche bis auf den Boden der Röhrchen reicht. Sobald ein Röhrchen befüllt ist wird die Katalysator-Lösung, ebenfalls im Gegenstrom, in das Röhrchen gegeben. Anschließend wird sofort, zügig alle im Röhrchen befindliche Flüssigkeit wieder auf die Spritze gezogen, welche zum Einfüllen der Lösung verwendet wurde. Der Stempel der Spritze wird komplett zurückgezogen, wodurch mind. 1 ml Argon durch die Lösung strömt und diese durchmischt. Die Lösung wird zurück in das Röhrchen gefüllt und der Vorgang noch zweimal wiederholt. Die nun homogen gelbe Lösung färbt sich bei erfolgreicher Polymerisation, je nach Konzentration und Lösemittel, nach und nach dunkler gelb bis orange, oder rot bei DMSO-kompatiblen Sticks, und erstarrt innerhalb der ersten 10-30 min nach Initiierung. Die Reaktion wird stets für mind. 14 h bei 30°C durchgeführt.

Die Aufarbeitung erfolgt abhängig vom jeweiligen Lösemittel.

Für Polymerisationen in THF werden die Röhrchen aus dem Reaktionsgefäß entnommen und für eine Woche lichtgeschützt, aber unverschlossen gelagert. Nach dieser Zeit ist das Lösemittel gänzlich verdunstet und die Stäbchen können vorsichtig aus den Röhrchen entfernt werden. Um den Katalysator, sowie verbleibendes Monomer, oder Oligomere zu entfernen werden die Stäbchen einzeln, in verschlossenen Schraubgefäßen in DCM gequollen. Nach 24 h wird das Lösemittel getauscht, und nach weiteren 24 h durch THF ersetzt. Nach finalen 24 h wird das Lösemittel entfernt und die gequollenen Stäbchen werden, mit großer Vorsicht, wieder in hydrophobisierte Glasröhrchen mit geeignetem Innendurchmesser ($\geq 1\text{cm}$) gegeben. Dies stellt sicher, dass die Trocknung so langsam stattfindet, dass sich keine Spannungsrisse im Gel bilden. Nach weiteren 5-7 Tagen ist die Trocknung abgeschlossen.

Für Polymerisationen in DMF muss zunächst das DMF durch ein flüchtigeres Lösemittel ersetzt werden. Dafür werden die Glasröhrchen, mitsamt den darin befindlichen Gelen, für 5 Tage unter THF gelagert. Anschließend erfolgt die Aufarbeitung analog zur Polymerisation in THF, wobei das DCM durch DMSO ersetzt wird und zwei Quellzyklen mit THF statt einem erfolgen. Die Enden der Stäbchen werden entfernt und die Gele werden bis zur Verwendung lichtgeschützt gelagert.

Herstellung eines Rhodium-TPV-Katalysators

Variante A:

Die Herstellung des Rh-TPV-Katalysators erfolgt analog zu der von KREITER^[64] ausgearbeiteten Methode. Dafür werden zwei Schlenkkolben vorbereitet, indem sie mit einem Rührmagnet versehen und dreimal ausgeheizt werden. Zudem werden in zwei weiteren ausgeheizten Schlenkkolben THF und Diethylether entgast. In einem Schlenkkolben werden 335.2 mg (1 mmol) Triphenylvinylbromid vorgelegt und in 20 ml Diethylether gelöst, um eine 0.05 M Lösung zu erhalten. Im Gegenstrom werden einige kleine Stücke elementaren Lithiums zugegeben, welche unmittelbar zuvor unter Argon geschnitten wurden. Die Reaktionsmischung wird bei RT gerührt, bis sich die Lösung vollständig dunkelviolet gefärbt hat (~30 min). Diese TPV-Li- Stammlösung wird zur Herstellung des Katalysators eingesetzt.

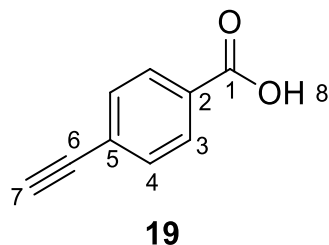
In der Zwischenzeit werden im zweiten Schlenkkolben 12.16 mg (0.026 mmol; 1 Äq) $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ sowie 41.51 mg Triphenylphosphin (0.158 mmol; 6 Äq) vorgelegt und in 3.13 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 2.09 ml (0.105 mmol; 4 Äq) der TPV-Li-Stammlösung gegeben und die resultierende, rötliche Lösung wird 15 min bei 30 °C gerührt. Dies ergibt eine 0.01 M Lösung des Katalysators.

Variante B:

Ein funktional identisch einzusetzender Katalysator kann nach einer Methode von TANIGUCHI et al.^[176] hergestellt werden. Dafür werden 9.22 mg (0.02 mmol; 1 Äq) $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ zusammen mit 7.32 mg (0.06 mmol; 3 Äq) Phenylboronsäure und 21.40 mg (0.12 mmol; 6 Äq) Diphenylacetylen in 0.20 ml entg. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren werden 12 μl (0.10 mmol; 5 Äq) einer wässrigen 50% w/v KOH-Lösung zugegeben und die Mischung 5 min bei 0°C und anschließend 20 min bei RT gerührt. Die resultierende braune Lösung wird mit 31.50 mg (0.12 mmol; 6 Äq) Triphenylphosphan versetzt, wobei sich ein weißer Niederschlag und eine orange-rote Lösung bilden. Diese wird mit 3.79 ml entg. THF versetzt um eine 0.01 M Lösung des Katalysators zu erhalten.

6.3 Synthesen

Synthese von *p*-Ethinylbenzoesäure **19**

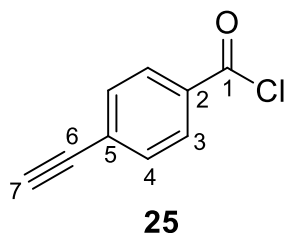


Angelehnt an eine Synthese von Qi et al.^[137] werden in einem Dreihalskolben mit Kühler unter Argon 300 ml abs. THF und 300 ml abs. Triethylamin entgast. Anschließend werden 50.40 g (234.4 mmol; 1 Äq) *p*-Brombenzoesäuremethylester **17** in der Mischung gelöst und sukzessive 822.5 mg (1.17 mmol; 0.005 Äq) Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 614.7 mg (2.34 mmol; 0.01 Äq) Triphenylphosphan und 446.4 mg (2.34 mmol; 0.01 Äq) Kupferiodid, sowie 23.66 g (281.2 mmol; 1.2 Äq) 2-Methyl-3-butin-2-ol zugegeben. Die orangefarbene Lösung wird auf 60 °C erwärmt und 16 h lang gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt und sich die Lösung langsam dunkler färbt. Nach Ende der Reaktion wird die Lösung durch eine 1.5 cm dicke Kieselgelpackung gefiltert um das ausgefallene Triethylammoniumbromid abzufiltern und es wird mit Ethylacetat nachgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösemittel befreit und das kristalline Zwischenprodukt **18** aus Toluol mit Aktivkohle umkristallisiert. Es werden 40.74 g (186.7 mmol; 79.7 %) farblose Kristalle erhalten. Diese werden in 900 ml Toluol suspendiert, mit 33.52 g frisch gemörsertem Kaliumhydroxid versetzt und die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren 16 h lang zum Rückfluss erhitzt. Die erhaltene bronzefarbene Suspension wird auf RT abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird zweimal mit 100 ml Toluol gewaschen und anschließend in 600 ml Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird mit konz. Salzsäure auf pH 1 gebracht wobei ein beige-gelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abgefiltert und der Filterrückstand in 500 ml Ethylacetat gelöst. Die Lösung wird mit brine gewaschen, getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Die Titelverbindung wird als beige-gelber Feststoff erhalten. Die ¹H-NMR-Daten entsprechen den Literaturangaben. (JG-384)

Ausbeute: 26.10 g (178.6 mmol; 76%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ = 13.05 (s (breit); 1H; 8), 7.93 (d; *J* = 8.3 Hz; 2H; 3), 7.58 (d; *J* = 8.3 Hz; 2H; 4), 4.41 (s; 1H; 7).

Synthese von *p*-Ethinylbenzoylchlorid **25**



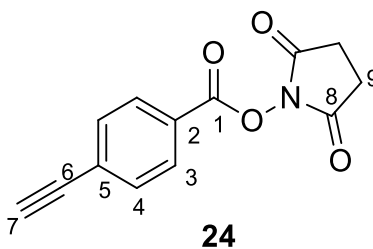
Die Synthese von *p*-Ethinylbenzoylchlorid **25** erfolgt in einer nach CHEUK et. al.^[139] abgewandelten Synthese. Die verwendete *p*-Ethinylbenzoesäure **19** wird vor der Verwendung gereinigt, indem eine Lösung der Säure in Ethylacetat mit Aktivkohle zum Sieden erhitzt wird, im heißen Zustand filtriert und anschließend im Vakuum vom Lösemittel befreit wird. 8.00 g (54.7 mmol; 1 äq) *p*-Ethinylbenzoesäure **19** werden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter unter Argon-Atmosphäre in 150 ml abs. DCM suspendiert und die Suspension mit 0.4 ml abs. DMF versetzt. Waschflaschen mit verdünnter NaOH-Lösung werden an die Apparatur angeschlossen und 11.07 g Thionylchlorid (93.1 mmol; 1.7 äq) werden unter Rühren langsam zugetropft und die Lösung anschließend zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 2 h Reaktionszeit entsteht eine klare Lösung und die Gasbildung kommt zum Erliegen. Die Lösung wird abgekühlt, gefiltert und im Hochvakuum vom Lösemittel und dem überschüssigen Thionylchlorid befreit. Die Titelverbindung wird als bräunlicher, kristalliner Feststoff erhalten. Die Identität und Reinheit des Produktes werden durch NMR-Spektroskopie überprüft, die erhaltenen Signale stimmen mit der Literatur überein. Das Produkt wurde bis zur weiteren Verwendung unter Argon bei -16 °C gelagert und war unter diesen Bedingungen über mehrere Tage stabil. (JG-185)

Ausbeute: 8.90 g (54.1 mmol; 99%).

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ = 7.93 (d; *J* = 8.5 Hz; 2H; 3), 7.58 (d; *J* = 8.5 Hz; 2H; 4), 4.41 (s; 1H; 7).

¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 300 K): δ = 166.47 (1), 132.10 (2), 131.86 (4), 129.44 (3), 126.03 (5), 83.50 (6), 82.69 (7).

Synthese des *p*-Ethynylbenzoesäure-NHS-Aktivester **24**

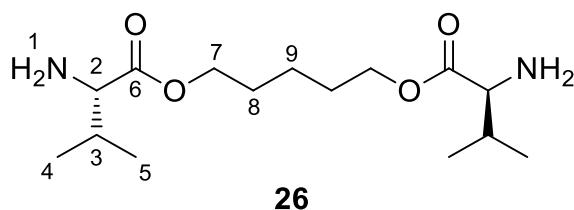


Die Synthese von des NHS-Aktivesters erfolgt mittels einer Carbodiimid-vermittelten Kopplung, analog zur Literatur^[138]. Die verwendete *p*-Ethynylbenzoesäure **19** wird vor der Verwendung gereinigt, indem eine Lösung der Säure in Ethylacetat mit Aktivkohle zum Sieden erhitzt wird, im heißen Zustand filtriert und anschließend im Vakuum vom Lösemittel befreit wird. 2.16 g (14.8 mmol; 1 äq) *p*-Ethynylbenzoesäure werden unter Argon-Atmosphäre in 60 ml abs. THF gelöst. Anschließend werden 2.06 g (17.9 mmol; 1.21 Äq), N-Hydroxysuccinimid **23** 3.77 g (19.6 mmol; 1.32 Äq) 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid-Hydrochlorid (EDC*HCl) und 6 ml (4.38 g; 43.6 mmol; 2.95 Äq) TEA zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird zunächst das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml DCM aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit 40 ml 2M Salzsäure und Wasser extrahiert, getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Die Titelverbindung wird als gelblicher, kristalliner Feststoff erhalten der durch Umkristallisation aus Hexan/EE weiter gereinigt wird. Die Identität und Reinheit des Produktes werden durch NMR-Spektroskopie überprüft, die erhaltenen Signale stimmen mit der Literatur überein. (JG-065)

Ausbeute: 3.10 g (12.7 mmol; 86%).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.09 (d; *J* = 8.6 Hz; 2H; 3), 7.61 (d; *J* = 8.6 Hz; 2H; 4), 3.31 (s; 1H; 7); 2.91 (s; 4H; 9).

Synthese des Pentandiol-valin-diesters **26**



Der AAV 1 folgend werden 3.38 g Pentandiol **20** (32.45 mmol; 1.00 Äq) und 8.00 g (68.29 mmol; 2.10 Äq) L-Valin werden zusammen mit 17.64 g (102.44 mmol; 3.15 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure monohydrat in Toluol zur Reaktion gebracht. Nach der basischen Aufarbeitung wird die Titelverbindung als schwach-gelbes Öl erhalten, welches im Verlauf mehrerer Tage teilweise kristallisiert. (JG-071)

Ausbeute: 8.59 g (28.39 mmol; 87.5 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.05 (t; J =6.5 Hz; 2H; 7a), 4.04 (t; J =6.5 Hz; 2H; 7b), 3.21 (d; J =4.9 Hz; 2H; 2), 1.94 (m 2H; 3), 1.61 (m; 4H; 8), 1.47 (s; 4H; 1), 1.37 (m; 2H; 9), 0.90 (d; J =6.9 Hz; 2H; 4/5), 0.82 (d; J =6.9 Hz; 2H; 4/5).

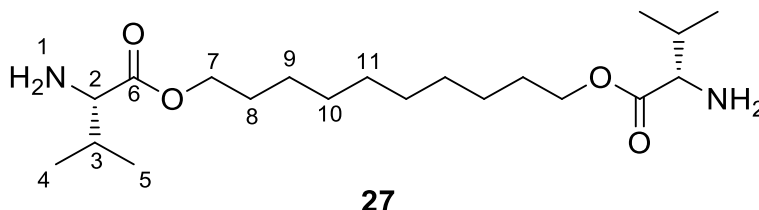
¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 175.46 (6), 64.37 (7), 59.93 (2), 32.13 (3), 28.25 (8), 22.50 (9), 19.27 (4/5), 17.17 (4/5).

APCI-MS (C₁₅H₃₀N₂O₄) m/z [M+H]⁺: berechnet: 303.228 gemessen: 303.228.

ORD (CHCl₃):

$[\alpha]_{589}^{20} = 16.65$	$[\alpha]_{579}^{20} = 16.15$
$[\alpha]_{546}^{20} = 20.65$	$[\alpha]_{436}^{20} = 40.40$
$[\alpha]_{405}^{20} = 49.35$	$[\alpha]_{365}^{20} = 72.20$

Synthese des Decandiol-valin-diesters **27**



Der AAV 1 folgend werden 6.00 g Decandiol **21** (33.39 mmol; 1.00 Äq) und 8.21 g (70.13 mmol; 2.1 Äq) L-Valin werden zusammen mit 19.06 g (100.18mmol; 3.00 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure monohydrat in Toluol zur Reaktion gebracht. Nach der basischen Aufarbeitung wird die Titelverbindung als farbloses Öl erhalten. (JG-099)

Ausbeute: 12.20 g (32.75 mmol; 98.1 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.06 (m; 4H; 7), 3.23 (d; *J*=4.9 Hz; 2H; 2), 1.98 (m; 2H; 3), 1.59 (pq; *J*=6.9 Hz; 4H; 8), 1.44-1.20 (m; 10H; 9-11), 1.38 (s; 4H; 1), 0.93 (d; *J*=6.9 Hz; 6H; 4/5), 0.86 (d; *J*=6.9 Hz; 6H; 4/5).

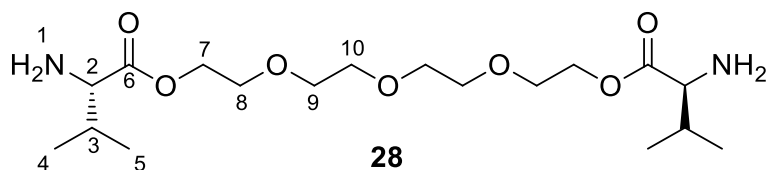
¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 175.69 (6), 64.83 (7), 60.04 (2), 32.22 (3), 29.43 (8), 29.20 (9), 28.69 (10), 25.95 (11), 19.36 (4/5), 17.23 (4/5).

APCI-MS (C₂₀H₄₀N₂O₄) *m/z* [M+H]⁺: berechnet: 373.306 gemessen: 373.306.

ORD (CHCl₃):

$[\alpha]_{589}^{20} = 19.70$	$[\alpha]_{579}^{20} = 19.30$
$[\alpha]_{546}^{20} = 24.10$	$[\alpha]_{436}^{20} = 47.10$
$[\alpha]_{405}^{20} = 57.70$	$[\alpha]_{365}^{20} = 85.25$

Synthese des Tetraethylenglycol-valin-diesters **28**



Der AAV 1 folgend werden 6.50 g Tetraethylenglycol **22** (33.46 mmol; 1.00 Äq) und 8.23 g (70.27 mmol; 2.1 Äq) L-Valin werden zusammen mit 19.10 g (100.38 mmol; 3.00 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure monohydrat in Toluol zur Reaktion gebracht. Nach der basischen Aufarbeitung und mehrfachen Extraktion der wässrigen Phase wird die Titelverbindung als schwach-braunes Öl erhalten. (JG-098)

Ausbeute: 6.68 g (17.02 mmol; 50.9 %).

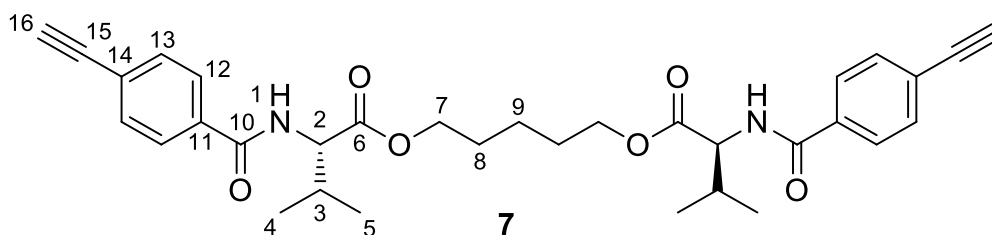
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.23 (m; 4H; 7), 3.66 (t; J =4.9 Hz; 4H; 8), 3.57-3.61 (m; 8H; 9-10), 3.28 (d; J =4.9 Hz 2H; 2), 1.99 (m; 2H; 3), 1.83 (s; 4H; 1), 0.93 (d; J =6.9 Hz; 6H; 4/5), 0.86 (d; J =6.9 Hz; 6H; 4/5).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 175.41 (6), 70.66 (10), 70.57 (9), 69.14 (8), 63.64 (7), 59.88 (2), 32.09 (3), 19.26 (4/5), 17.25 (4/5).

APCI-MS (C₁₈H₃₆N₂O₇) m/z [M+H]⁺: berechnet: 393.259 gemessen: 394.259.

ORD (CHCl₃): $[\alpha]_{589}^{20} = 12.90$ $[\alpha]_{579}^{20} = 12.00$
 $[\alpha]_{546}^{20} = 16.00$ $[\alpha]_{436}^{20} = 32.65$
 $[\alpha]_{405}^{20} = 39.90$

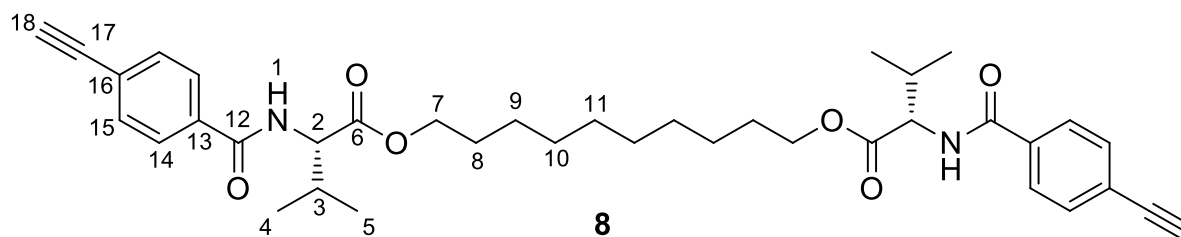
Synthese des C5-Vernetzers 7



Zur Synthese des C5-Vernetzers werden 1.50 g (4.96 mmol; 1 Äq) des Pentandiol-Valin-Diesters **20** zusammen mit 2.41 g (9.92 mmol; 2 Äq) des NHS-Aktivesters **24** in 80 ml abs. THF gelöst und 16 h zum Sieden erhitzt. Nach Ende der Reaktion wird das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml DCM aufgenommen. Die Lösung wird mit 2M HCl und Wasser extrahiert, getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der erhaltene leicht bräunliche, amorphe Feststoff wird säulenchromatographisch mit PE/EE 2:1 aufgereinigt. Die Titelverbindung wird als farbloser Feststoff erhalten. (JG-073)

Ausbeute:	1.77 g (3.17mmol; 64 %).
¹H-NMR (300 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 7.74 (d; <i>J</i> = 8.5 Hz; 4H; 12), 7.53 (d; <i>J</i> = 8.5 Hz; 4H; 13), 6.67 (d; <i>J</i> = 8.5 Hz; 2H; 1), 4.74 (dd, <i>J</i> = 8.5 Hz 4.9 Hz; 2H; 2), 4.17 (t; <i>J</i> = 6.5 Hz; 4H; 7), 3.19 (s, 2H, 16), 2.27 (m; 2H; 3), 1.71 (m; 4H; 8), 1.47 (m; 2H; 9), 0.99 (pt, <i>J</i> = 7.1Hz; 12H; 4+5).
¹³C-NMR (300 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 172.26 (6), 166.65 (10), 134.25 (14), 132.42 (13), 127.16 (12), 125.74 (11), 82.83 (15), 79.72 (16), 65.22 (7), 57.69 (2), 31.72 (3), 28.27 (8), 22.53 (9), 19.15 (4/5), 18.11 (4/5).
APCI-MS (C ₃₃ H ₃₈ N ₂ O ₆) m/z [M+H] ⁺ :	berechnet: 559.280 gemessen: 559.280.
ORD (CHCl ₃):	[α] ₅₈₉ ²⁰ = 40.85 [α] ₅₇₉ ²⁰ = 41.10 [α] ₅₄₆ ²⁰ = 49.35 [α] ₄₃₆ ²⁰ = 90.45

Synthese des C10-Vernetzers 8



Der AAV2 folgend werden 5 g (13.4 mmol; 1 Äq) des Decandiol-Valin-Diesters **21** mit 4.41 g (26.8 mmol; 2 Äq) *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** umgesetzt. Der erhaltene bräunliche, amorphe Feststoff wird säulenchromatographisch sukzessive mit PE/EE 3:1 und 2:1 aufgereinigt und das erhaltene Produkt zusätzlich aus Hexan/EE umkristallisiert. Die Titelverbindung wird als farbloser Feststoff erhalten. (JG-MG-06)

Ausbeute:

7.08 g (11.26 mmol; 84 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 7.76 (d; J =8.5 Hz; 4H; 14), 7.56 (d; J =8.5 Hz; 4H; 15), 6.63 (d; J =8.5 Hz; 2H; 1), 4.76 (dd, J =8.5 Hz 4.7 Hz; 2H; 2), 4.17 (m; 4H; 7), 3.20 (s, 2H, 18), 2.28 (dq; J =6.8 Hz, 6.8 Hz, 4.7 Hz; 2H; 3), 1.66 (m; 4H; 8), 1.41-1.24 (m; 12H; 9-11), 0.99 (pt, J =6.8 Hz; 12H; 4+5).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 172.18 (6), 166.43 (12), 134.20 (16), 132.33 (15), 127.02 (14), 125.63 (13), 82.76 (17), 79.56 (18), 65.61 (7), 57.50 (2), 31.71 (3), 29.34 (10/11), 29.11 (10/11), 28.54 (8), 25.84 (9), 18.99 (4/5), 17.93 (4/5).

APCI-MS (C₃₈H₄₈N₂O₆) m/z [M+H]⁺: berechnet: 629.359 gemessen: 629.359.

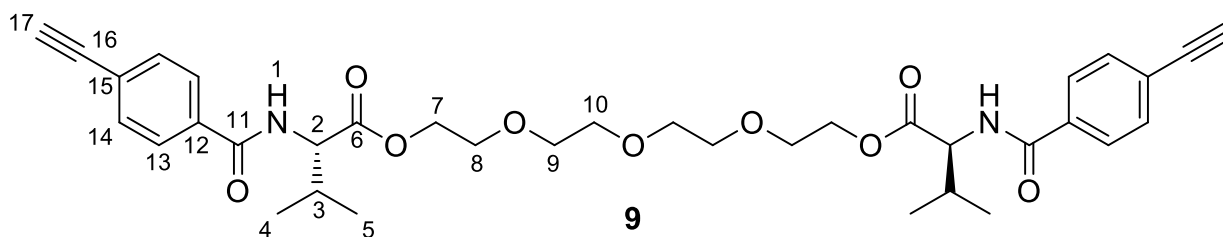
ORD (CHCl₃):

$[\alpha]_{589}^{20} = 28.75$ $[\alpha]_{579}^{20} = 28.75$
 $[\alpha]_{546}^{20} = 34.75$ $[\alpha]_{436}^{20} = 63.20$

EA:

berechnet: C 72.58 %; H 7.69 %; N 4.46 %.
gefunden: C 72.70 %; H 7.84 %; N 4.36 %.

Synthese des Tetraethylglycol-Vernetzers **9**



Der AAV2 folgend werden 6 g (15.3 mmol; 1 Äq) des Tetraethylglycol-Valin-Diesters **22** mit 5.03 g (30.6 mmol; 2 Äq) *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** umgesetzt. Der erhaltene bräunliche, amorphe Feststoff wird säulenchromatographisch mit PE/EE 3:2 aufgereinigt und das erhaltene Produkt zusätzlich aus Hexan/EE umkristallisiert. Die Titelverbindung wird als farbloser Feststoff erhalten. (JG-MG-07)

Ausbeute:

7.53 g (11.61 mmol; 76 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 7.76 (d; *J* = 8.4 Hz; 4H; 13), 7.54 (d; *J* = 8.4 Hz; 4H; 14), 6.67 (d; *J* = 8.5 Hz; 2H; 1), 4.79 (dd, *J* = 8.5 Hz 4.9 Hz; 2H; 2), 4.32 (m; 4H; 7), 3.73 (pt; *J* = 4.7 Hz; 4H; 8), 3.62-3.61 (m, 8H, 9/10), 3.20 (s, 2H, 17), 2.29 (m; 2H; 3), 1.00 (pt, *J* = 6.6 Hz; 12H; 4+5).

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 173.31 (6), 166.43 (11), 134.20 (15), 132.33 (13), 127.02 (13), 125.63 (12), 82.76 (16), 79.56 (17), 70.81 (10), 70.65 (9), 69.72 (8), 63.92 (7), 57.31 (2), 31.50 (3), 18.92 (4/5), 17.57 (4/5).

APCI-MS (C₃₆H₄₄N₂O₉) m/z [M+H]⁺:

berechnet: 648.312

gemessen: 649.312.

ORD (CHCl₃):

[α]₅₈₉²⁰ = 26.60

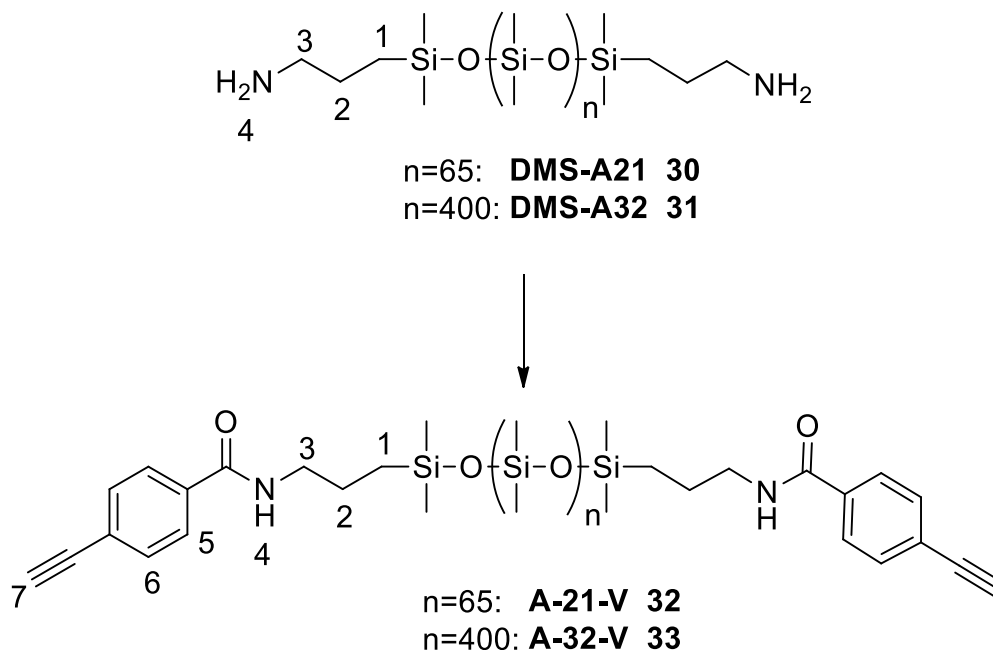
[α]₅₇₉²⁰ = 26.90

[α]₅₄₆²⁰ = 34.55

[α]₄₃₆²⁰ = 56.10

[α]₄₀₅²⁰ = 75.20

Synthese der PDMS-Vernetzer A-21-V 32 und A-32-V 33



Die Aminopropyl-terminierten Polydimethylsiloxane DMS-A21 **30** ($M_w = 5000$ g/mol) und DMS-A32 **31** ($M_w = 30\,000$ g/mol) wurden von Gelest Inc. (Morrisville, USA) erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. 10.00 g des entsprechenden Polymers (2.00 mmol für DMS-A21; 0.33 mmol für DMS-A32; je 1 Äq) werden in 200 ml DCM gelöst und mit 200 ml gesättigter NaHCO_3 -Lsg in einem Kolben vorgelegt. Anschließend wird eine Lösung von 1.344 g (16.00 mmol; 8 Äq) *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** für DMS-A21 bzw. 0.366 g (4.00 mmol; 12 Äq) *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** für DMS-A32 in 50 ml DCM unter Rühren zugegeben. Nach Ende der Zugabe wird noch weiter 16 h bei RT gerührt um die Reaktion zu vervollständigen. Anschließend werden, um überschüssiges Säurechlorid zu zerstören, 15 ml Methanol zugegeben und wieder bis zum Ende der Gasbildung gerührt.

Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird getrocknet und im Vakuum auf ca. 75 ml eingedunstet. Die so erhaltene Polymerlösung wird mit einem Tropftrichter langsam, unter Rühren in 750 ml Methanol getropft, wobei das Polymer als Öltropfen ausfällt. Nach Ende der Zugabe wird die Dispersion für 90 min stehen gelassen, wodurch sich zwei Phasen ausbilden. Die Lösemittelphase wird abdekantiert, die Polymerphase wird in 70 ml DCM aufgenommen und die Prozedur wiederholt. Das so erhaltene Öl wird anschließend als Dry-Load auf Silica auf eine kurze Kieselgelsäule aufgebracht und mit Diethylether eluiert. Nach entfernen des Lösemittels im Vakuum werden die Vernetzer als schwach-gelbe, viskose Öle erhalten. Der

Erfolg der Funktionalisierung wird mittels Endgruppenanalyse im $^1\text{H-NMR}$ bei D1-Zeiten von 10 s ermittelt, um Artefakte durch lange Relaxationszeiten beim Polymer auszuschließen. Im Produkt-NMR sind keine verbleibenden Endgruppensignale des Edukts festzustellen. Das Intensitätsverhältnis der 3H- und Polymerrückgrat-Signale der jeweiligen Verbindungen bleibt, unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Methode konstant. (JG-202; JG-203)

Ausbeute:

3: 8.83 g (1.67 mmol; 83.5 %).

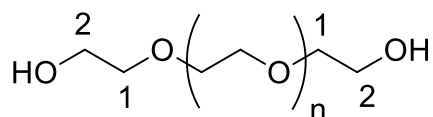
4: 9.08 g (0.30 mmol; 89.9%).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K):

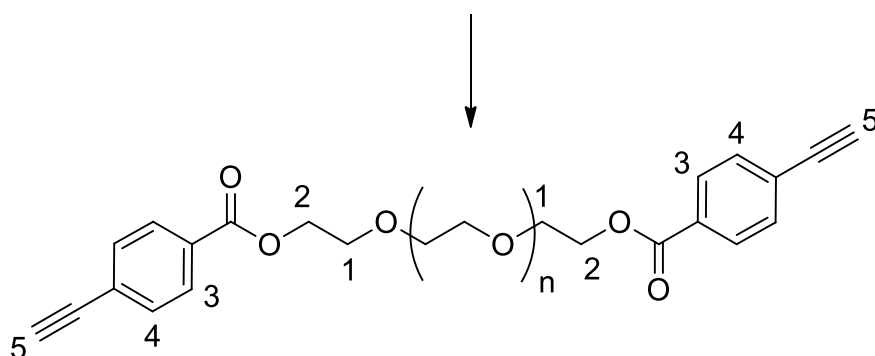
Edukte: $\delta = 2.67$ (t; $J=7.0$ Hz; 4H; 3), 1.51-1.40 (m breit; 8H; 2+4), 0.55-0.52 (m; 4H; 1), 0.16-0.01 (s breit; Rückgrat).

Produkte: $\delta = 7.54$ (d; $J=8.48$ Hz; 4H; 5), 7.54 (d; $J=8.48$ Hz; 4H; 6), 6.15 (s breit; 2H; 4), 3.48-3.40 (m; 4H; 3), 3.18 (s; 2H; 7), 1.71-1.60 (m; 4H; 2), 0.63-0.58 (m; 4H; 1), 0.16-0.01 (s breit; Rückgrat).

Synthese der PEG-Vernetzer 60-63



n~32: **PEG1500 60**
n~89: **PEG4000 61**
n~180: **PEG8000 62**
n~453: **PEG20000 63**



n~32: **PEG1,5K-V**
n~89: **PEG4K-V 64**
n~180: **PEG8K-V**
n~453: **PEG20K-V**

Vor der Verwendung werden die Edukte zweimal mit Toluol versetzt und das Lösemittel im Vakuum entfernt, um den Großteil evtl. gebundenen Wassers durch azeotrope Destillation zu entfernen. 5.00 g (1 Äq) des jeweiligen Polymers werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Argon vorgelegt und mit 50 ml abs. Pyridin versetzt. Die Mischung wird auf 50 °C erwärmt und gerührt bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend wird die Lösung auf 0°C gekühlt und *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** wird zugegeben (siehe unten). Die Reaktionsmischung wird bei 0°C für eine Stunde gerührt, anschließend wird sie auf 50 °C erwärmt und weitere 20 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf RT abgekühlt und, zur Zerstörung des überschüssigen Säurechlorids, mit 10 ml Methanol versetzt. Die Mischung wird bei RT weitere 2 Stunden gerührt, anschließend werden 15 g grobes Kieselgel zugegeben und die Lösemittel werden im Vakuum entfernt. Der so hergestellte *dry load* wird auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben und mit ca. 300 ml EE werden das evtl. verbleibende Pyridin und der gebildete *p*-Acetylenbenzoyl-Methylester eluiert. Anschließend wird das Polymer mit DCM:MeOH 20:1 eluiert. Die Lösemittel werden entfernt um das Produkt als harzigen Feststoff

zu erhalten. Dieser wird anschließend in einem Lösemittelgemisch in der Siedehitze aufgenommen (siehe unten) und die Polymerlösung wird langsam zuerst auf RT, dann auf 0°C abgekühlt. Das Produkt fällt als beiges Pulver aus. Dieses wird ohne Vakuum abfiltriert, um übermäßigen Luftdurchfluss und damit Bindung von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, und anschließend im Vakuum, ohne Erwärmen, getrocknet. Die Zielpolymere liegen als beige Pulver vor. (JG-FT-16; JG-402; JG-FT-29. JG-FT-30)

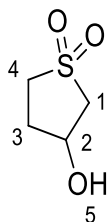
Polymer	m (25) [mg]	n (25) [mmol]	Äq (25)	Lösemittel	Ausbeute
<i>PEG1500</i>	1646	10.0	3	MTBE:EE 3:2	5.46 g (93.2%)
<i>PEG4000</i>	1234	7.5	6	MTBE:EE 1:2	5.13 g (95.7 %)
<i>PEG8000</i>	1234	7.5	12	EE	4.82 g (93.0 %)
<i>PEG20000</i>	1234	7.5	30	EE:CHCl ₃ 2:1	4.77 g (94.2 %)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K):

Edukte: 3.69-3.55 (m breit; Rückgrat).

Produkte: δ = 7.99 (d; J=8.45 Hz; 4H; 3), 7.53 (d; J=8.45 Hz; 4H; 4), 4.46 (m; 4H; 2), 3.81 (m; 4H; 1), 3.69-3.55 (m breit; Rückgrat), 3.24 (s; 2H; 5).

Synthese von 3-Hydroxysulfolan 67



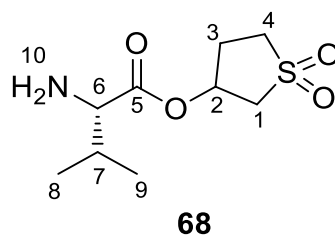
67

Die Synthese von 3-Hydroxysulfolan erfolgt mit einer nach MCCARTHY *et. al* abgewandelten Synthese.^[172] 40 g (338.5 mmol; 1 Äq) 3-Sulfolan **69** werden in 84 ml wässriger 2N NaOH-Lösung gegeben und bei Raumtemperatur 16 h lang gerührt. Anschließend wird die Lösung mit konz. HCl neutralisiert und im Vakuum durch viermalige Codestillation mit 100 ml Toluol vom Wasser befreit. Das Rohprodukt wird über eine kurze Silica-Säule mit Aceton/PE 1:1 eluiert, wobei ein Vorlauf mit verbleibendem Edukt und seinem 2-Isomer gesammelt wird. Anschließend wird das Produkt mit Aceton/PE 3:2 eluiert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das racemische Produkt wird als weißer Feststoff, mit wenigen Verunreinigungen durch o.g. Substanzen erhalten. Die Reinheit ist ausreichend zur weiteren Verwendung, die ¹H-NMR-Signale stimmen mit der Literatur überein. (JG-263)

Ausbeute: 39.78 g (94%, 275.0 mmol; 81.2 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.70 (m; 1H; 2), 3.41-3.04 (m breit; 5H; 1+4+5), 2.41-2.30 (m; 2H, 3).

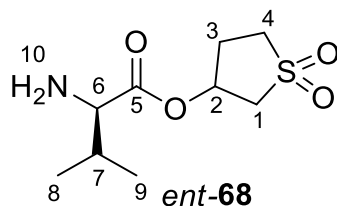
Synthese des L-Valin-Sulfolan-Esters **68** (Diastereomerengemisch)



10.64 g (94%, 73.44 mmol; 1 Äq) 3-Hydroxysulfolan **67** werden, der AAV1 folgend mit L-Valin **12** verestert. Die Reaktionszeit beträgt 5 Tage, wobei die Reaktion trotz negativer DC-Kontrolle zu diesem Zeitpunkt abgebrochen wird. Nach der basischen Aufarbeitung wird die Wasserphase mit NaCl gesättigt und weitere 3 mal mit 100 ml DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt ist ein weißer Feststoff mit braunen Einschlüssen, welcher neben dem Produkt ebenfalls noch Edukt und 2-Sulfolen enthält, welches als Konkurrenzprodukt gebildet wird. Das Produkt wird durch säulenchromatographische Reinigung mit DCM/MeOH 30:1 erhalten ($R_f=0.18$). Es liegt als farbloser Feststoff vor. (JG-267)

Ausbeute:	8.59 g (36.51 mmol; 49.7 %).	
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3, 300 K):	$\delta = 5.51$ (m; 1H; 2), 3.38 (2 m; 2H; 1a), 3.31 (m; 1H; 6) 3.26-3.10 (m; 3H; 4+1b), 2.53-2.38 (m, 2H; 3), 2.12 (s; 2H; 10), 2.01 (m; 1H; 7), 0.95 (d, $J=8.9$ Hz; 3H, 8/9), 0.87 (d, $J=8.9$ Hz; 3H, 8/9).	
$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3, 300 K):	$\delta = 174.51/174.49$ (5), 70.02/69.96 (2), 59.74 (6), 56.74/56.58 (1), 49.47/49.41 (4), 32.15/32.08 (7), 29.03/28.97 (3), 19.29/19.27 (8/9), 17.13/17.02 (8/9).	
APCI-MS ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_1\text{O}_4\text{S}_1$) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$:	berechnet: 236.095	gemessen: 236.095.
ORD (CHCl_3):	$[\alpha]_{589}^{20} = 6.10$	$[\alpha]_{579}^{20} = 6.80$
	$[\alpha]_{546}^{20} = 9.20$	$[\alpha]_{436}^{20} = 20.90$
	$[\alpha]_{405}^{20} = 26.25$	$[\alpha]_{365}^{20} = 39.45$

Synthese des D-Valin-Sulfolan-Esters *ent*-68 (Diastereomerengemisch)



17.00 g (80%, 99.87 mmol; 1 Äq) 3-Hydroxysulfolan **67** werden, analog zur Verbindung aus 12.18 mit D-Valin *ent*-**12** verestert. Die Synthesen unterscheiden sich lediglich in ihrer Ausbeute (JG-JR-06)

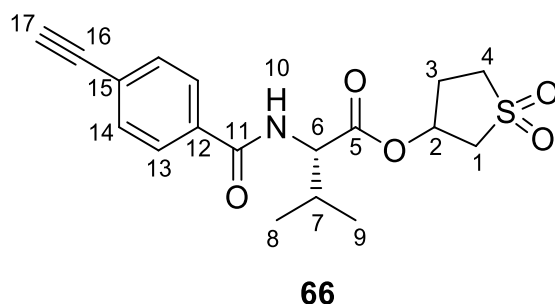
Ausbeute: 6.46 g (27.43 mmol; 27.5 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): δ = 5.45 (m; 1H; 2), 3.50 (2 m; 2H; 1a), 3.31-3.06 (m; 4H; 6+4+1b), 2.44 (m, 1H; 3a), 2.26 (m, 1H; 3b), 1.87 (m; 1H; 7), 1.66 (s; 2H; 10), 0.90-0.81 (m, 6H, 8+9).

ORD (CHCl_3):

$[\alpha]_{589}^{20} = -5.40$	$[\alpha]_{579}^{20} = -6.10$
$[\alpha]_{546}^{20} = -8.50$	$[\alpha]_{436}^{20} = -19.00$
$[\alpha]_{405}^{20} = -24.90$	$[\alpha]_{365}^{20} = -37.25$

Synthese des L-Valin-Sulfolan-Monomers **66** (Diastereomerengemisch)



Der AAV 2 folgend werden 8.40 g (35.70 mmol; 1 Äq) des L-Valin-Sulfolanesters **68** mit 6.46 g (39.27 mmol; 1.1 Äq) *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** umgesetzt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt Säulenchromatographisch, mit EE:PE 1:1 ($R_f=0.18$) und anschließend durch Umkristallisation aus Hexan:EE. Die Titelverbindung wird als weißer, kristalliner Feststoff erhalten. (JG-269)

Ausbeute: 8.8 g (24.21 mmol; 67.8 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.75$ (d; $J=7.9$ Hz; 2H; 13), 7.56 (d; $J=7.9$ Hz; 2H; 14), 6.52 (d; $J=8.0$ Hz; 1H; 10), 5.58 (m; 2H; 2) 4.71 (m; 1H; 6), 3.40 (2 d; $J=6.2$ Hz; 1H; 1a), 3.33-3.12 (m; 4H; 1b+4+17), 2.58-2.42 (m; 1H; 3), 2.29 (m, 1H, 7), 1.04 (d, $J=7.0$ Hz; 3H, 8/9), 1.01 (d, $J=7.0$ Hz; 3H, 8/9).

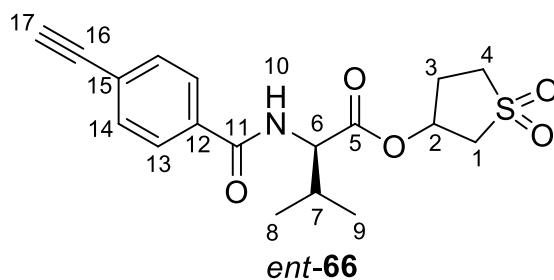
$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 171.34/171.03$ (5), 166.93/166.84 (11), 133.79 (15), 132.52 (14), 127.17 (13), 126.03 (12), 82.73 (16); 79.96 (17), 70.83/70.68 (2), 57.90/57.81 (6); 56.77/56.46 (1a/1b); 48.48/49.37 (4); 31.27/31.23 (7); 29.07 (3); 19.29/19.24 (8/9); 18.14/18.07 (8/9).

ESI-MS ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_1\text{O}_5\text{S}_1$) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: berechnet: 364.121 gemessen: 364.121.

ORD (CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = 31.80$ $[\alpha]_{579}^{20} = 33.85$
 $[\alpha]_{546}^{20} = 40.70$ $[\alpha]_{436}^{20} = 80.55$
 $[\alpha]_{405}^{20} = 101.95$

EA: berechnet: C 59.49 %; H 4.82 %; N 3.85 %
gefunden: C 59.38 %; H 4.85 %; N 3.72 %.

Synthese des D-Valin-Sulfolan-Monomers *ent*-66 (Diastereomergemisch)



Analog zur Synthese von 12.16 werden 6.30 g (26.70 mmol; 1 Äq) des D-Valin-Sulfolanesters *ent*-68 mit 4.85 g (29.50 mmol; 1.1 Äq) *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** umgesetzt. (JG-JR-13)

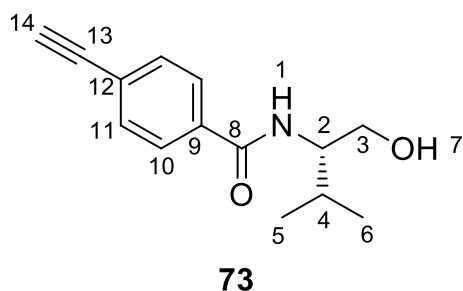
Ausbeute: 7.23 g (19.89 mmol; 74.0 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.75 (d; J =7.9 Hz; 2H; 13), 7.56 (d; J =7.9 Hz; 2H; 14), 6.52 (d; J =8.0 Hz; 1H; 10), 5.58 (m; 2H; 2) 4.71 (m; 1H; 6), 3.40 (2 d; J =6.2 Hz; 1H; 1a), 3.33-3.12 (m; 4H; 1b+4+17), 2.58-2.42 (m; 1H; 3), 2.29 (m, 1H, 7), 1.04 (d, J = 7.0 Hz; 3H, 8/9), 1.01 (d, J =7.0 Hz; 3H, 8/9).

ORD (CHCl₃):

$[\alpha]_{589}^{20} = -30.70$	$[\alpha]_{579}^{20} = -31.60$
$[\alpha]_{546}^{20} = -36.40$	$[\alpha]_{436}^{20} = -74.50$
$[\alpha]_{405}^{20} = -94.70$	

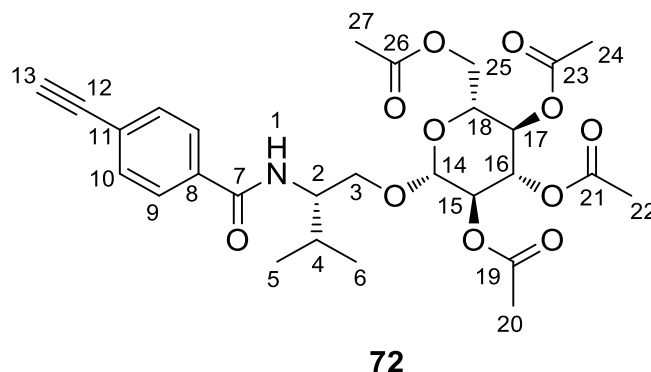
Synthese von *p*-Acetylenbenzoyl-L-valinolamid **73**



2.00 g L-Valinol **75** (12.15 mmol; 1 Äq) werden der AAV 2 folgend mit 1.25 g (12.15 mmol; 1 Äq) *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit PE:EE 1:2 ($R_f=0.24$) gereinigt und anschließend aus einer Hexan/EE-Mischung umkristallisiert. Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten. (JG-307)

Ausbeute:	2.4 g (10.38 mmol; 85.4 %).
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3, 300 K):	$\delta = 7.71$ (d; $J=8.3$ Hz; 2H; 10), 7.52 (d; $J=8.3$ Hz; 2H; 11), 6.41 (d; $J=7.9$ Hz; 1H; 1), 3.97 - 3.88 (m; 1H; 2), 3.78 (d; $J=4.4$ Hz; 2H; 3), 3.19 (s, 1H, 14), 2.72 (s breit; 1H; 7), 2.01 (m, 1H, 7), 1.01 (pt, $J=6.4$ Hz; 6H, 5+6).
$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3, 300 K):	$\delta = 167.61$ (8), 134.66 (12), 132.44 (11), 127.06 (10), 125.61 (9), 82.85 (13); 79.68 (14), 63.80 (3), 57.62 (2); 29.39 (4); 19.72 (5/6); 19.17 (5/6).
ORD (CHCl_3):	$[\alpha]_{589}^{20} = -42.00$ $[\alpha]_{579}^{20} = -44.05$ $[\alpha]_{546}^{20} = -54.20$ $[\alpha]_{436}^{20} = -89.4$
EA:	berechnet: C 72.70 %; H 7.41 %; N 6.06 %. gefunden: C 72.19 %; H 7.45 %; N 5.97 %.

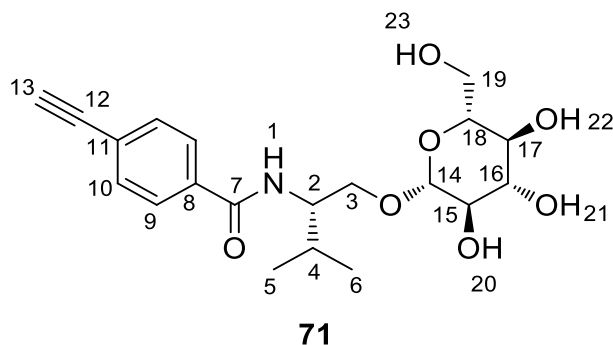
Synthese der Valinol- β -D-Glucose-tetraacetat-Verbindung 72



An eine Synthese von WANG et. Al. angelehnt^[177] werden 3.13 g (13.53 mmol; 1 Äq) des *p*-Acetylenbenzoyl-L-valinolamids **73** unter Argon in 100 ml abs. DCM gelöst. Es werden 10.57 g β -D-Glucose pentaacetat **74** (27.06 mmol; 2 Äq) und 5.145 ml Bortrifluoriddiethyletherat **76** (5.76 g; 40.60 mmol; 3 Äq) zugegeben und die Lösung unter Rühren 16 h lang zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden, aufgrund verbleibenden Edukts in der Reaktionsmischung, weitere 5.29 g (13.53 mmol; 1 Äq) β -D-Glucose pentaacetat und 2.57 ml Bortrifluoriddiethyletherat (2.88 g; 20.30 mmol; 1.5 Äq) zugegeben und weitere 22 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und vorsichtig unter Rühren mit 150 mL ges. NaHCO₃-Lösung versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird mit 50 ml DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das als klebrig-amorpher Feststoff vorliegende Rohprodukt wird Säulenchromatographisch mit einer progressiv polarer eingestellten Mischung aus PE und EE gereinigt. Dabei wird mit einem 3:1-Verhältnis begonnen und der EE-Anteil sukzessive bis zu einem Verhältnis von 1:1 erhöht (Produkt-R_f=0.18). Das Produkt wird dabei als letzte Fraktion erhalten und kristallisiert bereits in den Säulgefäßen als lange, farblose Nadeln. Zum Vervollständigen der Kristallisation wird die Lösung auf 0°C gekühlt, das ausgefallene Produkt wird abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Hexan/EE umkristallisiert. (JG-319)

Ausbeute:	3.80 g (6.77 mmol; 50.0 %).						
¹H-NMR (500 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 7.73 (d; <i>J</i> = 8.4 Hz; 2H; 10), 7.53 (d; <i>J</i> = 8.4 Hz; 2H; 11), 6.42 (d; <i>J</i> = 9.1 Hz; 1H; 1), 5.19 (pt; <i>J</i> = 9.5 Hz; 1H; 16), 5.04 (pt; <i>J</i> = 9.5 Hz; 1H; 17), 5.00 (dd; <i>J</i> = 9.5 Hz; 8.0 Hz; 1H; 15), 4.48 (d; <i>J</i> = 8.0 Hz; 1H; 14), 5.04 (pt; <i>J</i> = 9.5 Hz; 1H; 15), 4.17 (dd; <i>J</i> = 12.4 Hz; <i>J</i> = 4.8 Hz 1H; 25a), 4.00 (dd; <i>J</i> = 12.4 Hz; <i>J</i> = 2.2 Hz; 1H; 25b), 3.98 (m; 1H; 2), 3.92 (dd; <i>J</i> = 9.9 Hz; <i>J</i> = 3.4 Hz; 1H; 2a), 3.80 (dd; <i>J</i> = 9.9 Hz; <i>J</i> = 2.7 Hz; 1H; 2b), 3.65 (ddd; <i>J</i> = 9.5 Hz; <i>J</i> = 3.4 Hz; <i>J</i> = 2.7 Hz; 1H; 18), 3.19 (s; 1H; 13), 2.00 (s; 3H, 27), 1.99 (s; 3H; 22); 1.99 (s; 6H; 20+24); 0.96 (2 d; <i>J</i> = 6.8 Hz; 6H; 5+6).						
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl ₃ , 300 K):	δ = 170.59 (26), 170.24 (21), 169.48 (19/23), 169.43 (19/23), 166.40 (7), 134.74 (11), 132.34 (10), 127.07 (9), 125.44 (8), 101.14 (14), 82.87 (12), 79.57 (13), 72.64 (16), 72.04 (18), 71.33 (15), 70.24 (3), 68.43 (17), 61.83 (25), 54.60 (2), 29.58 (4), 20.71-20.65 (20+22+24+27), 19.54 (5/6), 19.44 (5/6).						
ORD (CHCl ₃):	<table> <tr> <td>$[\alpha]_{589}^{20} = -54.40$</td> <td>$[\alpha]_{579}^{20} = -56.40$</td> </tr> <tr> <td>$[\alpha]_{546}^{20} = -63.70$</td> <td>$[\alpha]_{436}^{20} = -141.14$</td> </tr> <tr> <td>$[\alpha]_{405}^{20} = -191.14$</td> <td></td> </tr> </table>	$[\alpha]_{589}^{20} = -54.40$	$[\alpha]_{579}^{20} = -56.40$	$[\alpha]_{546}^{20} = -63.70$	$[\alpha]_{436}^{20} = -141.14$	$[\alpha]_{405}^{20} = -191.14$	
$[\alpha]_{589}^{20} = -54.40$	$[\alpha]_{579}^{20} = -56.40$						
$[\alpha]_{546}^{20} = -63.70$	$[\alpha]_{436}^{20} = -141.14$						
$[\alpha]_{405}^{20} = -191.14$							
EA:	berechnet: C 59.88 %; H 6.28 %; N 2.49 %. gefunden: C 59.95 %; H 6.32 %; N 2.50 %.						

Synthese des Valinol- β -D-Glucose-Monomers 71



Zur Hydrolyse der Ester werden 3.60 g (6.41 mmol; 1 Äq) des Tetraacetats **72** in 150 ml wässriger 2 N NaOH-Lösung suspendiert und unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Nach 48 h ist die Suspension in eine hellgelbe, klare Lösung übergegangen und es sind keine Veränderungen auf den DC-Kontrollen mehr zu beobachten. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, mit HCl neutralisiert und am Rotationsverdampfer so weit wie möglich eingengt. Das restliche Wasser wird durch dreifache Codestillation mit 50 ml Toluol entfernt und ein Dryload des Rohprodukts auf Kieselgel hergestellt. Der Dryload wird auf eine kurze Kieselgelsäule aufgebracht. Zunächst werden die unpolaren Verunreinigungen mit 500 ml DCM:MeOH 20:1 eluiert, anschließend wird das Produkt mit 350 ml DCM:MeOH 5:1 eluiert ($R_f=0.24$). Nach Entfernen des Lösemittels liegt die Zielverbindung als farbloser Feststoff vor. (JG-320)

Ausbeute: 1.64 g (4.16 mmol; 65.0 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): $\delta=8.14$ (d; $J=8.8$ Hz; 1H; 1), 7.85 (d; $J=8.3$ Hz; 2H; 10), 7.56 (d; $J=8.3$ Hz; 2H; 11), 4.88 (s *breit*; 3H; 20+21+22), 4.49 (s *breit*; 1H; 23), 4.33 (s; 1H; 13), 4.48 (d; $J=8.0$ Hz; 1H; 14), 4.16 (d; $J=7.7$ Hz; 1H; 14), 3.99 (m; 1H; 2), 3.85 (dd; $J=10.5$ Hz; $J=4.8$ Hz; 1H; 3a), 3.68-3.60 (m; 2H; 3b+19a), 3.41 (dd; $J=11.3$ Hz; $J=5.9$ Hz; 1H; 19b), 3.15-3.07 (m; 2H; 16+18), 3.03 (pt; $J=9.1$ Hz; 1H; 17), 2.96 (pt; $J=8.3$ Hz; 1H; 15), 1.95 (m; 1H; 4), 0.91 (d; $J=6.8$ Hz; 3H; 5/6), 0.89 (d; $J=6.8$ Hz; 3H; 5/6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6 , 300 K): $\delta = 165.87$ (7), 135.10 (11), 131.49 (10), 127.68 (9), 124.16 (8), 103.36 (14), 82.95 (12), 82.58 (13), 76.92 (16), 76.71 (18), 73.38 (15), 70.06 (17), 68.95 (3), 61.14 (19), 54.47 (2), 28.97 (4), 19.52 (5/6), 18.45 (5/6).

ORD (DMSO):

$$[\alpha]_{589}^{20} = -5.75 \quad [\alpha]_{579}^{20} = -5.80$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = -5.25 \quad [\alpha]_{436}^{20} = -7.80$$

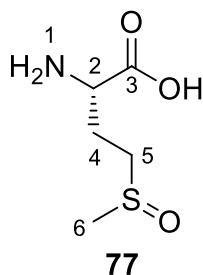
$$[\alpha]_{405}^{20} = -7.70 \quad [\alpha]_{365}^{20} = -4.85$$

EA:

berechnet: C 61.06 %; H 6.92 %; N 3.56 %.

gefunden: C 60.25 %; H 6.82 %; N 3.47 %.

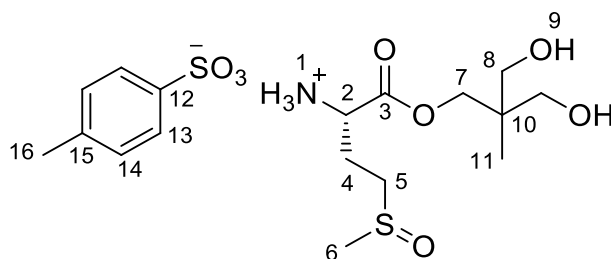
Synthese von L-Methionin-Sulfoxid 77 (Diastereomerengemisch)



An die Synthese von HOSSAIN^[173] angelehnt werden 25.00 g (167.55 mmol; 1 Äq) L-Methionin **82** in einem Rundkolben in 200 ml Essigsäure vorgelegt und es werden langsam 16.20 ml (17.98 g; 167.55 mmol; 1 Äq) 31.70 % wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch weitere 3 h gerührt und anschließend auf die Anwesenheit von Peroxiden kontrolliert. Nach dem Ende der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 1.5 L kaltes Aceton gegossen, die resultierende Suspension wird filtriert und der Filterkuchen zweimal mit 150 ml Aceton gewaschen. Das so erhaltene farblose Produkt wird im Vakuum getrocknet und die Reinheit der Substanz wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt. Das erhaltene Spektrum entspricht der Literatur.

Ausbeute: 24.26 g (146.84 mmol; 87.6 %).

¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 300 K): δ=3.95 (q; *J*=6.2 Hz; 1H; 2), 3.25-2.96 (m; 2H; 5), 2.82 (s; 3H; 6), 2.39 (m; 2H; 4).

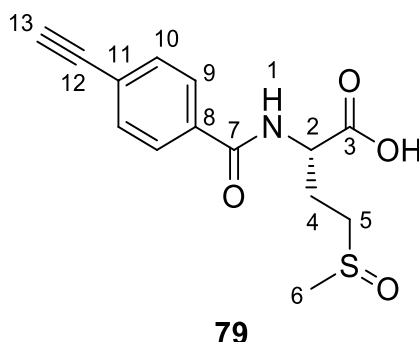


83

In einem 250 ml Rundkolben werden 8.00 (48.42 mmol; 1 Äq) L-Methionin-Sulfoxid **77** in 200 ml Chloroform suspendiert. Es werden 17.45 g (145.27 mmol; 3 Äq) Trimethylolethan **80** sowie 11.05 g (58.11 mmol; 1.2 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure monohydrat zugegeben und ein inverser Wasserabscheider aufgesetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach Ende der Reaktion wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der farblose, teils ölige teils kristalline Rückstand wird dreimal mit 150 ml heißem THF für 5 min gewaschen, um den überschüssigen Alkohol und die Sulfonsäure zu entfernen und anschließend im Vakuum getrocknet. (JG-427)

Ausbeute:	20.90 g (47.55 mmol; 98.2 %).						
¹H-NMR (500 MHz, MeOD, 300 K):	δ= 7.71 (d; <i>J</i> =8.2 Hz; 1H; 13), 7.25 (d; <i>J</i> =8.2 Hz; 2H; 14), 4.34-4.25 (m; 1H; 2), 4.25-4.16 (m; 2H; 7), 3.52-3.42 (m; 4H; 8), 3.09 (m; 1H; 4), 2.92 (m; 1H; 4), 2.67 (s, 3H; 6), 2.51-2.35 (m; 2H; 5), 2.37 (s; 3H; 16), 1.03 0.93 0.85 (3 s; 3H; 11).						
¹³C-NMR (125 MHz, MeOD, 300 K):	δ= 169.73 (3), 143.41 (12), 141.81 (15), 129.88 (14), 126.94 (13), 69.74 (7), 65.69 (8), 65.52 (8), 53.05 (2), 52.99 (2), 49.71 (4), 49.55 (4), 41.89 (10), 38.05 (6), 38.00 (6), 25.01 (5), 24.87 (5), 21.30 (16), 17.20 (11), 17.00 (11), 16.75 (11).						
ORD (DMSO):	<table> <tr> <td>$[\alpha]_{589}^{20} = 8.55$</td> <td>$[\alpha]_{579}^{20} = 9.25$</td> </tr> <tr> <td>$[\alpha]_{546}^{20} = 11.30$</td> <td>$[\alpha]_{436}^{20} = 18.25$</td> </tr> <tr> <td>$[\alpha]_{405}^{20} = 22.50$</td> <td>$[\alpha]_{365}^{20} = 31.70$</td> </tr> </table>	$[\alpha]_{589}^{20} = 8.55$	$[\alpha]_{579}^{20} = 9.25$	$[\alpha]_{546}^{20} = 11.30$	$[\alpha]_{436}^{20} = 18.25$	$[\alpha]_{405}^{20} = 22.50$	$[\alpha]_{365}^{20} = 31.70$
$[\alpha]_{589}^{20} = 8.55$	$[\alpha]_{579}^{20} = 9.25$						
$[\alpha]_{546}^{20} = 11.30$	$[\alpha]_{436}^{20} = 18.25$						
$[\alpha]_{405}^{20} = 22.50$	$[\alpha]_{365}^{20} = 31.70$						
ESI-MS (C ₁₀ H ₂₁ N ₁ O ₅ S ₁) m/z [M+H] ⁺ :	berechnet: 268.121 gemessen: 268.121.						

Synthese des L-Methionin-Sulfoxid-*p*-Acetylenbenzoylamids **79** (Diastereomerenmischung)



2.50 g (15.13 mmol; 1 Äq) L-Methionin-sulfoxid **77** werden zusammen mit 3.68 g (15.13 mmol; 1 Äq) des NHS-Aktivesters **24** in 30 ml DMSO suspendiert. Anschließend werden 2.52 ml (1.84 g; 18.16 mmol; 1.2 Äq) frisch destilliertes Triethylamin zugegeben und die Suspension wird 42 h bei RT gerührt, wobei sich eine klare, gelbe Lösung bildet. Nach Ende der Reaktion wird der Großteil des Lösemittels im Hochvakuum entfernt. Das zurückbleibende dickflüssige Öl wird mit 80 ml 2M Salzsäure versetzt und die entstehende Suspension gefiltert. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und Säulenchromatographisch mit DCM:MeOH 12:1 (1% AcOH; $R_f=0.28$) gereinigt. (JG-433)

Ausbeute: 3.02 g (10.32 mmol; 68.2 %).

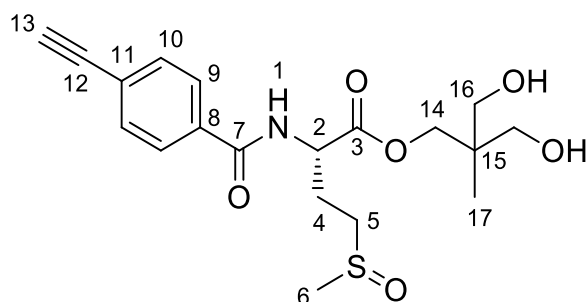
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD, 300 K): $\delta=7.86$ (d; $J=8.4$ Hz; 2H; 9), 7.56 (d; $J=8.4$ Hz; 2H; 10), 4.7 (dt; $J=8.9$ Hz $J=5.0$ Hz; 1H; 2), 3.68 (s; 1H; 13), 3.06-2.84 (m; 2H; 5), 2.52-2.43 (m; 1H; 4a), 2.32-2.23 (m; 1H; 4b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, MeOD, 300 K): $\delta= 174.7$ (3), 169.51 (7), 135.09 (11), 133.09 (10), 128.68 (9), 127.32 (8), 83.53 (12), 81.22 (13), 53.42 (2), 53.13 (2), 51.44 (5), 51.32 (5), 38.23 (6), 38.09 (6), 25.79 (4), 25.69 (4).

ORD (DMSO): $[\alpha]_{589}^{20} = 1.00$ $[\alpha]_{579}^{20} = 1.50$
 $[\alpha]_{546}^{20} = 3.00$ $[\alpha]_{436}^{20} = 9.30$
 $[\alpha]_{405}^{20} = 14.15$

ESI-MS ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_1\text{O}_4\text{S}_1$) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: berechnet: 294.079 gemessen: 294.079.

Synthese des L-Methionin-Sulfoxid-Monomers **78** (Diastereomerengemisch)



Variante A: Amidierung des Esters mit *p*-Acetylenbenzoylchlorid

16.26 g (36.99 mmol; 1 Äq) des L-Methionin-Sulfoxid-Trimethylolethan-ester-tosylats **83** werden in einem Schlenckkolben unter Schutzgas vorgelegt und in 120 ml abs. DMF gelöst. Anschließend werden im Gegenstrom 14.63 g (14.90 ml; 184.96 mmol; 5 Äq) abs. Pyridin und eine Lösung von 6.09 g (36.99 mmol; 1 Äq) *p*-Acetylenbenzoylchlorid **25** in 15 ml abs. DMF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei RT 40 h lang gerührt. Anschließend werden die Lösemittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand Säulenchromatographisch mit DCM:MeOH 20:1 -> 12:1 ($R_f=0.14$ -> $R_f=0.22$) gereinigt. (JG-430)

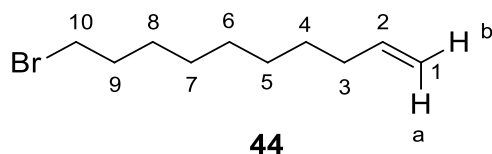
Ausbeute: 11.23 g (28.4 mmol; 76.8 %).

Variante B: Veresterung des L-Methionin-Sulfoxid-*p*-Acetylenbenzoylamids mit Trimethylolethan

7.30 g (24.89 mmol; 1 Äq) des L-Methionin-Sulfoxid-*p*-Acetylenbenzoylamids **79** werden in einem Rundkolben in 240 ml CHCl_3 suspendiert. 14.95 g (124.4 mmol; 5 Äq) Trimethylolethan **80** und 2.34 g (12.44 mmol; 0.5 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure monohydrat werden zugegeben, ein inverser Wasserabscheider wird aufgesetzt und die Reaktionsmischung wird 40 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in heißem Acetonitril aufgenommen. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und das beim Abkühlen kristallisierende Trimethylolethan **80** wird abgetrennt. Die Lösung wird im Vakuum vom Lösemittel befreit und Säulenchromatographisch mit DCM:MeOH 20:1 -> 12:1 ($R_f=0.14$ -> $R_f=0.22$) gereinigt. (JG-439)

Ausbeute:	4.83 g (12.2 mmol; 49.1 %).	
¹H-NMR (500 MHz, MeOD, 300 K):	δ=7.86 (d; <i>J</i> =8.4 Hz; 2H; 9), 7.57 (d; <i>J</i> =8.4 Hz; 2H; 10), 4.79-4.75 (m; 1H; 2), 4.14-4.07 (m; 2H; 14), 3.70 (s; 1H; 13), 3.47-3.41 (m; 4H; 16), 3.06-2.98 (m; 1H; 5), 2.96-2.85 (m; 1H; 5), 2.66 (s, 3H; 6), 2.52-2.44 (m; 1H; 4), 2.36-2.26 (m; 1H; 4), 0.89 (s; 3H; 17).	
¹³C-NMR (125 MHz, MeOD, 300 K):	δ= 172.49 (3), 169.52 (7), 169.46 (7), 134.88 (11), 133.12 (10), 128.67 (9), 127.37 (8), 83.50 (12), 81.36 (13), 68.50 (14), 65.57 (16), 53.72 (2), 53.45 (2), 51.21 (5), 51.09 (5), 41.96 (15), 38.25 (6), 38.11 (6), 25.51 (4), 25.39 (4), 16.89 (17).	
ORD (DMSO):	$[\alpha]_{589}^{20} = -9.15$	$[\alpha]_{579}^{20} = -9.00$
	$[\alpha]_{546}^{20} = -9.40$	$[\alpha]_{436}^{20} = -17.70$
	$[\alpha]_{405}^{20} = -21.20$	$[\alpha]_{365}^{20} = -26.30$
ESI-MS (C ₁₉ H ₂₅ N ₁ O ₆ S ₁) m/z [M+H] ⁺ :	berechnet: 396.147	gemessen: 396.147.

Synthese von 10-Brom-1-decen **44**

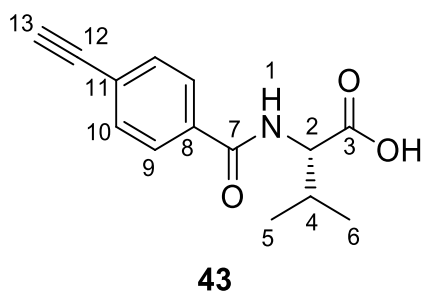


Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von KADYROV^[165] für 6-Brom-1-Hexen durchgeführt. 20.00 g 1.10-Dibromdecan **45** (66.65 mmol; 1 Äq) werden in einem Dreihalskolben unter Argon in 150 ml abs. Diethylether gelöst und mit 70.5 mg (0.27 mmol; 0.004 Äq) [18]Krone-6 Ether sowie 8.53 g (75.98 mmol; 1.14 Äq) Kalium-*tert*-butanolat versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren 32 h zum Rückfluss erhitzt, anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und es werden vorsichtig 50 ml Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird getrocknet und vom Lösemittel befreit. Das zurückbleibende, schwach-gelbe Öl wird im Hochvakuum destilliert, wobei zwischen 66 °C und 71 °C mehrere Produktfraktionen gesammelt werden, die frei von Verunreinigungen sind. Das Produkt liegt als farbloses Öl vor, dessen ¹H-NMR-Daten mit der Literatur^[178] übereinstimmen. (JG-264)

Ausbeute: 5.56 g (25.35 mmol; 38.0 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 5.81 (ddt; *J* = 17.0 Hz; *J* = 10.2 Hz; *J* = 6.7 Hz; 1H; 2), 5.03-4.90 (m; 2H; 1a + 1b), 3.40 (t; *J* = 6.8 Hz; 2H; 10), 2.04 (m; 2H; 3), 1.85 (tt; *J* = 7.0 Hz; *J* = 7.7 Hz; 2H; 9), 1.56-1.26 (m, 10H, 4-8).

Synthese von *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-Valin **43** (L-Foam)

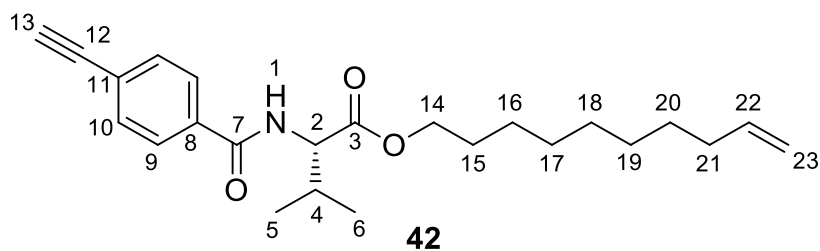


Nach der Synthese von KRUPP werden 8.30g (34.13 mmol; 1 Äq) des NHS-Aktivesters **24** zusammen mit 5.68 ml (4.12 g; 40.95 mmol; 1.2 Äq) frisch destilliertem Triethylamin in einem Gemisch von 87.5 ml Ethanol, 52.5 ml DCM und 35 ml Wasser gelöst und mit 4.00 g (34.13 mmol; 1 Äq) L-Valin **12** versetzt. Die erhaltene Suspension wird 64 h bei RT gerührt, wobei sich bereits nach ca. 2 h eine klare Lösung bildet. Nach dem Ende der Reaktion werden die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 150 ml 2N HCl und 200 ml DCM aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die org. Phase wird mit Wasser und brine extrahiert, getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird Säulenchromatographisch mit PE:EE:AcOH 2:1:0.03 (v/v/v) ($R_f=0.24$) aufgereinigt und anschließend zur Entfernung der restlichen Essigsäure dreimal mit 50 ml Toluol codestilliert. Das Produkt liegt als intensiv orangefarbenes, zähflüssiges Öl vor. Die $^1\text{H-NMR}$ Daten stimmen mit den Literaturdaten überein. (JG-398)

Ausbeute: 6.36 g (25.93 mmol; 76.0 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=7.76$ (d; $J=8.2$ Hz; 2H; 9), 7.57 (d; $J=8.2$ Hz; 2H; 10), 6.57 (d; $J=8.2$ Hz; 2H; 1), 4.79 (dd; $J=8.2$ Hz; $J=4.8$ Hz; 1H; 2), 3.21 (s; 1H; 13), 2.37 (m; 1H; 4), 1.06 (pt; $J=6.7$ Hz; 6H; 5+6).

Synthese des L-Val-Decenyl-Monomers **42**



3.05 g (12.44 mmol; 1 Äq) L-Foam **43**, sowie 2.73 g (12.44 mmol; 1 Äq) 10-Brom-1-decen **44** werden in 30 ml DMF gelöst und mit 1.89 g (13.68 mmol; 1.1 Äq) frisch gemörsertem Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei RT für 42 h gerührt. Anschließend wird das DMF im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml DCM und 50 ml Wasser aufgenommen und die Phasen werden getrennt. Die org. Phase wird je einmal mit 30 ml 2N HCl, ges. NaHCO₃-Lsg und brine extrahiert, getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit PE:EE 8:1 (R_f=0.21) aufgereinigt und anschließend aus Hexan umkristallisiert. Die Zielverbindung wird als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. (JG-268)

Ausbeute: 2.98 g (7.77 mmol; 62.5 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.76 (d; *J* = 8.3 Hz; 2H; 9), 7.56 (d; *J* = 8.3 Hz; 2H; 10), 6.64 (d; *J* = 8.4 Hz; 2H; 1), 5.80 (ddt; *J* = 17.0 Hz; *J* = 10.3 Hz; *J* = 6.8 Hz; 1H; 21), 5.01-4.91 (m; 2H; 22a+22b), 4.76 (dd, *J* = 8.6 Hz 4.6 Hz; 1H; 2), 4.16 (m; 2H; 14), 3.20 (s, 2H, 13), 2.28 (m; 1H; 4), 2.03 (m; 2H; 21), 1.66 (m; 2H; 15), 1.41-1.24 (m; 10H; 16-20), 1.01 (d, *J* = 6.8 Hz; 3H; 5/6); 0.98 (d, *J* = 6.8 Hz; 3H; 5/6).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 172.29 (3), 166.53 (7), 139.23 (22), 134.32 (8), 132.43 (10), 127.14 (9), 125.71 (11), 114.30 (23), 82.84 (12), 79.68 (13), 65.74 (14), 57.61 (2), 33.87 (21), 31.84 (15), 29.42 (16-20), 29.22 (16-20), 29.10 (16-20), 28.98 (16-20), 28.66 (16-20), 25.97 (4), 19.11 (5/6), 18.05 (5/6).

APCI-MS (C₂₄H₃₃N₁O₃) m/z [M+H]⁺: berechnet: 384.253 gemessen: 384.253.

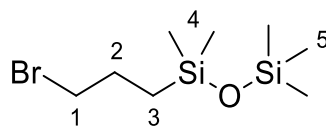
ORD (CHCl₃):

$[\alpha]_{589}^{20} = 44.15$	$[\alpha]_{579}^{20} = 46.65$
$[\alpha]_{546}^{20} = 54.15$	$[\alpha]_{436}^{20} = 99.19$
$[\alpha]_{405}^{20} = 122.39$	$[\alpha]_{365}^{20} = 174.99$

EA:

berechnet:	C 75.16 %; H 8.67 %; N 3.65 %.
gefunden:	C 75.41 %; H 8.80 %; N 3.62 %.

Synthese von 1-Brompropyl-3-pentamethyldisiloxan **48**



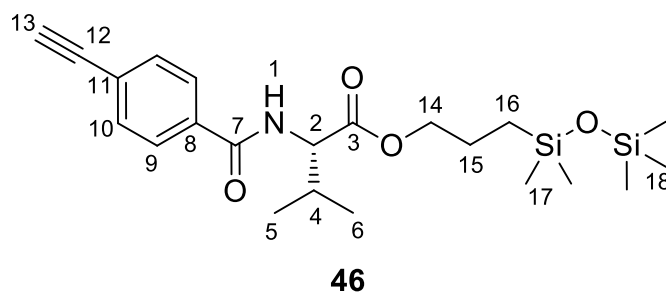
48

Angelehnt an eine Literatursynthese^[179] werden 5.08 g (42.00 mmol; 1 Äq) frisch destilliertes Allylbromid **50** zusammen mit 7.48 g (50.40 mmol; 1.2 Äq) Pentamethyldisiloxan **49** in einem ausgeheizten Schlenckkolben unter Argon vorgelegt. Anschließend werden 0.028 g (0.042 mmol; 0.001 Äq) Bis(1.5-cyclooctadien)diiridium(I) dichlorid, sowie 0.227 g (2.10 mmol; 0.05 Äq) Cyclooctadien zugegeben und die Reaktionsmischung wird 40 h lang unter Rühren auf 40 °C erwärmt. Nach Ende der Reaktion wird eine Mikrodestille auf den Kolben aufgesetzt und bei 5 mbar fraktionierend destilliert. Das Produkt wird bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C erhalten, ohne dass eine klare Kopftemperatur feststellbar wäre. Die Titelverbindung liegt als farbloses Öl vor, deren Analytikdaten der Literatur entsprechen.^[179] (JG-MK-15)

Ausbeute: 4.73 g (17.58 mmol; 41.9 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ=3.39 (t; *J*=7.1 Hz; 2H; 1), 1.87 (m; 2H; 2), 0.63 (m; 2H; 3), 0.07 (s; 15H; 4+5).

Synthese des Siloxan-vermittelten L-Val-Monomers **46**



4.73 g (17.58 mmol; 1 Äq) 1-Brompropyl-3-pentamethyldisiloxan **48** sowie 4.31 g (17.58 mmol; 1 Äq) L-Foam werden in 100 ml DMF gelöst und mit 2.67 g (19.33 mmol; 1.1 Äq) frisch gemörsertem Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei RT für 90 h gerührt. Anschließend wird das DMF im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml DCM und 50 ml Wasser aufgenommen und die Phasen werden getrennt. Die org. Phase wird je einmal mit 30 ml 0.5N HCl, ges. NaHCO₃-Lsg und brine extrahiert, getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit PE:EE 7:1 (R_f=0.26) aufgereinigt. Die Zielverbindung wird als farbloser zähflüssiges Öl erhalten. (JG-MK-17)

Ausbeute:

5.34 g (12.33 mmol; 70.1 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 7.76 (d; *J*=8.5 Hz; 2H; 9), 7.54 (d; *J*=8.5 Hz; 2H; 10), 6.66 (d; *J*=8.4 Hz; 2H; 1), 4.76 (dd; *J*=8.5 Hz; *J*=4.7 Hz; 1H; 2), 4.13 (m; 2H; 14), 3.19 (s, 1H; 13), 2.28 (m; 1H; 4), 1.68 (m, 2H, 15), 1.00 (pt; 6H; 5+6), 0.53 (m; 2H; 16), 0.06 (s *breit*; 15H; 17+18).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 172.28 (3), 166.55 (7), 134.36 (8), 132.43 (10), 127.16 (9), 125.73 (11), 82.87 (12), 79.67 (13), 68.10 (14), 57.65 (2), 31.87 (4), 22.80 (15), 19.11 (5/6), 18.08 (5/6), 14.31 (16), 2.05 (17), 0.35 (18).

ESI-MS (C₂₂H₃₅N₁O₄Si₂) m/z [M+H]⁺: berechnet: 434.218

gemessen: 434.218.

ORD (CHCl₃):

[α]₅₈₉²⁰ = 34.90

[α]₅₇₉²⁰ = 36.75

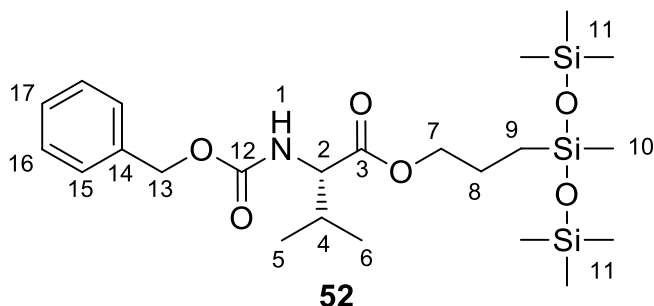
[α]₅₄₆²⁰ = 43.65

[α]₄₃₆²⁰ = 78.40

[α]₄₀₅²⁰ = 99.80

[α]₃₆₅²⁰ = 142.60

Synthese des Z-geschützten Siloxan-Valin-Esters 52



18.28 g (72.73 mmol; 1.2 Äq) z-Valin **53** werden in einem 500 ml Dreihalskolben unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in 350 ml abs. THF gelöst. Anschließend werden sukzessive 20.00 g (60.61 mmol; 1 Äq) MSC-C11, 18.76 g (90.91 mmol; 1.5 Äq) Dicyclohexylcarbodiimid und 1.11 g (9.09 mmol; 0.15 Äq) 4-Dimethylaminopyridin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 55°C erwärmt und 96 Stunden lang gerührt. Anschließend wird das Gemisch abgekühlt, mit 40 ml 2 M Salzsäure versetzt und im Vakuum vom THF befreit. Der Rückstand wird mit Ethylacetat versetzt, die org. Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und brine gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. Das so erhaltene Rohprodukt wird Säulenchromatographisch mit PE:EE 8:1 ($R_f=0.30$) gereinigt. Das so erhaltene Produkt ist ein leicht grünes Öl, mit ausreichender Reinheit um damit weiterzuarbeiten. (JG-428)

Ausbeute: 6.17 g (11.06 mmol; 18.0 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.38\text{--}7.29$ (m; 5H; 15-17), 5.37 (d; $J=8.9$ Hz; 1H; 1), 5.11 (s; 2H; 13), 4.32 (dd; $J=8.0$ Hz; $J=4.7$ Hz; 1H; 2), 2.18-2.14 (m; 1H; 4), 1.70-1.63 (m, 2H; 8), 0.98 (d; $J=6.9$ Hz; 3H; 6), 0.90 (d; $J=6.9$ Hz; 3H; 5), 0.50-0.45 (m; 2H; 9), 0.11-0.09 (m; 18H; 11), 0.03 (s; 3H; 10).

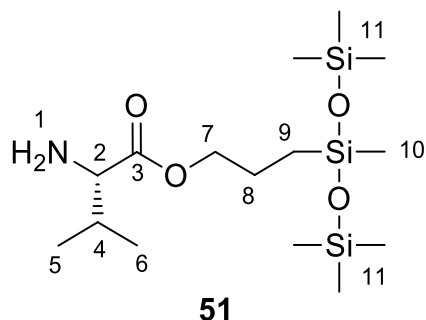
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 172.10$ (3), 156.30 (12), 136.45 (14), 128.58 (16), 128.19 (15), 128.16 (17), 67.68 (7), 67.02 (13), 59.11 (2), 31.59 (4), 22.54 (8), 18.99 (6), 17.58 (5), 13.55 (9), 1.89 (11), -0.32 (10).

ESI-MS (C₂₃H₄₃N₁O₆Si₃) m/z [M+H]⁺: berechnet: 514.247 gemessen: 514.247.

ORD (CHCl₃):

$[\alpha]_{589}^{20} = 3.40$	$[\alpha]_{579}^{20} = 3.30$
$[\alpha]_{546}^{20} = 4.15$	$[\alpha]_{436}^{20} = 8.90$
$[\alpha]_{405}^{20} = 11.60$	$[\alpha]_{365}^{20} = 17.95$

Synthese des Siloxan-Valin-Esters 51



6.17 g (12.01 mmol; 1.0 Äq) des z-geschützten Vorläufers **52** werden in einem 500 ml Dreihalskolben unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in 200 ml MeOH gelöst. 150 mg Palladium auf Aktivkohle (5%) werden zugesetzt. Der Gasraum des Kolbens wird mit Wasserstoff gespült und ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon wird aufgesetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt. Zur Abtrennung des Katalysators wird die Reaktionsmischung durch ein Celite-Pad gefiltert und mit DCM nachgewaschen. Die Lösemittel werden im Vakuum entfernt, die Titelverbindung wird als farbloses, dickflüssiges Öl erhalten. (JG-MK-25)

Ausbeute: 3.44 g (9.05 mmol; 75.4 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 4.04 (m; 2H; 7), 3.25 (d; *J*=4.8 Hz; 1H; 2), 1.99 (m; 1H; 4), 1.68-1.47 (m; 4H; 8+1), 0.94 (d; *J*=6.8 Hz; 3H; 6), 0.87 (d; *J*=6.8 Hz; 3H; 5), 0.43 (m; 2H, 9), 0.05 (s; 18H; 11), -0.02 (s; 3H; 10).

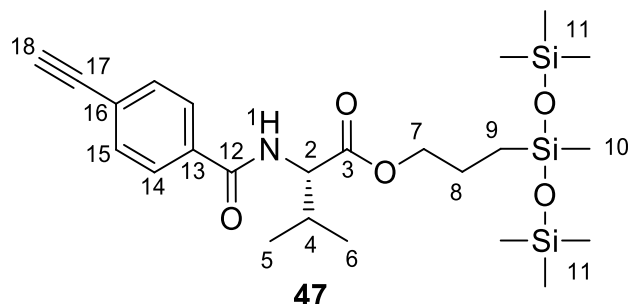
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 175.66 (3), 67.611 (7), 59.97 (2), 32.20 (4), 22.57 (8), 19.35 (6), 17.22 (5), 13.57 (9), 1.86 (11), -0.35 (10).

ESI-MS (C₁₅H₃₇N₁O₄Si₃) m/z [M+H]⁺: berechnet: 380.210 gemessen: 380.210.

ORD (CHCl₃):

$[\alpha]_{589}^{20} = 10.40$	$[\alpha]_{579}^{20} = 10.80$
$[\alpha]_{546}^{20} = 14.10$	$[\alpha]_{436}^{20} = 29.00$
$[\alpha]_{405}^{20} = 32.80$	

Synthese des Siloxan-vermittelten L-Val-Monomers 47



3.44 g (9.05 mmol; 1.0 Äq) des Vorläufers **51** der Titelverbindung werden, der AAV 2 folgend, mit 1.64 g (9.96 mmol; 1.1 Äq) *p*-Ethynylbenzoylchlorid umgesetzt. Nach Säulenchromatographischer Reinigung mit PE:EE 8:1 ($R_f=0.28$) wird die Titelverbindung als blassgelbes, zähes Öl mit geringfügigen Verunreinigungen erhalten. (JG-MK-31)

Ausbeute: 2.20 g (4.33 mmol; 53.0 %).

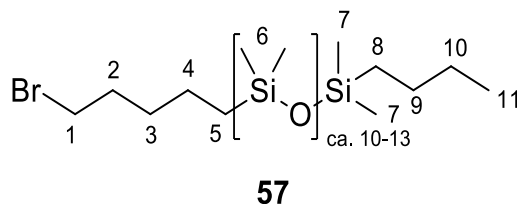
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 7.76$ (d; $J=8.5$ Hz; 2H; 14), 7.55 (d; $J=8.5$ Hz; 2H; 15), 6.67 (d; $J=8.5$ Hz; 1H; 1), 4.77 (dd; $J=8.5$ Hz, $J=4.8$ Hz; 2H; 2), 4.13 (m; 2H; 7), 3.19 (s; 1H; 18), 2.28 (m; 1H; 4), 1.68 (m; 2H; 8), 1.00 (pt; $J=6.5$ Hz; 6H; 5+6), 0.48 (m; 2H, 9), 0.10-0.08 (s; 18H; 11), 0.02 (s; 3H; 10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 172.28$ (3), 166.55 (12), 134.35 (13), 132.43 (15), 127.17 (14), 125.73 (16), 82.88 (17), 79.66 (18), 65.74 (13), 57.64 (2), 31.90 (4), 22.62 (9), 19.08 (5/6), 18.08 (5/6), 13.63 (8), 1.93 (11), -0.27 (10).

ESI-MS ($\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{N}_1\text{O}_5\text{Si}_3$) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$: berechnet: 508.236 gemessen: 508.236.

ORD (CHCl_3): $[\alpha]_{589}^{20} = 17.90$ $[\alpha]_{579}^{20} = 18.40$
 $[\alpha]_{546}^{20} = 22.60$ $[\alpha]_{436}^{20} = 40.45$
 $[\alpha]_{405}^{20} = 50.65$

Synthese des Brompentyl-terminierten PDMS 57



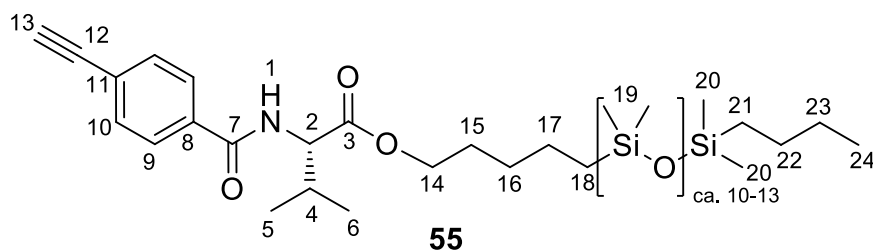
5.00 g (ca. 5.00 mmol; 1.00 Äq) MCR-C11 (Hydrid-terminiertes PDMS; $M_w=900-1100$) werden in einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Argon vorgelegt und mit 50 ml abs. Toluol versetzt. Es werden 820 mg (5.50 mmol; 1.10 Äq) 5-Brom-1-Penten **58**, sowie 0.200 ml Katalysatorlösung (KARSTEDT-Katalysator in Xylol; ca. 2 % Pt; 0.02 mmol; 0.004 Äq) im Gegenstrom zugegeben und die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt. Nach Ende der Reaktion werden 12 g grobes Kieselgel zur Reaktionsmischung gegeben und die Lösemittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene *dry load* wird auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben und das Produkt wird mit 300 ml Diethylether eluiert. Nach Entfernen des Lösemittels liegt die Titelverbindung als farbloses Öl vor. (JG-359)

Ausbeute: 5.32 g (4.63 mmol; 92.6 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta=3.40$ (t; $J=7.0$ Hz; 2H; 1), 1.87 (pquint; $J=7.0$ Hz; 2H; 2), 1.51-1.26 (m; 8H; 3+4+9+10), 0.89 (t; $J=6.8$ Hz; 3H; 11), 0.58-0.51 (m; 4H; 5+8), 0.08-0.06 (m; 98H; 6+7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta= 33.65$ (1), 32.84 (3), 31.66 (2), 26.42 (10) 25.40 (4), 22.98 (9), 18.28 (5), 18.02 (8), 13.84 (11), 1.29 (7), 1.15 (6).

Synthese des PDMS-vermittelten L-Val-Monomers **55**



4.32 g (3.76 mmol; 1 Äq) des Brompentyl-terminierten PDMS **57**, sowie 922 mg (3.76 mmol; 1 Äq) L-Foam **43** werden in 50 ml DMF gelöst und mit 0.78 g (5.64 mmol; 1.5 Äq) frisch gemörsertem Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei RT für 64 h gerührt. Anschließend wird das DMF im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml DCM und 50 ml Wasser aufgenommen und die Phasen werden getrennt. Die org. Phase wird je einmal mit 30 ml 0.5N HCl, ges. NaHCO₃-Lsg und brine extrahiert, getrocknet und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit PE:EE 10:1 (R_f=0.23) aufgereinigt. Die Zielverbindung wird als farbloses zähflüssiges Öl erhalten. (JG-368)

Ausbeute:

3.86 g (2.94 mmol; 78.1 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 7.76 (d; *J*=8.5 Hz; 2H; 9), 7.54 (d; *J*=8.5 Hz; 2H; 10), 6.67 (d; *J*=8.4 Hz; 2H; 1), 4.76 (dd; *J*=8.5 Hz; *J*=4.7 Hz; 1H; 2), 4.16 (m; 2H; 14), 3.19 (s, 1H; 13), 2.28 (m; 1H; 4), 1.67 (m, 2H, 15), 1.41-1.28 (m; 8H; 16+17+22+23), 1.00 (d; *J*=6.9 Hz; 3H; 6), 0.98 (d; *J*=6.9 Hz; 3H; 5), 0.88 (t; *J*=6.8 Hz; 3H; 24), 0.53 (m; 4H; 18+21), 0.08-0.06 (m; 88H; 19+20).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ = 172.34 (3), 166.57 (7), 134.35 (8), 132.44 (10), 127.18 (9), 125.78 (11), 82.86 (12), 79.71 (13), 65.76 (14), 57.65 (2), 31.87 (4), 29.71 (16) 28.47 (15), 26.49 (23), 25.59 (17), 23.04 (22), 19.12 (5/6), 18.30 (18+21), 18.09 (5/6), 13.92 (24), 1.30 (20), 1.18 (19).

APCI-MS (C₄₇H₁₀₈N₁O₁₆Si₁₄)

m/z [M+H]⁺: berechnet: 1335.451 gemessen: 1335.441.

ORD (CHCl₃):

[α]₅₈₉²⁰ = 11.20 [α]₅₇₉²⁰ = 12.50

[α]₅₄₆²⁰ = 15.30 [α]₄₃₆²⁰ = 25.70

[α]₄₀₅²⁰ = 32.15 [α]₃₆₅²⁰ = 46.10

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2005**.
- [2] J. Liebig, *Annalen der Physik* **1831**, *97*, 1-43.
- [3] L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1983**, *53*, 521-528.
- [4] R. E. Hurd, *J. Magn. Reson.* **1990**, *87*, 422-428.
- [5] A. G. Palmer, J. Cavanagh, P. E. Wright, M. Rance, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1991**, *93*, 151-170.
- [6] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870-2871.
- [7] A. W. Overhauser, *Physical Review* **1953**, *92*, 411-415.
- [8] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5250-5251.
- [9] D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, Wiley, **1992**.
- [10] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543-2549.
- [11] B. D. Flockhart, J. Jonas, *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1976**, *6*, 69-130.
- [12] T. J. Wenzel, C. D. Chisholm, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2011**, *59*, 1-63.
- [13] H. B. Burgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5065-5067.
- [14] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, *495*, 461-466.
- [15] M. S. Smyth, J. H. J. Martin, *Molecular Pathology* **2000**, *53*, 8-14.
- [16] L. Maveyraud, L. Mourey, *Molecules* **2020**, *25*.
- [17] C. D. Blundell, M. J. Packer, A. Almond, *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 4976-4987.
- [18] Z. Vager, R. Naaman, E. P. Kanter, *Science* **1989**, *244*, 426-431.
- [19] M. Pitzer, M. Kunitski, A. S. Johnson, T. Jahnke, H. Sann, F. Sturm, L. P. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Stohner, J. Kiedrowski, M. Reggelin, S. Marquardt, A. Schießler, R. Berger, M. S. Schöffler, *Science* **2013**, *341*, 1096-1100.
- [20] P. Herwig, K. Zawatzky, M. Grieser, O. Heber, B. Jordon-Thaden, C. Krantz, O. Novotný, R. Repnow, V. Schurig, D. Schwalm, Z. Vager, A. Wolf, O. Trapp, H. Kreckel, *Science* **2013**, *342*, 1084-1086.
- [21] T. B. Freedman, X. Cao, R. K. Dukor, L. A. Nafie, *Chirality* **2003**, *15*, 743-758.
- [22] C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe, T. Baumert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5001-5005.
- [23] G. Kummerlöwe, B. Luy, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2009**, *28*, 483-493.
- [24] C. M. Thiele, V. Schmidts, B. Böttcher, I. Louzao, R. Berger, A. Maliniak, B. Stevansson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6708-6712.
- [25] 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, **2012**, *51*, 8388-8391.
- [26] E. L. Hahn, D. E. Maxwell, *Physical Review* **1952**, *88*, 1070-1084.
- [27] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, **2001**.
- [28] S. Macura, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 95-117.
- [29] P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitzer, C. Heinisch, *Physikalische Chemie*, Wiley, **2006**.
- [30] S. C. Santos, A. G. Carvalho, G. A. C. Fortes, P. H. Ferri, A. E. d. Oliveira, *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 282-289.
- [31] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, F. Glauner, K. Mühle, K. von der Saal, *Organische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, **2017**.
- [32] P. E. Hansen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1981**, *14*, 175-295.
- [33] J. A. S. Smith, *J. Chem. Educ.* **1971**, *48*, 39.
- [34] P. Zeeman, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1897**, *43*, 226-239.
- [35] R. D. Spence, H. A. Moses, P. L. Jain, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 380-380.
- [36] A. Saupe, G. Englert, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11*, 462-464.

- [37] A. Saupe, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, *7*, 97-112.
- [38] C. R. Sanders, R. S. Prosser, *Structure* **1998**, *6*, 1227-1234.
- [39] R. S. Prosser, F. Evanics, J. L. Kitevski, M. S. Al-Abdul-Wahid, *Biochemistry* **2006**, *45*, 8453-8465.
- [40] S. J. Opella, F. M. Marassi, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3587-3606.
- [41] G. M. Clore, M. R. Starich, A. M. Gronenborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10571-10572.
- [42] G. P. Lisi, J. P. Loria, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6323-6369.
- [43] L. Salmon, G. Bascom, I. Andricioaei, H. M. Al-Hashimi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5457-5466.
- [44] 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.
- [45] H. Desvaux, J.-C. P. Gabriel, P. Berthault, F. Camerel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 373-376.
- [46] P. Doty, A. M. Holtzer, J. H. Bradbury, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4493-4494.
- [47] I. Canet, J. Courtieu, A. Loewenstein, A. Meddour, J. M. Pechine, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6520-6526.
- [48] C. Aroulanda, M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Enantiomer* **2001**, *6*, 281-287.
- [49] P. Lesot, D. Merlet, A. Meddour, J. Courtieu, A. Loewenstein, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1371-1375.
- [50] C. M. Thiele, S. Berger, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 705-708.
- [51] C. M. Thiele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2787-2790.
- [52] M. Schwab, D. Herold, C. M. Thiele, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 14576-14584.
- [53] M. Schwab, V. Schmidts, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14373-14377.
- [54] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10342-10346.
- [55] T. Kajitani, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 708-709.
- [56] M. Dama, S. Berger, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 241-243.
- [57] M. Reller, S. Wesp, M. R. M. Koos, M. Reggelin, B. Luy, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 13351-13359.
- [58] K. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4061-4064.
- [59] K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8173-8176.
- [60] E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102-6211.
- [61] N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 8334-8338.
- [62] A. Krupp, M. Reggelin, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S45-S52.
- [63] M. Noll, *Dissertation* **2020**.
- [64] A. Kreiter, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2017**.
- [65] P. Lesot, P. Berdagué, A. Meddour, A. Kreiter, M. Noll, M. Reggelin, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 144-153.
- [66] A. Krupp, M. Noll, M. Reggelin, *Magn. Reson. Chem.* **2021**, *59*, 577-586.
- [67] M. Leyendecker, N.-C. Meyer, C. M. Thiele, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 11471-11474.
- [68] M. Leyendecker, N.-C. Meyer, C. M. Thiele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11471-11474.
- [69] S.-Y. Qin, W.-Q. Ding, Z.-W. Jiang, X. Lei, A.-Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1659-1662.
- [70] X. Lei, F. Qiu, H. Sun, L. Bai, W.-X. Wang, W. Xiang, H. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12857-12861.
- [71] W.-Q. Ding, H. Liu, S.-Y. Qin, Y. Jiang, X. Lei, A.-Q. Zhang, *ACS Applied Bio Materials* **2020**, *3*, 8989-8996.
- [72] Y. Lin, J. Li, S.-Y. Qin, H. Sun, Y.-L. Yang, A. Navarro-Vázquez, X. Lei, *Chemical Science* **2022**, *13*, 5838-5845.
- [73] X. Lei, Z. Xu, H. Sun, S. Wang, C. Griesinger, L. Peng, C. Gao, R. X. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11280-11283.
- [74] 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.

- [75] J. A. A. França, A. Navarro-Vázquez, X. Lei, H. Sun, C. Griesinger, F. Hallwass, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 297-303.
- [76] X. Lei, Z. Xu, H. Sun, S. Wang, C. Griesinger, L. Peng, C. Gao, R. X. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11280-11283.
- [77] B. Deloche, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1981**, *14*, 575-581.
- [78] R. Tycko, F. J. Blanco, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9340-9341.
- [79] H.-J. Sass, G. Musco, S. J. Stahl, P. T. Wingfield, S. Grzesiek, *J. Biomol. NMR* **2000**, *18*, 303-309.
- [80] S. Meier, D. Häussinger, S. Grzesiek, *J. Biomol. NMR* **2002**, *24*, 351-356.
- [81] T. Cierpicki, J. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16259-16266.
- [82] C. Merle, G. Kummerlöwe, J. C. Freudenberger, F. Halbach, W. Stöwer, C. L. v. Gostomski, J. Höpfner, T. Beskers, M. Wilhelm, B. Luy, **2013**, *52*, 10309-10312.
- [83] K. Kobzar, H. Kessler, B. Luy, **2005**, *44*, 3145-3147.
- [84] G. Kummerlöwe, M. U. Kiran, B. Luy, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12192-12195.
- [85] C. Naumann, P. W. Kuchel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12189-12191.
- [86] J. Ma, G. I. Goldberg, N. Tjandra, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16148-16149.
- [87] G. Kummerlöwe, J. Auernheimer, A. Lendlein, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6080-6081.
- [88] G. Kummerlöwe, M. Behl, A. Lendlein, B. Luy, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8273-8275.
- [89] J. C. Freudenberger, S. Knör, K. Kobzar, D. Heckmann, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 423-426.
- [90] P. Habertz, J. Farjon, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 427-429.
- [91] P. Kaden, J. C. Freudenberger, B. Luy, **2012**, *50*, S22-S28.
- [92] B. Luy, K. Kobzar, S. Knör, J. Furrer, D. Heckmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6459-6465.
- [93] J. C. Freudenberger, P. Spiteller, 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] R. R. Gil, C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 840-848.
- [96] C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, **2010**, *16*, 3622-3626.
- [97] M. E. García, S. R. Woodruff, E. Hellemann, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, **2017**, *55*, 206-209.
- [98] S. A. Riley, J. R. Giuliani, M. P. Augustine, *J. Magn. Reson.* **2002**, *159*, 82-86.
- [99] T. Niklas, P. Schulze, C. Farès, *Magn. Reson. Chem.* **2018**, *56*, 1176-1182.
- [100] M. Schmidt, H. Sun, A. Leonov, C. Griesinger, U. M. Reinscheid, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S38-S44.
- [101] T. Montag, C. M. Thiele, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 2271-2274.
- [102] A. Krupp, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2010**.
- [103] A. Krupp, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2015**.
- [104] K. C. Wolf, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2018**.
- [105] Y. Ishii, M. A. Markus, R. Tycko, *J. Biomol. NMR* **2001**, *21*, 141-151.
- [106] J. J. Chou, S. Gaemers, B. Howder, J. M. Louis, A. Bax, *J. Biomol. NMR* **2001**, *21*, 377-382.
- [107] Y. Liu, J. H. Prestegard, *J. Biomol. NMR* **2010**, *47*, 249-258.
- [108] P. W. Kuchel, B. E. Chapman, N. Müller, W. A. Bubb, D. J. Philp, A. M. Torres, *J. Magn. Reson.* **2006**, *180*, 256-265.
- [109] G. Kummerlöwe, E. F. McCord, S. F. Cheatham, S. Niss, R. W. Schnell, B. Luy, **2010**, *16*, 7087-7089.
- [110] P. Trigo-Mouriño, C. Merle, M. R. M. Koos, B. Luy, R. R. Gil, **2013**, *19*, 7013-7019.
- [111] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2008**, *192*, 314-322.
- [112] J. Becker, B. Luy, *Magn. Reson. Chem.* **2015**, *53*, 878-885.
- [113] N. Marcó, A. A. Souza, P. Nolis, R. R. Gil, T. Parella, *J. Magn. Reson.* **2017**, *276*, 37-42.
- [114] J. Yan, A. D. Kline, H. Mo, M. J. Shapiro, E. R. Zartler, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1786-1795.
- [115] G. Kummerlöwe, *Dissertation* **2010**.

- [116] T. L. Hwang, A. J. Shaka, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, *112*, 275-279.
- [117] K. Stott, J. Stonehouse, J. Keeler, T.-L. Hwang, A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4199-4200.
- [118] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, **2004**, *21A*, 10-21.
- [119] A. Saupe, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1964**, *19*, 161-171.
- [120] N. J. D. Lucas, *Mol. Phys.* **1971**, *22*, 233-239.
- [121] N. J. D. Lucas, *Mol. Phys.* **1971**, *22*, 147-154.
- [122] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 13918-13930.
- [123] M. Reggelin, S. Immel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3412-3416.
- [124] V. Schmidts, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 54-60.
- [125] C. M. Thiele, A. Marx, R. Berger, J. Fischer, M. Biel, A. Giannis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4455-4460.
- [126] H. Sun, U. M. Reinscheid, E. L. Whitson, E. J. d'Auvergne, C. M. Ireland, A. Navarro-Vázquez, C. Griesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14629-14636.
- [127] M. Zweckstetter, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3791-3792.
- [128] A. Navarro-Vázquez, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S73-S79.
- [129] V. Schmidts, *Technische Universität Darmstadt* **2013**.
- [130] G. Cornilescu, J. L. Marquardt, M. Ottiger, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6836-6837.
- [131] D. F. Mierke, M. Reggelin, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6365-6367.
- [132] M. Reggelin, M. Köck, K. Conde-Frieboes, D. Mierke, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 753-755.
- [133] B. Rüger, *Induktive Statistik: Einführung für Wirtschafts- und Sozialwissenschaftler*, De Gruyter, **2018**.
- [134] M. Köck, M. Reggelin, S. Immel, *Mar. Drugs* **2020**, *18*, 330.
- [135] S. Immel, M. Köck, M. Reggelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6830-6838.
- [136] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, *Concepts Magn. Reson., Part A* **2004**, *21A*, 10-21.
- [137] M. Han, K. Guo, F. Wang, Y. Zhu, H. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45141.
- [138] M. Zabet-Moghaddam, A. L. Shaikh, L. B. Jones, S. Niwayama, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 4629-4632.
- [139] K. K. L. Cheuk, J. W. Y. Lam, J. Chen, L. M. Lai, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5947-5959.
- [140] Y. Misumi, T. Masuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7572-7573.
- [141] R. Motoshige, Y. Mawatari, A. Motoshige, Y. Yoshida, T. Sasaki, H. Yoshimizu, T. Suzuki, Y. Tsujita, M. Tabata, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014**, *52*, 752-759.
- [142] B. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, **2004**, *43*, 1092-1094.
- [143] P. J. Flory, J. R. Jr., *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 521-526.
- [144] in *Introduction to Physical Polymer Science*, **2005**, pp. 427-505.
- [145] A. N. Gent, in *Science and Technology of Rubber (Third Edition)* (Eds.: J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich), Academic Press, Burlington, **2005**, pp. 455-495.
- [146] S. Warsink, J. A. Venter, A. Roodt, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 195-201.
- [147] Z. Almodares, S. J. Lucas, B. D. Crossley, A. M. Basri, C. M. Pask, A. J. Hebden, R. M. Phillips, P. C. McGowan, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 727-736.
- [148] K. Shibata, S. Natsui, M. Tobisu, Y. Fukumoto, N. Chatani, *Nature Communications* **2017**, *8*, 1448.
- [149] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [150] R. J. Kern, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1969**, *7*, 621-631.
- [151] G. Prabhu, Basavaprabhu, N. Narendra, T. M. Vishwanatha, V. V. Sureshbabu, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2785-2832.
- [152] S. Ohsawa, S.-i. Sakurai, K. Nagai, M. Banno, K. Maeda, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 108-114.

- [153] V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, M. Wagner, M. Obata, C. M. Mitchell, W.-D. Cho, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15257-15264.
- [154] D. Hoppe, T. Hense, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 2282-2316.
- [155] A. G. De Crisci, V. T. Annibale, G. K. Hamer, A. J. Lough, U. Fekl, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2888-2902.
- [156] N.-C. Meyer, Technische Universität (Darmstadt), **2012**.
- [157] S. Jeziorowski, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15631-15637.
- [158] A. Kreiter, *Dissertation* **2017**.
- [159] J. Hossain, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2020**.
- [160] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693-3703.
- [161] G. Lorenz, A. Kandelbauer, in *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)* (Eds.: H. Dodiuk, S. H. Goodman), William Andrew Publishing, Boston, **2014**, pp. 555-575.
- [162] R. Y. Lukin, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, G. E. Bekmukhamedov, D. G. Yakhvarov, *Polymers* **2020**, *12*, 2174.
- [163] R. N. Naumov, M. Itazaki, M. Kamitani, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 804-807.
- [164] M. Tanaka, Y. Uchimaru, H. J. Lautenschlager, *Organometallics* **1991**, *10*, 16-18.
- [165] R. Kadyrov, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1002-1012.
- [166] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 660-660.
- [167] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51-61.
- [168] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1712-1719.
- [169] M. L. Huggins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1942**, *43*, 1-32.
- [170] M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* **1942**, *46*, 151-158.
- [171] Z. Wang, in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, **2010**, pp. 967-970.
- [172] S. Fujii, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2016**, *32*, 765-771.
- [173] J. Hossain, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2016**.
- [174] E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 33-47.
- [175] P. Schmidt-Winkel, F. Wudl, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2911-2917.
- [176] T. Taniguchi, T. Yoshida, K. Echizen, K. Takayama, T. Nishimura, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8670-8680.
- [177] S. Wang, L. Dupin, M. Noël, C. J. Carroux, L. Renaud, T. Géhin, A. Meyer, E. Souteyrand, J.-J. Vasseur, G. Vergoten, Y. Chevolot, F. Morvan, S. Vidal, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11785-11794.
- [178] G. Lal, M. Derakhshandeh, F. Akhtar, D. M. Spasyuk, J.-B. Lin, M. Trifkovic, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1045-1053.
- [179] N. Marangoci, S. S. Maier, R. Ardeleanu, A. Arvinte, A. Fifere, A. R. Petrovici, A. Nicolescu, V. Nastasa, M. Mares, S. A. Pasca, R. F. Moraru, M. Pinteala, A. Chiriac, *Chem. Res. Toxicol.* **2014**, *27*, 546-557.
- [180] C. M. Thiele, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7403-7413.

8 Anhang

8.1 Zusammensetzung, Beladung, Orientierung und Differenzierung aller vermessenen Stickpaare

Tabelle 13: Überblick über die Zusammensetzung, Messparameter, Quadrupolaufspaltung und GCB-Werte aller NMR-Spektroskopisch vermessenen Sticks dieser Arbeit. Bei einer Differenz von weniger als 1 Hz wird pro Stickpaar nur eine Quadrupolaufspaltung angegeben. Ist kein spezifisches Enantiomer in der Tabelle angegeben wurden beide Enantiomere in identischen Gelen vermessen.

Stick(paar)	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	Analyt	GCB	Fehler	Vernetzer	CoMonomer	x(V) *100	w% (Mono)	M:I	T [K]	LM
3	79	/	/	/	C5	L-ValDecyl	20	25	500	300	CDCl ₃
6	65	/	/	/	C10	L-ValDecyl	20	25	500	300	CDCl ₃
15/16	48	IPC	0.797	0.048	C10	L-ValDecyl	10	21.7	500	300	CDCl ₃
17/18	62	IPC	0.854	0.032	C5	L-ValDecyl	10	25	500	300	CDCl ₃
37	/	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	40	500	300	CDCl ₃
38	/	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	37.5	500	300	CDCl ₃
39	/	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	35	500	300	CDCl ₃
40	/	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	32.5	500	300	CDCl ₃
41	/	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	30	500	300	CDCl ₃
42	/	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	27.5	500	300	CDCl ₃
43	121	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	25	500	300	CDCl ₃
44	99	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	22.5	500	300	CDCl ₃
45	33	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	20	500	300	CDCl ₃
46	28	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	17.5	500	300	CDCl ₃
47	14	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	15	500	300	CDCl ₃
48	8	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	12.5	500	300	CDCl ₃
49	5	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	10	500	300	CDCl ₃
50	70	/	/	/	C10	L-ValDecyl	2	25	500	300	CDCl ₃
51	59	/	/	/	C10	L-ValDecyl	4	25	500	300	CDCl ₃
52	72	/	/	/	C10	L-ValDecyl	6	25	500	300	CDCl ₃
53	58	/	/	/	C10	L-ValDecyl	8	25	500	300	CDCl ₃
54	55	/	/	/	C10	L-ValDecyl	10	25	500	300	CDCl ₃
55	48	/	/	/	C10	L-ValDecyl	12	25	500	300	CDCl ₃
56	54	/	/	/	C10	L-ValDecyl	14	25	500	300	CDCl ₃
57	52	/	/	/	C10	L-ValDecyl	16	25	500	300	CDCl ₃
58	55	/	/	/	C10	L-ValDecyl	18	25	500	300	CDCl ₃
59	56	/	/	/	C10	L-ValDecyl	20	25	500	300	CDCl ₃
60	64	/	/	/	C10	L-ValDecyl	22	25	500	300	CDCl ₃
61	59	/	/	/	C10	L-ValDecyl	24	25	500	300	CDCl ₃
88A/88B	169	Campher	0.953	0.019	A-21-V	L-ValDecyl	10	50	250	300	CDCl ₃
89A/89B	114	IPC	0.903	0.028	A-21-V	L-ValDecyl	20	50	250	300	CDCl ₃
95/96	76	IPC	0.776	0.036	A-21-V	L-ValDecyl	10	25	250	300	CDCl ₃
97/98	28	IPC	0.746	0.068	A-32-V	L-ValDecyl	5	25	250	300	CDCl ₃
105A/105B	160	IPC	0.73	0.042	A-21-V	L-ValDecyl	10	50	250	300	CDCl ₃

125/126	39	IPC	0.684	0.045	A-21-V	L-PheDecyl	10	27.5	250	300	CDCl ₃
137/138	61	IPC	0.62	0.04	C10	L-ValDecyl	10	25	500	300	CDCl ₃
139/140	67	IPC	0.694	0.036	C10	L-ValDecyl	10	25	1000	300	CDCl ₃
142A/142B	20	IPC	0.515	0.06	A-21-V	L-ValDecyl	10	25	250	300	CDCl ₃
143/144	26	IPC	0.58	0.054	A-21-V	L-ValDecyl	10	25	500	300	CDCl ₃
145/146	30	IPC	0.602	0.051	A-21-V	L-ValDecyl	10	25	1000	300	CDCl ₃
149/150	48/63	Campher	0.787	0.089	A-21-V	L-ValDecyl	10	27.5	500	300	CDCl ₃
151/152	36	IPC	0.559	0.048	A-21-V	D-ValDecyl	10	27.5	500	300	CDCl ₃
153/154	55/65	Pinen	/	/	A-21-V	L-ValDecyl	10	27.5	500	300	CDCl ₃
155/156	40/50	Menthol	0.714	0.206	A-21-V	L-ValDecyl	10	27.5	500	300	CDCl ₃
173/185	61/73	(-)-Strychnin	0.979	0.006	A-21-V	L/D-ValDecyl	10	27.5	500	300	CDCl ₃
176/180	85/86	(-)-Sparteïn	0.902	0.053	A-21-V	L/D-ValDecyl	10	27.5	500	300	CDCl ₃
179/181	53	IPC	0.545	0.045	A-21-V	L-ValDecyl	10	27.5	500	300	CDCl ₃
187/190	21/18	Cholesterin	0.777	0.087	A-32-V	L/D-ValDecyl	5	30	250	310	CDCl ₃
188/191	14	(-)-Perillasäure	0.666	0.091	A-32-V	L/D-ValDecyl	5	30	250	310	CDCl ₃
223/224	41	IPC	0.992	0.005	P4K-V	L-ValSulfon	10	27.5	250	300	DMSO- <i>d</i> 6
226/227	25/22	Campher	0.797	0.092	P4K-V	L-ValSulfon	15	27.5	250	300	DMSO- <i>d</i> 6
239/240	14	IPC	0.79	0.033	A-21-V	L-AlaDecyl	10	27.5	250	300	CDCl ₃
239/240	8/6	IPC	0.942	0.015	A-21-V	L-AlaDecyl	10	27.5	250	310	CDCl ₃
241/242	4/2	IPC	/	/	A-21-V	L-SerDecyl	10	27.5	250	300	CDCl ₃
243/244	14	Campher	0.830	0.036	A-21-V	L-SerDecyl	10	27.5	250	300	CDCl ₃
245/246	299	IPC	0.918	0.022	A-21-V	L-MetSerPhenol	10	27.5	250	300	CDCl ₃
247/248	368/358	Campher	0.783	0.052	A-21-V	L-MetSerPhenol	10	27.5	250	300	CDCl ₃
251a/251b	228/222	Campher	0.806	0.06	A-21-V	L-MetSerPhenol	10	36	250	300	CDCl ₃
260/261	22	(+)-Carvon	0.902	0.109	P4K-V	L/D-ValSulfon	15	27.5	250	300	DMSO- <i>d</i> 6
263/265	22/25	(-)-Perillasäure	0.87	0.081	P4K-V	L/D-ValSulfon	15	27.5	250	300	DMSO- <i>d</i> 6
274/275	28	IPC	0.979	0.011	P4K-V	L-ValGluc	10	27.5	250	300	DMSO- <i>d</i> 6
282/283	10	IPC	0.891	0.03	A-21-V	L-ValDecyl	10	27.5	500	300	DCM- <i>d</i> 2
284/285	2	IPC	0.815	0.041	A-21-V	L-ValDecyl	10	27.5	500	300	THF- <i>d</i> 8
286/287	/	IPC	/	/	A-21-V	L-ValDecyl	10	27.5	500	340	Toluol- <i>d</i> 8
288/289	/	IPC	/	/	A-21-V	L-ValDecyl	10	27.5	500	300	TCE- <i>d</i> 2
290/291	19	Campher	0.902	0.065	P4K-V	L-ValGluc	10	27.5	500	300	DMSO- <i>d</i> 6
292/293	19	Menthol	/	/	P4K-V	L-ValGluc	10	27.5	500	300	DMSO- <i>d</i> 6
338/339	18	IPC	0.981	0.012	P4K-V	L-ValinolAmid	10	27.5	500	300	DMSO- <i>d</i> 6
340/341	18	Campher	0.888	0.08	P4K-V	L-ValinolAmid	10	27.5	500	300	DMSO- <i>d</i> 6
380/381	17	IPC	0.968	0.022	P4K-V	L-MethSulf	20	27.5	500	300	DMSO- <i>d</i> 6
382/383	18	Campher	0.924	0.05	P4K-V	L-MethSulf	20	27.5	500	300	DMSO- <i>d</i> 6
362	/	(-)-IPC	/	/	A-21-V	L-ValDecyl	2.5	27.5	250	300	CDCl ₃
363	77	(-)-IPC	/	/	A-21-V	L-ValDecyl	5	27.5	250	300	CDCl ₃
364	87	(-)-IPC	/	/	A-21-V	L-ValDecyl	7.5	27.5	250	300	CDCl ₃
365	83	(-)-IPC	/	/	A-21-V	L-ValDecyl	10	27.5	250	300	CDCl ₃
366	80	(-)-IPC	/	/	A-21-V	L-ValDecyl	12.5	27.5	250	300	CDCl ₃
367	82	(-)-IPC	/	/	A-21-V	L-ValDecyl	15	27.5	250	300	CDCl ₃

Tabelle 14: Überblick über alle ermittelten GDOs dieser Arbeit. GDO (+) stellt dabei den GDO des vermessenen (+)-Enantiomers dar, GDO (-) den des (-)-Enantiomers. Bei gleichen vorliegenden Enantiomeren ist GDO (+) der im D-Medium gemessene Wert und GDO (-) der im L-Medium gemessene Wert.

Stickpaar	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	Analyt	GDO (+) [*10 ⁻³]	GDO (-) [*10 ⁻³]	T [K]
89A/89B	114	IPC	0.731	1.033	300
142A/142B	20	IPC	0.477	0.467	300
143/144	26	IPC	0.496	0.551	300
145/146	30	IPC	0.554	0.586	300
149/150	48/63	Campher	0.224	0.285	300
151/152	36	IPC	0.722	0.688	300
153/154	55/65	Pinen	0.121	0.123	300
155/156	40/50	Menthol	0.960	0.842	300
173/185	61/73	Strychnin	0.975	1.132	300
176/180	85/86	Sparteine	0.562	0.760	300
187/190	21/18	Cholesterin	0.647	0.760	310
188/191	14	Perillasäure	1.917	0.791	310
223/224	41	IPC	1.318	1.194	300
226/227	25/22	Campher	0.245	0.611	300
239/240	14	IPC	2.989	1.940	300
239/240	8/6	IPC	2.306	1.577	310
243/244	14	Campher	0.446	0.371	300
245/246	299	IPC	0.520	0.780	300
247/248	368/358	Campher	0.452	0.738	300
251a/251b	228/222	Campher	0.322	0.466	300
260/261	22	Carvon	0.569	0.585	300
263/265	22/25	Perillasäure	2.943	3.251	300
278a/279a	36/67	Perillasäure	0.546	0.329	300
183/268	11/1	IPC	1.392	0.258	300
182/269	16/4	IPC	1.776	0.222	300
274/275	28	IPC	0.627	0.569	300
280/281	18/14	IPC	0.251	0.311	300
282/283	10	IPC	0.458	0.519	300
284/285	2	IPC	0.485	0.446	300
290/291	19	Campher	0.237	0.252	300
340/341	18	Campher	0.453	0.436	300
380/381	17	IPC	0.490	0.387	300
380/382	17	Campher	0.253	0.234	300

8.2 Vollständige GCB-Matrizen der Temperaturscreenings

8.2.1 (+)-IPC in Stick-274 und (-)-IPC in Stick-275 (L-ValGluc; P4K-V; DMSO-d₆)

		340		330		320		310		300			
-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
0.974	0.972	0.982	0.977	0.983	0.986	0.984	0.979	0.986	0.991	0.986	0.991	0.986	0.991
0.991	0.964	0.995	0.964	0.995	0.980	0.995	0.973	0.996	0.986	0.996	0.986	0.996	0.986
0.953	0.989	0.964	0.984	0.965	0.990	0.966	0.991	0.973	0.979	0.973	0.979	0.973	0.979
0.991	0.955	0.994	0.956	0.996	0.975	0.996	0.966	0.995	0.984	0.995	0.984	0.995	0.984
0.961	0.985	0.972	0.983	0.974	0.991	0.975	0.990	0.980	0.986	0.980	0.986	0.980	0.986
0.992	0.955	0.995	0.956	0.996	0.974	0.996	0.965	0.995	0.990	0.995	0.983	0.995	0.983
0.941	0.988	0.957	0.991	0.956	0.983	0.956	0.984	0.964	0.984	0.964	0.977	0.964	0.977
0.994	0.955	0.996	0.957	0.995	0.972	0.994	0.964	0.995	0.964	0.995	0.982	0.995	0.982
0.941	0.991	0.955	0.988	0.955	0.985	0.955	0.989	0.964	0.989	0.964	0.972	0.964	0.972
0.996	0.941	0.994	0.941	0.992	0.961	0.991	0.953	0.991	0.953	0.991	0.974	0.991	0.974

Fehler

	340	330	320	310	300						
0.011	+	0.009	0.015	0.009	0.010	0.009	0.013	0.008	0.007	+	300
0.005	+	0.004	0.015	0.003	0.012	0.003	0.012	0.003	0.008	-	300
0.015	+	0.014	0.012	0.014	0.008	0.014	0.007	0.012	0.013	+	310
0.005	+	0.004	0.018	0.003	0.013	0.003	0.014	0.003	0.009	-	310
0.017	+	0.014	0.012	0.014	0.007	0.013	0.008	0.012	0.010	+	320
0.005	+	0.004	0.017	0.003	0.014	0.003	0.014	0.003	0.009	-	320
0.018	+	0.016	0.007	0.017	0.012	0.018	0.012	0.015	0.015	+	330
0.004	+	0.003	0.016	0.004	0.014	0.004	0.014	0.004	0.009	-	330
0.022	+	0.019	0.008	0.019	0.010	0.018	0.008	0.016	0.015	+	340
0.003	+	0.004	0.018	0.005	0.017	0.005	0.015	0.005	0.011	-	340

8.2.2 (+)-IPC in Stick-179 und (-)-Stick-181 (L-ValDecyl; A-21-V; CDCl₃)

	320	315	310	305	300	295	290	285	280									
+	0.212	0.180	0.258	0.140	0.237	0.118	0.209	0.178	0.207	0.357	0.258	0.668	0.370	0.900	0.293	0.992	+	280
-	0.495	0.481	0.497	0.470	0.450	0.460	0.540	0.433	0.602	0.393	0.722	0.323	0.894	0.220	0.986	0.293	-	280
+	0.393	0.520	0.347	0.495	0.463	0.439	0.232	0.501	0.215	0.662	0.258	0.895	0.367	0.993	0.220	0.900	+	285
-	0.811	0.664	0.810	0.649	0.811	0.632	0.823	0.626	0.857	0.604	0.928	0.526	0.988	0.367	0.894	0.370	-	285
+	0.591	0.829	0.541	0.814	0.794	0.777	0.417	0.820	0.398	0.916	0.440	0.992	0.526	0.895	0.323	0.668	+	290
-	0.932	0.601	0.942	0.587	0.578	0.587	0.964	0.574	0.979	0.543	0.992	0.440	0.928	0.258	0.722	0.258	-	290
+	0.673	0.973	0.628	0.968	0.961	0.954	0.520	0.972	0.506	0.993	0.543	0.916	0.604	0.662	0.393	0.357	+	295
-	0.954	0.557	0.968	0.543	0.539	0.548	0.990	0.537	0.994	0.506	0.979	0.398	0.857	0.215	0.602	0.207	-	295
+	0.673	0.992	0.634	0.993	0.567	0.991	0.545	0.994	0.537	0.972	0.574	0.820	0.626	0.501	0.433	0.178	+	300
-	0.967	0.561	0.980	0.548	0.993	0.552	0.994	0.545	0.990	0.520	0.964	0.417	0.823	0.232	0.540	0.209	-	300
+	0.668	0.989	0.632	0.992	0.571	0.994	0.552	0.991	0.548	0.954	0.587	0.777	0.639	0.439	0.460	0.118	+	305
-	0.978	0.582	0.988	0.568	0.994	0.571	0.993	0.567	0.985	0.550	0.957	0.456	0.816	0.272	0.519	0.237	-	305
+	0.665	0.991	0.628	0.993	0.602	0.994	0.545	0.993	0.539	0.961	0.578	0.794	0.632	0.463	0.450	0.140	+	310
-	0.986	0.615	0.992	0.601	0.992	0.602	0.988	0.601	0.978	0.589	0.950	0.499	0.811	0.309	0.504	0.258	-	310
+	0.671	0.993	0.633	0.994	0.602	0.992	0.548	0.993	0.543	0.968	0.587	0.814	0.649	0.495	0.470	0.180	+	315
-	0.991	0.647	0.993	0.633	0.988	0.632	0.980	0.634	0.968	0.628	0.942	0.541	0.810	0.347	0.497	0.280	-	315
+	0.685	0.994	0.647	0.993	0.582	0.989	0.561	0.992	0.557	0.973	0.601	0.829	0.664	0.520	0.481	0.212	+	320
-	0.993	0.685	0.991	0.671	0.978	0.668	0.967	0.673	0.954	0.673	0.932	0.591	0.811	0.393	0.495	0.309	-	320

Fehler

	320	315	310	305	300	295	290	285	280							
0.054	0.056	0.054	0.056	0.054	0.055	0.057	0.056	0.058	0.060	0.049	0.065	0.031	0.077	0.006	+	280
0.069	0.070	0.067	0.069	0.064	0.062	0.072	0.060	0.077	0.054	0.086	0.040	0.085	0.011	0.077	-	
0.052	0.047	0.053	0.048	0.053	0.049	0.048	0.056	0.043	0.060	0.025	0.069	0.006	0.085	0.031	+	285
0.046	0.052	0.045	0.053	0.042	0.052	0.054	0.037	0.058	0.027	0.065	0.009	0.069	0.040	0.065	-	
0.047	0.034	0.048	0.035	0.050	0.037	0.034	0.053	0.024	0.057	0.006	0.065	0.025	0.086	0.049	+	290
0.026	0.047	0.023	0.047	0.019	0.046	0.048	0.017	0.050	0.006	0.057	0.027	0.060	0.054	0.060	-	
0.041	0.014	0.042	0.015	0.044	0.018	0.013	0.046	0.005	0.050	0.024	0.058	0.043	0.077	0.058	+	295
0.019	0.045	0.015	0.046	0.010	0.045	0.046	0.007	0.048	0.013	0.053	0.037	0.056	0.060	0.056	-	
0.040	0.006	0.041	0.005	0.044	0.007	0.044	0.045	0.046	0.048	0.034	0.054	0.048	0.072	0.057	+	300
0.015	0.044	0.011	0.044	0.006	0.044	0.045	0.045	0.046	0.017	0.051	0.040	0.054	0.062	0.055	-	
0.040	0.007	0.041	0.006	0.043	0.005	0.044	0.045	0.045	0.046	0.037	0.052	0.049	0.069	0.055	+	305
0.012	0.043	0.008	0.043	0.004	0.043	0.044	0.010	0.044	0.019	0.050	0.042	0.053	0.064	0.054	-	
0.040	0.006	0.041	0.005	0.043	0.005	0.044	0.045	0.016	0.047	0.036	0.053	0.048	0.069	0.056	+	310
0.009	0.042	0.006	0.042	0.006	0.042	0.042	0.013	0.043	0.021	0.048	0.044	0.053	0.066	0.054	-	
0.040	0.005	0.042	0.004	0.043	0.006	0.044	0.046	0.015	0.047	0.035	0.053	0.048	0.070	0.056	+	315
0.006	0.041	0.005	0.042	0.008	0.041	0.041	0.015	0.042	0.023	0.048	0.045	0.053	0.067	0.054	-	
0.040	0.005	0.041	0.005	0.043	0.007	0.044	0.045	0.014	0.047	0.034	0.052	0.047	0.070	0.056	+	320
0.005	0.040	0.006	0.040	0.012	0.040	0.040	0.019	0.041	0.026	0.047	0.046	0.052	0.069	0.054	-	

8.2.3 (+)-IPC in Stick-245 und (-)-IPC in Stick-246 (L-MetSerPhenol; A-21-V; CDCl₃)

	320	315	310	305	300	295	290	285	280	
+	0.974	0.982	0.760	0.983	0.987	0.850	0.988	0.990	0.990	+
-	0.872	0.758	0.912	0.948	0.944	0.963	0.949	0.941	0.930	-
+	0.980	0.987	0.791	0.987	0.991	0.871	0.991	0.992	0.944	+
-	0.913	0.943	0.946	0.925	0.917	0.978	0.921	0.911	0.978	-
+	0.742	0.790	0.789	0.988	0.991	0.869	0.991	0.992	0.941	+
-	0.934	0.960	0.963	0.893	0.882	0.985	0.887	0.874	0.966	-
+	0.763	0.809	0.808	0.990	0.992	0.883	0.992	0.991	0.949	+
-	0.937	0.962	0.966	0.890	0.879	0.985	0.883	0.869	0.963	-
+	0.760	0.807	0.805	0.991	0.992	0.879	0.992	0.991	0.944	+
-	0.956	0.976	0.976	0.868	0.853	0.979	0.856	0.841	0.942	-
+	0.772	0.817	0.815	0.991	0.991	0.885	0.991	0.989	0.946	+
-	0.967	0.983	0.980	0.850	0.835	0.974	0.837	0.820	0.930	-
+	0.780	0.824	0.822	0.991	0.991	0.890	0.990	0.988	0.948	+
-	0.973	0.985	0.981	0.822	0.805	0.966	0.808	0.789	0.912	-
+	0.784	0.827	0.824	0.993	0.992	0.889	0.990	0.988	0.945	+
-	0.983	0.993	0.985	0.824	0.807	0.962	0.809	0.790	0.908	-
+	0.788	0.990	0.827	0.992	0.987	0.889	0.984	0.981	0.940	+
-	0.979	0.784	0.973	0.772	0.760	0.937	0.763	0.742	0.872	-

8.3 Isotrope NMR-Parameter der untersuchten Analyten (in CDCl₃)

Tabelle 15: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für die Enantiomere von IPC. s = *syn* zur Methylenbrücke; a = *anti*

		δ (¹³ C)	δ (¹ H)	$^1J_{\text{CH}}$
		[ppm]	[ppm]	[Hz]
C1	H1	47.8	1.79	139.5
C2	H2	47.7	1.93	125.8
C3	H3	71.6	4.06	139.6
C4	H4s	39.0	2.50	126.0
C4	H4a	39.0	1.71	126.0
C5	H5	41.8	1.93	143.7
C6	-	38.2	-	-
C7	H7s	34.4	2.37	135.4
C7	H7a	34.4	1.04	136.0
C8	H8	27.7	1.21	123.0
C9	H9	23.7	0.91	124.6
C10	H10	20.7	1.13	124.4

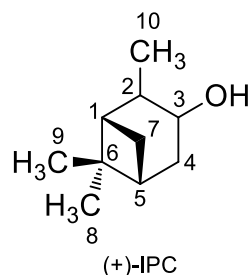


Tabelle 16: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Campher. s = *syn* zur Dimethylmethylenbrücke; a = *anti*

		δ (¹³ C)	δ (¹ H)	$^1J_{\text{CH}}$
		[ppm]	[ppm]	[Hz]
C1	-	219.7	-	-
C2	-	46.9	-	-
C3	H3s	30.1	1.66	134.1
C3	H3a	30.1	1.39	133.4
C4	H4s	27.2	1.93	131.4
C4	H4a	27.2	1.31	133.6
C5	H5	43.2	2.07	142.7
C6	H6s	43.6	2.32	130.0
C6	H6a	43.6	1.82	133.1
C7	-	57.8	-	-
C8	H8	19.9	0.81	124.9
C9	H9	19.3	0.94	125.1
C10	H10	9.3	0.89	126.0

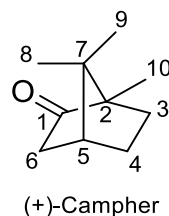


Tabelle 17: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für die Enantiomere von α -Pinen. s = *syn* zur Methylenbrücke; a = *anti*

		δ (^{13}C)	δ (^1H)	$^1J_{\text{CH}}$
		[ppm]	[ppm]	[Hz]
C1	H1	47.2	1.93	143.6
C2	-	144.6	-	-
C3	H3	116.2	5.18	157.1
C4	H4s	31.4	2.18	126.2
C4	H4a	31.4	2.22	127.0
C5	H5	40.9	2.07	142.2
C6	-	38.1	-	-
C7	H7s	31.6	2.33	135.5
C7	H7a	31.6	1.16	140.3
C8	H8	26.5	1.27	124.4
C9	H9	20.9	0.84	123.9
C10	H10	23.1	1.65	125.4

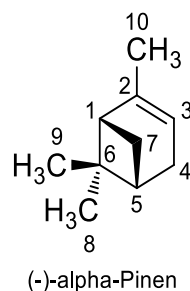


Tabelle 18: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Menthol. a = *axial*; e = *äquatorial*.

		δ (^{13}C)	δ (^1H)	$^1J_{\text{CH}}$
		[ppm]	[ppm]	[Hz]
C1	H1	31.7	1.39	124.7
C2	H2a	45.2	0.95	124.0
C2	H2e	45.2	1.94	127.4
C3	H3	71.6	3.38	138.9
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	124.7
C8	H8	25.9	2.15	126.0
C9	H9	16.2	0.91	124.2
C10	H10	21.1	0.79	123.6

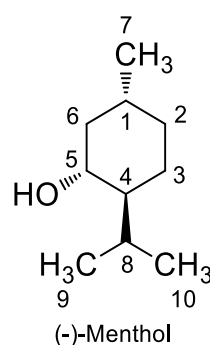


Tabelle 19: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{CH}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Perillasäure.

		δ (^{13}C) [ppm]	δ (^1H) [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	-	31.7	-	-
C2	-	45.2	-	-
C3	H3	142.0	7.14	159.8
C4	H4a	24.3	2.48	-
C4	H4b	24.3	2.21	-
C5	H5	40.1	2.17	127.3
C6	H6a	27.1	1.91	130.1
C6	H6b	27.1	1.48	126.8
C7	H7a	31.4	2.15	-
C7	H7b	31.4	2.37	132.9
C8	-	129.7	-	-
C9	H9	20.9	1.76	126.7
C10	H10t	109.4	4.77	155.2
C10	H10c	109.4	4.73	154.2

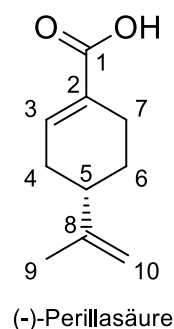


Tabelle 20: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{CH}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Carvon a = *cis*; b = *trans* zu H5.

		δ (^{13}C) [ppm]	δ (^1H) [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	-	199.9	-	-
C2	-	135.5	-	-
C3	H3	144.7	6.74	155.7
C4	H4a	31.3	2.27	126.2
C4	H4b	31.3	2.42	130.5
C5	H5	42.6	2.67	126.8
C6	H6a	43.2	2.33	123.6
C6	H6b	43.2	2.56	133.9
C7	-	146.8	-	-
C8	H8	20.6	1.73	126.0
C9	H9c	110.5	4.79	156.1
C9	H9t	110.5	4.74	154.6
C10	H10	15.8	1.77	127.7

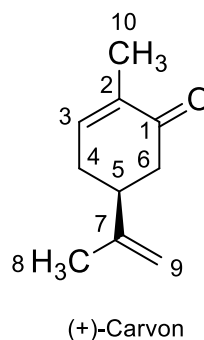


Tabelle 21: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{CH}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Strychnin. Zuordnung der diastereotopen Protonen nach Literatur.^[180]

		δ (^{13}C) [ppm]	δ (1H) [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	H1	122.3	7.17	159
C2	H2	124.3	7.1	161.6
C3	H3	128.7	7.26	159.6
C4	H4	116.3	8.09	168
C5	-	142.2	-	-
C6	-	132.8	-	-
C7	-	51.9	-	-
C8	H8	60	3.87	144.9
C10	-	169.3	-	-
C11	H11a	42.5	3.13	135.5
C11	H11b	42.5	2.67	126.3
C12	H12	77.6	4.29	149.2
C13	H13	46.2	1.28	125.7
C14	H14	31.6	3.16	132.4
C15	H15a	26.7	2.37	131.2
C15	H15b	26.7	1.48	130.3
C16	H16	60.3	3.99	146.6
C17	H17a	42.7	1.91	132.9
C17	H17b	42.7	1.91	132.9
C18	H18a	50.4	3.25	146.2
C18	H18b	50.4	2.89	131.2
C20	H20a	52.7	3.74	139.3
C20	H20b	52.7	2.77	139.3
C21	-	140.6	-	-
C22	H22	127.9	5.93	157.7
C23	H23a	64.6	4.16	145.3
C23	H23b	64.6	4.07	137.2

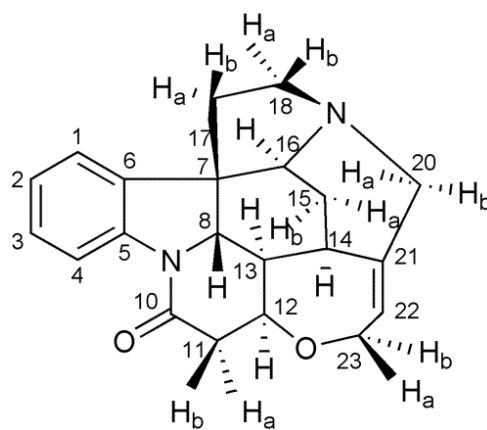


Tabelle 22: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für die Enantiomere von Spartein. a = axial; e = äquatorial.

		δ (^{13}C)	δ (^1H)	$^1J_{\text{CH}}$
		[ppm]	[ppm]	[Hz]
C2	H2e	56.4	2.67	136.3
C2	H2a		1.94	126.1
C3	H3a	26.0	1.51	
C3	H3e		1.51	
C4	H4e	24.8	1.67	
C4	H4a	24.8	1.67	
C5	H5a	29.5	1.35	124.3
C5	H5e		1.21	126.0
C6	H6	66.7	1.70	127.0
C7	H7	33.2	1.81	130.8
C8	H8e	27.8	2.04	132.5
C8	H8a		1.03	127.9
C9	H9	36.2	1.44	129.8
C10	H10e	62.1	2.51	136.2
C10	H10a		1.97	127.5
C11	H11	64.6	1.94	130.4
C12	H12a	34.8	1.49	126.3
C12	H12e		1.29	127.1
C13	H13e	25.0	1.18	
C13	H13a		1.18	
C14	H14a	26.1	1.55	
C14	H14e		1.55	
C15	H15e	55.6	2.77	135.6
C15	H15a		1.97	127.3
C17	H17e	53.7	2.66	135.5
C17	H17a		2.33	131.6

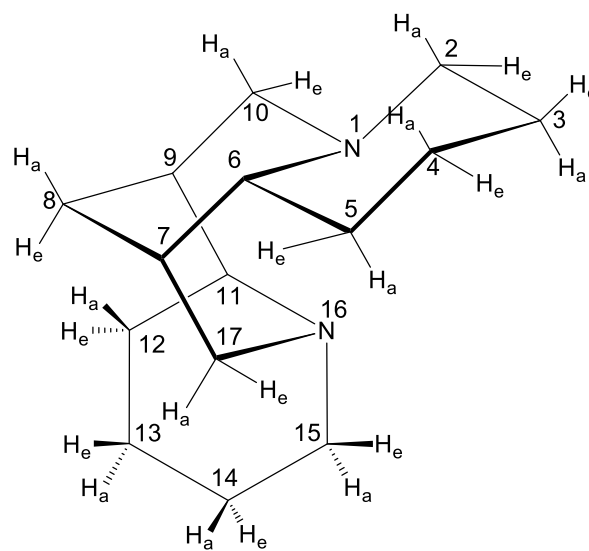
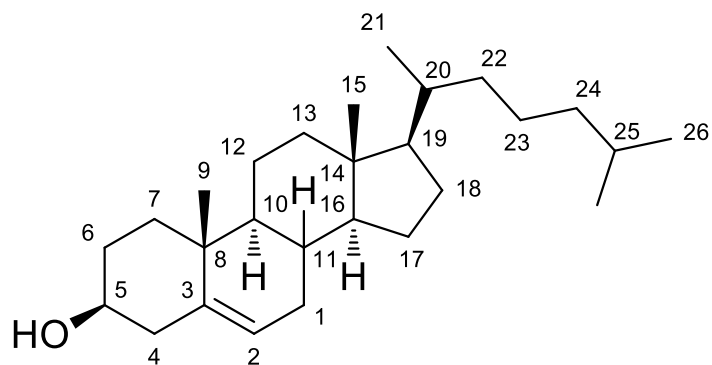


Tabelle 23: Nummerierung der Kerne, Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ und skalare $^1J_{CH}$ -Kopplungen für Cholesterin. a = *alpha*-, b = *beta*-Seite des Steroidgerüsts.

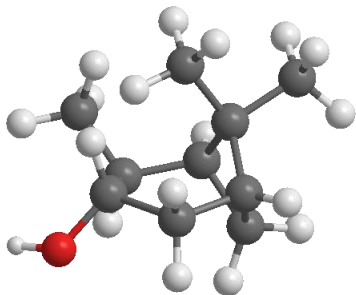
		δ (^{13}C)	δ (1H)	$^1J_{CH}$
		[ppm]	[ppm]	[Hz]
C1	H1a	32.07	1.5	125.2
C1	H1b	32.07	1.96	126.9
C2	H2	121.83	5.339	152.6
C3		140.93		
C4	H4a	42.47	2.283	129.4
C4	H4b	42.47	2.232	124.4
C5	H5	71.92	3.508	142.4
C6	H6a	31.83	1.821	129.1
C6	H6b	31.83	1.489	125.4
C7	H7a	37.43	1.065	124.3
C7	H7b	37.43	1.835	128.7
C8		36.66		
C9	H9	19.54	0.995	125.4
C10	H10	50.32	0.918	122.3
C11	H11	32.07	1.449	130
C12	H12a	21.25	1.494	124.2
C12	H12b	21.25	1.449	122.4
C13	H13a	39.96	1.143	123.4
C13	H13b	39.96	1.998	126.8
C14		42.47		
C15	H15	12.01	0.678	124.1
C16	H16	56.95	0.974	122
C17	H17a	24.45	1.561	130.9
C17	H17b	24.45	1.056	126.5
C18	H18a	28.38	1.818	131.5
C18	H18b	28.38	1.249	124.9
C19	H19	56.35	1.075	122.9
C20	H20	35.94	1.362	124
C21	H21	18.88	0.914	124



C22	H221	36.36	0.98	119.6
C22	H222	36.36	1.325	125.4
C23	H231	24.1		
C23	H232	24.1		
C24	H241	39.68		
C24	H242	39.68	1.11	123.2
C25	H25	28.15	1.511	124.9
C26	H26	22.71	0.855	124
C27	H27	22.95	0.869	124

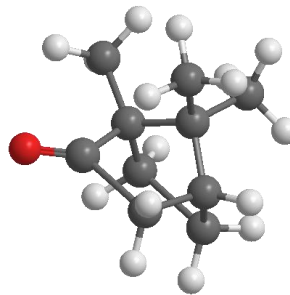
8.4 Strukturkoordinaten der verwendeten Analyten

8.4.1 (-)-IPC



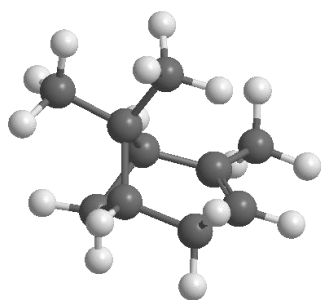
C10	0.12200	-0.17800	0.11800
Hza	0.41300	-0.19400	-0.93700
Hzb	1.04000	-0.19400	0.71200
Hzc	-0.42700	-1.10200	0.32200
C2	-0.75000	1.04600	0.42300
C3	-1.32600	1.00800	1.86500
H2	-1.62400	0.98600	-0.23600
C4	-1.38400	2.39200	2.58400
H3	-0.70100	0.33600	2.46400
O	-2.62800	0.40400	1.76100
C5	-0.62800	3.50000	1.83900
H4s	-1.00400	2.29000	3.60700
H4a	-2.43600	2.68700	2.66900
C7	-1.12300	3.51300	0.36900
H5	-0.64200	4.43900	2.40300
C1	-0.07300	2.39500	0.11400
H7s	-0.91300	4.44400	-0.15600
H7a	-2.17000	3.24600	0.20000
H1	0.42100	2.36600	-0.86400
H	-2.95500	0.20400	2.64700
C6	0.76100	3.00400	1.30600
C9	1.63100	2.12100	2.20500
C8	1.63800	4.17100	0.82500
H8a	2.50100	3.79700	0.26500
H8b	2.02400	4.73900	1.67800
H8c	1.11000	4.87400	0.17800
H9a	2.01700	2.70900	3.04600
H9b	2.49900	1.74100	1.65600
H9c	1.11200	1.26200	2.62700

8.4.2 (-)-Campher



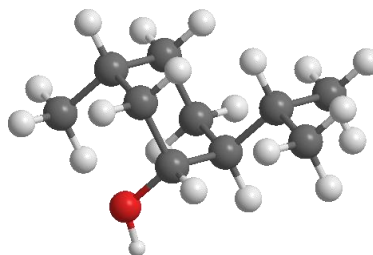
C10	-0.52866	-1.90073	-1.09944
C1	-1.44343	0.05890	0.28716
C2	-0.29468	-0.50687	-0.54887
C5	0.59197	1.26863	0.59837
C4	0.57537	1.78694	-0.85830
C7	0.91836	-0.25163	0.42179
C9	2.29397	-0.51868	-0.20734
C8	0.84161	-1.06824	1.72474
C3	-0.07709	0.60433	-1.63507
C6	-0.87547	1.24458	1.07221
H6T	-1.43146	2.15822	0.84599
H10B	-0.67910	-2.62924	-0.29850
H10C	0.32024	-2.22774	-1.70582
H10A	-1.42094	-1.92021	-1.73063
O	-2.58874	-0.33859	0.31677
H5	1.26717	1.80964	1.26362
H4C	1.58174	1.99889	-1.22284
H4T	0.00023	2.71137	-0.94686
H9C	2.44341	-1.59077	-0.36350
H9A	2.44372	-0.02209	-1.16610
H9B	3.08276	-0.17490	0.46943
H8B	1.03302	-2.12567	1.52197
H8A	-0.12406	-1.00732	2.23021
H8C	1.60628	-0.72741	2.42951
H3T	-1.01769	0.87919	-2.11829
H3C	0.57862	0.21577	-2.41702
H6C	-0.98570	1.05764	2.14325

8.4.3 (-)- α -Pinen



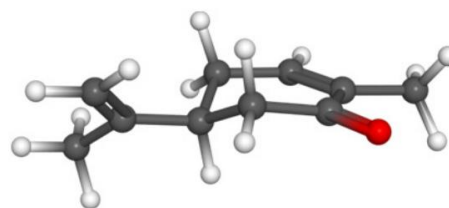
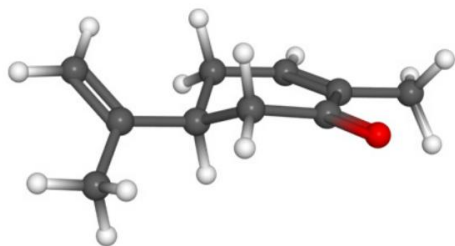
C1	-0.63315	0.55629	0.52559
C2	0.79058	0.93297	0.90945
C3	1.70033	-0.04850	0.87877
C4	1.29676	-1.43730	0.43023
C5	-0.21155	-1.48551	0.12291
C6	-0.63969	-0.29187	-0.80979
C7	-0.97414	-0.76981	1.27410
C8	-2.05857	-0.47441	-1.36992
C9	0.27695	0.11503	-1.96381
C10	1.08278	2.35221	1.30179
H1	-1.32699	1.39776	0.59677
H3	2.73675	0.13238	1.15227
H4A	1.53837	-2.17441	1.20758
H4S	1.87919	-1.73458	-0.45223
H5	-0.53277	-2.48976	-0.16904
H7A	-0.57035	-0.87512	2.28295
H7S	-2.03872	-0.99810	1.28531
H8A	-2.06053	-1.24251	-2.15079
H8B	-2.41013	0.45799	-1.82402
H8C	-2.78869	-0.77007	-0.61520
H9A	0.29145	-0.67041	-2.72761
H9B	1.30374	0.30050	-1.64958
H9C	-0.09626	1.02717	-2.44236
H10A	0.46602	2.66067	2.15448
H10B	0.84569	3.04057	0.48151
H10C	2.13294	2.48882	1.57062

8.4.4 (-)-Menthol



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	-1.36590	0.18764
H5E	-0.58716	-2.23241	-0.21184
H5A	-0.17372	-1.40310	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	1.36570
H9C	-2.41837	-1.00659	1.79256
H9A	-2.08878	0.72176	1.97410
H9B	-3.68701	0.17491	1.47216
C10	-2.99881	-0.97369	-0.94070
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	0.48560	0.39685

8.4.5 (+)-Carvon



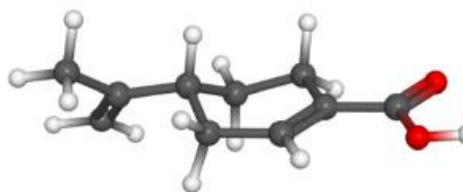
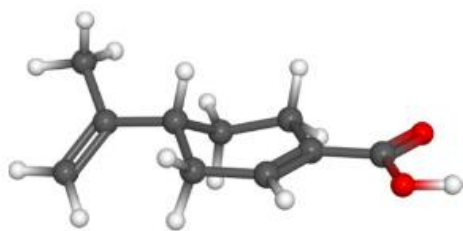
Konformer A

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	1.9403	-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	0.2064	1.09992
H10C	3.83492	-1.45706	0.48369
O	2.04917	1.92427	-0.29496

Konformer B

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	-0.1557
C7	-2.38806	0.15097	0.05435
C8	-3.27661	-0.8806	0.70835
C9	-2.90687	1.171	-0.63502
C1	1.4578	0.89797	0.1088
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	1.3299
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

8.4.6 (-)-Perillasäure



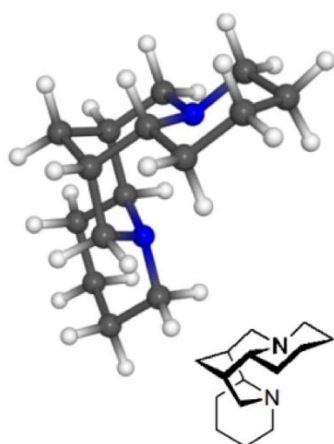
Konformer 1B

C1	2.95325	-0.11398	-0.04526
C3	0.85872	1.17424	-0.12546
C2	1.47856	-0.00754	0.02458
C5	-1.38830	0.02148	-0.26624
C6	-0.73929	-1.04139	0.64985
C8	-2.89316	0.10676	-0.06384
C9	-3.68859	-0.98881	-0.73255
C10	-3.49981	1.06205	0.64712
C7	0.72311	-1.29457	0.26372
C4	-0.63142	1.34696	-0.09795
H4A	-0.92725	2.05984	-0.87537
H3	1.45432	2.06870	-0.27231
O1A	3.56806	-1.15671	0.07016
O1B	3.59500	1.06279	-0.25731
H10T	-4.57746	1.06254	0.77381
H10C	-2.96141	1.87103	1.12572
H5	-1.22876	-0.31187	-1.30169
H6B	-0.79464	-0.68590	1.68527
H6A	-1.29322	-1.98219	0.60835
H9B	-4.75291	-0.90911	-0.50453
H9C	-3.34719	-1.98137	-0.42116
H9A	-3.56572	-0.94225	-1.82067
H7A	0.77444	-1.91678	-0.63861
H7B	1.22679	-1.86974	1.04537
H4B	-0.89390	1.82754	0.85363
H1	4.54410	0.86977	-0.28442

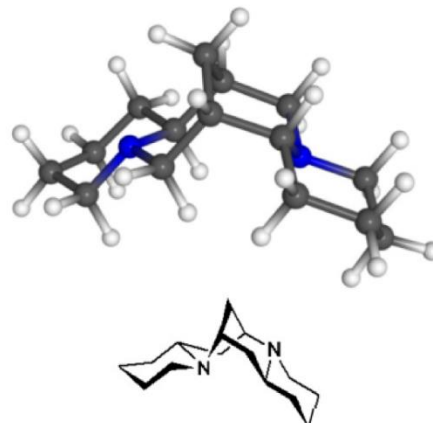
Konformer 2B

C1	2.95780	0.00205	0.05391
C3	0.78832	-1.09290	-0.33158
C2	1.47891	0.01210	-0.00895
C5	-1.39672	0.05810	0.28877
C6	-0.66566	1.33726	-0.14094
C8	-2.89635	0.04414	0.03623
C9	-3.66429	-1.05961	0.72426
C10	-3.51958	0.93824	-0.73704
C7	0.79855	1.32195	0.31506
C4	-0.70934	-1.16232	-0.36825
H4A	-1.02598	-2.09384	0.11190
H3	1.32671	-2.00065	-0.58222
O1A	3.63415	0.96494	0.35999
O1B	3.52760	-1.18973	-0.25663
H10T	-4.59219	0.88853	-0.89384
H10C	-2.99583	1.74310	-1.23805
H5	-1.25866	-0.04784	1.37486
H6B	-0.70149	1.43110	-1.23243
H6A	-1.16617	2.21720	0.27116
H9B	-4.73644	-0.97320	0.53903
H9C	-3.49882	-1.03176	1.80717
H9A	-3.34311	-2.04909	0.38238
H7A	0.86217	1.50643	1.39485
H7B	1.34959	2.14091	-0.15462
H4B	-1.03049	-1.25004	-1.41612
H1	4.48684	-1.07658	-0.17986

8.4.7 (-)-Sparteine



cis



trans

cis-Konformer

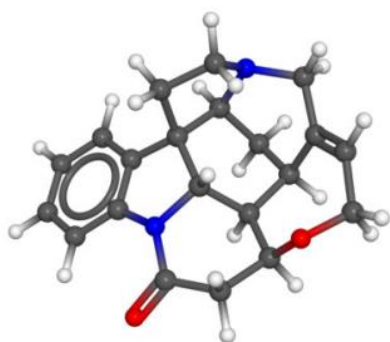
C10	0.74431	1.78786	-0.63907
C11	-1.59824	0.70728	-0.48056
C12	-3.04418	0.97925	0.00146
C13	-4.03136	-0.03464	-0.59459
C14	-3.56508	-1.46986	-0.31779
C15	-2.11774	-1.65176	-0.80718
C17	-0.67571	-1.01142	1.07692
C2	2.83914	0.75143	-1.20713
C3	3.63741	-0.55028	-1.27137
C4	3.82026	-1.14002	0.12992
C5	2.46276	-1.26467	0.82940
C6	1.70707	0.07175	0.83832
C7	0.35908	0.00324	1.59626
C8	-0.29200	1.38986	1.58395
C9	-0.59157	1.71638	0.11578
H10A	1.30192	2.66332	-0.24523
H10E	0.56661	1.98269	-1.70246
H11	-1.59944	0.84860	-1.57210
H12A	-3.09375	0.92800	1.09505
H12E	-3.33116	1.99879	-0.28040
H13A	-4.09610	0.11867	-1.68040
H13E	-5.03723	0.13208	-0.19570
H14A	-3.62631	-1.67758	0.75733
H14E	-4.21754	-2.19416	-0.81791
H15A	-2.10639	-1.55089	-1.90178
H15E	-1.75344	-2.65815	-0.57863
H17A	-1.47911	-1.06100	1.83708
H17E	-0.24303	-2.01554	1.02942
H2A	3.44581	1.52641	-0.69233
H2E	2.64573	1.12432	-2.21783

trans-Konformer

C10	0.70235	1.80556	0.25880
C11	-1.55794	0.61406	-0.06722
C12	-2.94129	1.27948	-0.04849
C13	-3.92337	0.59341	-1.00315
C14	-3.97637	-0.91122	-0.71936
C15	-2.56893	-1.50714	-0.70930
C17	-0.39839	-1.50081	0.34185
C2	2.73696	1.27833	-0.90441
C3	3.61305	0.19957	-1.53758
C4	3.99629	-0.85510	-0.49573
C5	2.73398	-1.40547	0.17516
C6	1.85222	-0.28963	0.75453
C7	0.54507	-0.83026	1.38181
C8	-0.19553	0.33007	2.05536
C9	-0.58055	1.30139	0.93457
H10A	1.26629	2.41524	0.99271
H10E	0.44941	2.46948	-0.57521
H11	-1.14193	0.72461	-1.08727
H12A	-3.33231	1.24239	0.97601
H12E	-2.82697	2.33696	-0.31102
H13A	-3.59514	0.75542	-2.03803
H13E	-4.91919	1.03974	-0.91586
H14A	-4.44526	-1.08753	0.25543
H14E	-4.58443	-1.42727	-1.46960
H15A	-2.14503	-1.46160	-1.73336
H15E	-2.60921	-2.56520	-0.43198
H17A	-0.59880	-2.53611	0.63226
H17E	0.09037	-1.53243	-0.64544
H2A	3.34094	1.84608	-0.16748
H2E	2.41173	1.99660	-1.66353

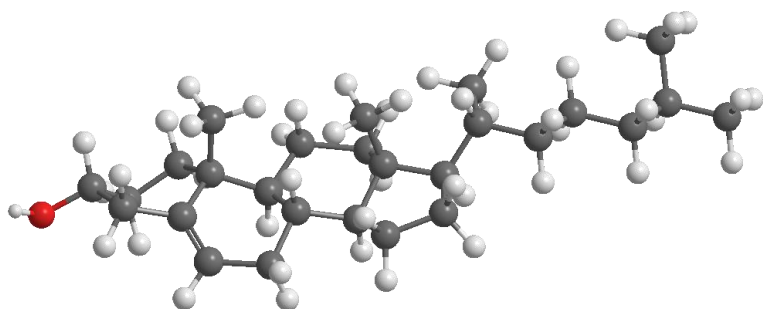
H3A	3.10309	-1.26567	-1.90647	H3A	3.06595	-0.27438	-2.36071
H3E	4.60705	-0.35862	-1.74254	H3E	4.50485	0.66643	-1.96793
H4A	4.47501	-0.48391	0.71796	H4A	4.64621	-0.39788	0.26165
H4E	4.31551	-2.11499	0.07894	H4E	4.56951	-1.66655	-0.95508
H5A	1.85845	-2.01669	0.31194	H5A	2.16237	-1.98129	-0.56018
H5E	2.59357	-1.60466	1.86264	H5E	2.99750	-2.09281	0.98625
H6	2.33004	0.78976	1.41797	H6	2.42645	0.18502	1.57846
H7	0.59990	-0.28612	2.62570	H7	0.83695	-1.57139	2.13215
H8A	0.38480	2.14107	2.00587	H8A	0.45820	0.82685	2.78068
H8E	-1.20010	1.39699	2.19377	H8E	-1.07908	-0.02356	2.58957
H9	-1.04866	2.70913	0.03771	H9	-1.08069	2.17817	1.35890
N1	1.55236	0.57288	-0.53610	N1	1.54000	0.72434	-0.26664
N16	-1.16953	-0.68405	-0.25868	N16	-1.69629	-0.82124	0.24343

8.4.8 (-)-Strychnin



O10	5.24535	-0.16764	12.02610	C11	7.57836	-0.40589	11.72626
O12	9.84945	-0.09038	11.00691	C10	8.67206	0.17719	10.84130
N9	8.21721	1.00388	9.83647	H16	6.15768	4.71148	8.68006
N19	4.46544	3.45104	8.80522	H15a	5.23795	5.01748	10.94837
C16	5.83969	3.83107	9.24810	H15b	6.88858	4.43925	11.02690
C15	5.87453	4.15619	10.73731	H14	5.34927	3.15906	12.58713
C14	5.42106	2.91543	11.52050	H13	7.44503	2.36761	11.71459
C13	6.53840	1.86901	11.35076	H8	6.14052	0.69012	9.59391
C8	6.81610	1.49587	9.88640	H4	10.99900	1.13278	9.36991
C5	9.01682	1.92899	9.12932	H3	12.03776	2.98723	8.08535
C4	10.39678	1.92220	8.95024	H2	10.64736	4.80142	7.15129
C3	10.96478	2.97184	8.23133	H1	8.19146	4.76621	7.45291
C2	10.18319	3.99416	7.70328	H17a	6.23626	2.90836	6.75383
C1	8.79990	3.97599	7.87673	H17b	6.33904	1.20303	7.19678
C6	8.21681	2.94023	8.58915	H18a	3.88883	2.34478	7.08296
C7	6.75606	2.64565	8.83077	H18b	4.26750	1.34959	8.49084
C17	6.02491	2.18670	7.54650	H20b	2.58055	2.87231	9.49983
C18	4.55603	2.25827	7.94408	H20a	3.22348	4.30980	10.26058
C20	3.49446	3.31258	9.90002	H22	2.47714	1.09106	11.09215
C21	4.04679	2.47482	11.02810	H23b	4.31322	1.03036	13.44000
C22	3.44021	1.38601	11.49715	H23a	3.38395	-0.32319	12.79477
C23	4.06829	0.47995	12.52089	H12	6.58494	0.82137	13.22871
C12	6.45959	0.56790	12.16788	H11a	8.07523	-0.86255	12.57867
				H11b	7.09105	-1.20963	11.16770

8.4.9 Cholesterin



C1	2.45090	2.21789	-0.13660	H7A	4.18078	-1.22334	-1.86255
C2	3.94107	2.07171	-0.23078	H7B	4.16011	-2.45889	-0.61712
C3	4.61175	0.92369	-0.09638	H9A	5.24575	-0.83668	1.83954
C4	6.12552	0.90365	-0.16939	H9B	3.66349	-0.23132	2.30536
C5	6.64916	-0.12573	-1.17864	H9C	3.85415	-1.90539	1.75866
C6	6.07180	-1.49942	-0.87424	H10	2.30458	-0.18718	-1.25707
C7	4.53847	-1.46058	-0.85310	H11	1.91275	0.97374	1.52446
C8	3.92011	-0.42510	0.13446	H12A	1.96981	-2.43035	-0.35072
C9	4.18361	-0.87677	1.59354	H12B	1.73541	-1.80875	1.26344
C10	2.38623	-0.30586	-0.16584	H13A	-0.10588	-1.37068	-1.13881
C11	1.75717	0.97463	0.43834	H13B	-0.40679	-2.39065	0.25682
C12	1.58403	-1.57186	0.20701	H15A	0.53228	-0.47305	2.54665
C13	0.07007	-1.45987	-0.05904	H15B	-0.95544	0.44925	2.69370
C14	-0.54686	-0.23368	0.64155	H15C	-1.01842	-1.29817	2.49105
C15	-0.49101	-0.39349	2.17637	H16	0.16420	0.97400	-0.95409
C16	0.25296	1.00176	0.14381	H17B	-0.33008	2.46165	1.65013
C17	-0.57424	2.20488	0.61424	H17A	-0.38856	3.09980	0.01597
C18	-2.04053	1.71276	0.49198	H18B	-2.59265	1.89977	1.41828
C19	-1.99022	0.17766	0.18812	H18A	-2.57182	2.24952	-0.29657
C20	-3.22035	-0.57764	0.75032	H19	-2.01066	0.04956	-0.90375
C21	-3.16107	-2.09561	0.51786	H20	-3.25405	-0.40240	1.83463
C22	-4.52255	0.00848	0.15312	H21A	-3.05751	-2.32544	-0.54836
C23	-5.82376	-0.50216	0.79112	H21B	-2.32426	-2.55925	1.04061
C24	-7.08094	0.27015	0.35565	H21C	-4.06963	-2.58514	0.87525
C25	-7.44196	0.21642	-1.14270	H221	-4.50776	1.09794	0.25608
C26	-8.65019	1.11937	-1.42941	H222	-4.52875	-0.19379	-0.92574
C27	-7.71063	-1.21462	-1.62960	H231	-5.96173	-1.56770	0.58576
O	8.07670	-0.23712	-1.13491	H232	-5.73616	-0.41751	1.88176
H	8.46021	0.62063	-1.34495	H241	-7.93955	-0.10536	0.92843
H1B	2.20930	3.09840	0.46997	H242	-6.96250	1.32241	0.64487
H1A	2.04546	2.43427	-1.13688	H25	-6.59317	0.61253	-1.71428
H2	4.50479	2.98407	-0.41855	H26A	-9.53548	0.77193	-0.88510
H4A	6.49235	1.90408	-0.42383	H26B	-8.45765	2.15257	-1.12483
H4B	6.55676	0.64731	0.80665	H26C	-8.89787	1.12521	-2.49522
H5	6.33796	0.17706	-2.19005	H27A	-8.53882	-1.66659	-1.07174
H6A	6.41756	-2.21445	-1.62659	H27B	-7.98285	-1.22150	-2.68926
H	6.47302	-1.83814	0.08698	H27C	-6.83748	-1.86105	-1.51031

8.5 RDCs aller vermessenen Sticks nach Analyt

8.5.1 IPC

Tabelle 24: RDCs von IPC in den angegebenen Sticks. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen. Bei Stickpaaren, bei denen beide Enantiomere vermessen wurden, wurde im erstgenannten Stick das (+)-Enantiomer, im zweitgenannten das (-)-Enantiomer vermessen (z.B. (+)-IPC in Stick **15**. (-)-IPC in Stick **16**).

Stick-Nr			15	16	17	18	89A	89B	95	96	97	98
		¹ J _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]
C1	H1	139.5	-0.15	6.50	-2.90	7.15	2.20	3.10	-1.30	10.10	0.30	4.60
C2	H2	125.8	-5.95	-7.55	-7.55	-12.55	0.90	2.30	-0.65	-2.85	1.25	-0.15
C3	H3	139.6	-7.30	-11.55	-12.70	-18.40	-11.60	-15.10	-10.55	-15.90	-2.15	-4.45
C4	H4s	126	-6.70	-8.70	-16.50	-17.00	-6.20	-8.00	-11.45	-5.80	-3.10	-1.15
	H4a	126	1.45	1.35	0.40	1.00	5.95	11.75	8.45	3.70	3.55	1.90
C5	H5	143.7	0.40	1.25	3.45	4.65	-1.45	4.20	4.80	3.40	1.30	1.20
C6												
C7	H7s	135.4	-0.40	-2.85	4.25	-0.50	-7.95	-17.70	-8.20	-11.35	-3.70	-5.15
	H7a	136	5.55	2.50	11.60	5.85	13.35	17.15	12.95	9.20	4.75	3.15
C8	H8	123	-1.05	-1.60	-4.65	-3.35	-0.95	0.20	-0.80	-0.05	0.60	1.10
C9	H9	124.6	1.30	3.40	4.65	5.90	3.35	4.25	3.80	5.00	0.70	1.35
C10	H10	124.4	0.75	0.40	0.72	0.30	2.15	0.35	0.05	1.20	0.20	0.50

Stick-Nr			105A	105B	125	126	137	138	139	140	142A	142B
		¹ J _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]
C1	H1	139.5	-2.90	18.40	5.15	-3.15	-3.35	14.70	-3.10	16.20	-2.20	7.05
C2	H2	125.8	-0.40	-4.70	-8.45	-2.80	-5.45	-12.05	-6.55	-13.80	-0.45	-1.95
C3	H3	139.6	-18.30	-26.45	-13.45	-6.20	-16.10	-19.65	-17.70	-23.80	-5.50	-9.05
C4	H4s	126	-20.25	-7.85	-9.80	-14.15	-20.00	-10.60	-19.10	-13.40	-8.50	-2.25
	H4a	126	11.95	7.55	-0.85	6.85	4.60	1.10	3.65	0.75	5.15	0.75
C5	H5	143.7	5.05	5.80	5.05	4.55	10.05	5.55	10.10	7.35	3.85	1.75
C6												
C7	H7s	135.4	-13.30	-20.45	-1.00	-3.35	-2.85	-6.85	-2.15	-7.50	-4.60	-4.95
	H7a	136	20.70	13.50	4.25	8.40	13.55	2.20	11.20	2.80	7.55	4.00
C8	H8	123	-1.10	0.05	-2.35	-0.50	-3.50	-1.30	-3.45	-0.70	0.10	0.30
C9	H9	124.6	5.45	7.95	4.35	1.85	5.45	6.00	5.30	6.95	1.80	2.60
C10	H10	124.4	0.65	2.45	0.90	-1.40	-0.05	0.30	-0.10	0.00	-0.50	0.85

Stick-Nr			143	144	145	146	151	152	179	181	223	224
¹ J _{CH} [Hz]			¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]
C1	H1	139.5	-1.75	8.05	-2.05	8.05	10.45	-3.20	-4.05	12.65	11.05	10.20
C2	H2	125.8	-0.65	-2.30	-0.80	-2.95	-3.80	-1.50	-3.30	-5.15	2.80	4.75
C3	H3	139.6	-6.10	-10.65	-6.60	-11.50	-13.95	-8.50	-11.15	-17.15	13.65	13.30
C4	H4s	126	-9.35	-3.35	-10.60	-4.15	-4.60	-12.70	-15.60	-5.30	19.75	16.95
	H4a	126	4.95	1.35	5.40	1.35	1.20	6.80	7.05	1.00	-0.25	-1.95
C5	H5	143.7	3.55	2.00	4.00	2.20	2.70	4.80	4.40	3.20	-0.10	-0.55
C6												
C7	H7s	135.4	-3.65	-5.55	-3.90	-5.65	-7.60	-4.55	-4.00	-9.35		
	H7a	136	7.85	5.05	8.80	5.55	6.30	10.95	12.75	6.25		
C8	H8	123	-0.30	-0.10	-0.55	-0.15	-0.25	-1.05	-1.75	-0.45	8.70	8.40
C9	H9	124.6	1.90	3.10	2.00	3.35	4.25	3.20	3.20	4.90	-2.20	-4.75
C10	H10	124.4	-0.20	1.10	-0.25	1.30	1.50	-0.35	-0.45	1.30	-2.40	-2.60

Stick-Nr			239	240	241	242	245	246	274	275	282	283
¹ J _{CH} [Hz]			¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]	¹ D _{CH} [Hz]
C1	H1	139.5	4.10	-7.45	-11.30	-22.60	-0.90	1.70	4.85	5.00	-1.15	2.65
C2	H2	125.8	4.35	12.95	11.60	-23.00	-2.45	-0.60	1.30	2.65	-1.65	-1.50
C3	H3	139.6	-27.80	-33.80			-4.05	-4.90	4.10	4.65	-7.80	-8.85
C4	H4s	126	-14.80	-25.50			-4.60	-5.00	8.20	9.80	-9.45	-5.40
	H4a	126	9.65	20.25			-1.40	1.00	1.05	-0.30	4.15	1.80
C5	H5	143.7	8.25	19.70			-8.35	-4.65	-1.25	0.30	1.20	0.55
C6												
C7	H7s	135.4	-23.55	-35.20			10.50	3.00	-5.05	-6.75	-2.00	-3.00
	H7a	136	24.00	34.10			9.25	8.40	-8.50	-8.25	8.45	6.80
C8	H8	123	-0.95	0.20	-13.25	-13.65	-4.40	-2.50	3.70	3.90	-1.25	-0.90
C9	H9	124.6	5.75	3.90	17.30	16.95	1.25	1.45	-2.45	-2.05	1.85	2.20
C10	H10	124.4	1.35	-2.10	3.80	3.65	4.40	3.40	-0.90	-1.00	0.10	0.90

Stick-Nr			284	285	286	287	338	339	380	381	363	364
¹ J _{CH}			¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}
[Hz]			[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	-2.05	3.15	-11.35	-13.90	3.05	4.20	4.55	3.85	18.90	13.90
C2	H2	125.8	0.60	0.55	-6.90	-12.00	1.80	2.15	3.00	2.35	-11.15	-8.95
C3	H3	139.6	-5.80	-9.00	-17.35	-15.05	3.70	2.80	4.20		-29.00	-22.80
C4	H4s	126	-7.45	-4.05	-13.15	52.40	5.85	6.65	7.45	4.45	-12.15	-12.00
	H4a	126	4.85	3.15	-20.60	30.60	-0.45	-1.10	-0.45	-0.75	0.00	1.55
C5	H5	143.7	2.05	1.30	-24.75	-12.90	-0.85	-0.25	-2.00	-1.85	4.00	2.10
C6												
C7	H7s	135.4	-4.95	-7.30	21.60	6.90	-5.65	-5.50	-4.90	-4.00	-8.70	-5.70
	H7a	136	7.55	6.60	32.20	37.45	-5.75	-5.80	-6.25	-5.15	11.60	11.00
C8	H8	123	0.00	0.15	-12.70	-10.65	2.05	2.50	2.85	1.90	-3.60	-3.30
C9	H9	124.6	1.15	2.10	4.20	3.80	-2.35	-2.40	-2.65	-2.60	7.95	6.80
C10	H10	124.4	-0.60	0.35	8.90	-0.55	-1.55	-1.60	-0.95	-1.05	2.35	2.15

Stick-Nr			365	366	367
¹ J _{CH}			¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}
[Hz]			[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	8.85	7.25	3.55
C2	H2	125.8	-6.60	-4.75	-3.90
C3	H3	139.6	-15.60	-12.75	-9.40
C4	H4s	126	-9.65	-8.50	-9.30
	H4a	126	2.30	2.70	3.90
C5	H5	143.7		0.25	-1.35
C6					
C7	H7s	135.4	-4.15	-4.50	-2.80
	H7a	136	8.90	8.15	8.25
C8	H8	123	-2.35	-1.60	-2.00
C9	H9	124.6	4.65	3.75	2.50
C10	H10	124.4	1.35	1.05	0.95

8.5.2 Campher

Tabelle 25: RDCs von Campher in den angegebenen Sticks. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen. Bei Stickpaaren, bei denen beide Enantiomere vermessen wurden, wurde im erstgenannten Stick das (+)-Enantiomer, im zweitgenannten das (-)-Enantiomer vermessen (z.B. (+)-Campher in Stick **88A**, (-)-Campher in Stick **88B**).

Stick-Nr			88A	88B	149	150	226	227	243	244	247
	¹ J _{CH}		¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}
	[Hz]		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C3	H3s	134.1	4.75	1.10	1.95	1.15	-1.30	-2.85	6.80	5.60	4.50
	H3a	133.4	-6.70	-3.75	-2.40	-5.00	-1.35	-4.05	-4.20	-1.05	-4.60
C4	H4s	131.4	-12.20	-13.15	-4.05	-4.00	-3.65	-7.10	-2.95	-5.35	-12.80
	H4a	133.6	1.60	1.90	0.40	-0.60	-0.55	0.00	0.80	5.40	-1.30
C5	H5	142.7	-0.10	1.45	-1.25	-0.20	-1.35	-6.65	-1.15	-1.60	0.05
C6	H6s	130	5.75	4.95	1.80	0.25	3.90	4.70	1.85	-1.45	11.75
	H6a	133.1	1.55	2.85	0.75	0.90	1.80	2.70	0.45	5.60	1.05
C8	H8	124.9	-1.40	-1.50	-1.00	-0.50	-1.40	-1.85	0.30	0.85	-2.50
C9	H9	125.1	3.40	3.75	1.20	1.90	1.75	1.75	0.00	0.00	3.00
C10	H10	126	-2.00	-1.70	-0.90	-0.65	-0.20	-0.20	-0.75	-1.15	-0.40

Stick-Nr			248	251A	251B	290	291	340	341	382	383
	¹ J _{CH}		¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}	¹ D _{CH}
	[Hz]		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C3	H3s	134.1	-1.10	3.00	-0.80	-1.25	-0.65	-3.05	-2.10	-1.70	-1.15
	H3a	133.4	-3.05	-3.90	-2.55	-2.30	-1.75	-3.45	-3.00	-1.35	-2.50
C4	H4s	131.4	-9.40	-8.25	-6.65	-4.05	-3.70	-5.15	-6.45	-4.85	-4.15
	H4a	133.6	2.90	-0.55	1.00	-1.05	-0.35	0.70	-1.30	-1.00	-0.70
C5	H5	142.7	-1.80	-0.05	-1.00	-2.45	-0.65	-3.55	-1.30	-1.40	-2.05
C6	H6s	130	3.90	7.00	2.60	3.20	4.35	1.60	3.80	3.40	2.65
	H6a	133.1	5.05	1.00	3.25	2.45	1.75	2.90	1.95	0.95	0.70
C8	H8	124.9	-2.30	-1.65	-1.35	-1.30	-1.35	-2.60	-2.55	-1.60	-1.15
C9	H9	125.1	3.25	2.00	2.05	1.35	1.50	0.60	0.90	0.95	1.00
C10	H10	126	-1.35	-0.50	-1.00	-0.45	-0.10	-1.05	-0.15	-0.65	-0.35

8.5.3 α -Pinen

Tabelle 26: RDCs von (+)- α -Pinen in Stick **153** und (-)- α -Pinen in Stick **154**. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Stick-Nr			153	154
		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]
C9	H9	123.9	0.55	0.30
C10	H10	125.4	0.15	0.10
C8	H8	124.4	-0.20	-0.40
C4	H4s	126.2	-0.55	0.35
	H4a	127	0.10	-0.05
C7	H7s	135.5	1.40	1.75
	H7a	140.3	-1.40	-1.20
C6	H6	-	-	-
C5	H5	142.2	-0.65	-0.65
C1	H1	143.6	2.00	2.15
C3	H3	157.1	1.30	1.35
C2	H2	-	-	-

8.5.4 Menthol

Tabelle 27: RDCs von Menthol in den angegebenen Sticks. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen. Im erstgenannten Stick wurde das (+)-Enantiomer, im zweitgenannten das (-)-Enantiomer vermessen (z.B. (+)-Menthol in Stick **155**. (-)-Menthol in Stick **156**).

Stick-Nr			155	156	292	293
		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]
C1	H1	124.7	-13.5	-14.9	1.5	1
C2	H2a	124.0	-13.6	-16.3	1.3	2.5
	H2e	127.4	2.7	4.0	8.4	3.1
C3	H3	138.9	-12.7	-15.9	1.5	2.8
C4	H4	122.7	-12.5	-15.4	2.6	1.9
C5	H5a	122.0	-12.5		2.15	2.7
	H5e	127.8	1.4		7.5	2.4
C6	H6e	126.5	-3.3	-3.4	-0.85	-0.9
	H6a	122.9	-11.5	-14.5	2.45	3.35
C7	H7	124.7	-3.1	-2.9	2.4	0.8
C8	H8	126.0	-0.9	-3.4	1.3	0.4
C10	H10	124.2	0.3	-1.0	-1.75	-0.3
C9	H9	123.6	3.6	3.7	0.3	-0.05

8.5.5 Perillasäure

Tabelle 28: RDCs von (-)-Perillasäure in den angegebenen Sticks. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen. Im erstgenannten Stick wurde das (D)-Polymer, im zweitgenannten das (L)-Polymer verwendet.

Stick-Nr			188	191	263	265
		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]
C9	H9	125.7	0.50	0.20	-1.00	-1.35
C4	H4A					
	H4B					
C6	H6A	130.1	-4.20	-7.65	14.30	8.95
	H6B	126.8	1.50	-5.40	22.70	25.55
C7	H7B	132.9	-19.60	-4.55		
	H7A					
C5	H5	127.3	-0.80	-4.10	19.70	20.15
C10	H10T	155.2	18.30	17.95	6.65	7.30
	H10C	154.2	-1.75	-1.40	-9.75	-11.75
C8	-					
C3	H3	159.8	-5.10	-4.50	-3.35	-4.15
C2	-					
C1	-					

8.5.6 Carvon

Tabelle 29: RDCs von (+)-Carvon in Stick 260 und (-)-Carvon in Stick 261. Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Stick-Nr			260	261
		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]
C1	-	-		
C2	-	-		
C3	H3	155.7	-3.65	-3.65
C4	H4B	130.5	2.35	1.20
	H4A	126.2	7.95	8.60
C5	H5	126.8	10.75	10.55
C6	H6B	-	-0.30	-0.40
	H6A	-	10.10	10.55
C7	-	-		
C8	H8	126.0	-0.10	-0.10
C9	H9C	156.1	-5.65	-5.35
	H9T	154.6	-1.15	-0.85
C10	H10	127.7	2.35	2.10

8.5.7 Strychnin

Tabelle 30: RDCs von (-)-Strychnin in Stick **173** Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Stick-Nr			173	185
		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]
C3	H3	158.5	5.70	7.25
C22	H22	158.6	-0.85	-3.20
C2	H2	159.7	16.80	19.50
C1	H1	158.3	-20.40	-19.80
C4	H4	168.3	-20.55	-22.50
C12	H12	148.9	2.30	2.60
C23	H23a	145.3	13.55	14.70
	H23b	137	3.70	-1.05
C16	H16	146.5	8.05	7.15
C8	H8	144.8	6.40	3.20
C20	H20a	138.3	-4.65	-5.70
	H20b	138.1	3.95	4.10
C18	H18a	146.7		
	H18b	130.8		
C13	H13	124.8	2.40	-0.15
C17	H17a	133	1.15	0.35
	H17b	133	1.15	0.35
C11	H11a	135.2	-13.85	-16.05
	H11b	125.6	3.00	0.65
C14	H14	131	4.55	6.50
C15	H15a	130.9	-11.05	-12.15
	H15b	129.7	2.25	-4.40

8.5.8 Spartein

Tabelle 31: RDCs von (-)-Sparte in Stick **176** Die Messbedingungen sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Stick-Nr			176	180
		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]
C6	H6	127.0	0.40	3.40
C11	H11	130.4		
C10	H10e	136.2	1.75	1.90
	H10a	127.5	3.00	4.15
C2	H2e	136.3	2.75	1.10
	H2a	126.1	1.40	2.75
C15	H15e	135.6	5.45	6.05
	H15a	127.3		3.70
C17	H17e	135.5	5.10	
	H17a	131.6	-8.35	-9.35
C9	H9	129.8	8.45	8.15
C12	H12a	126.3		
	H12e	127.1		
C7	H7	130.8	3.15	3.60
C5	H5a	124.3	2.85	3.30
	H5e	126.0	2.65	2.30
C8	H8e	132.5	-10.50	-12.60
	H8a	127.9	1.05	4.85

8.5.9 Cholesterin

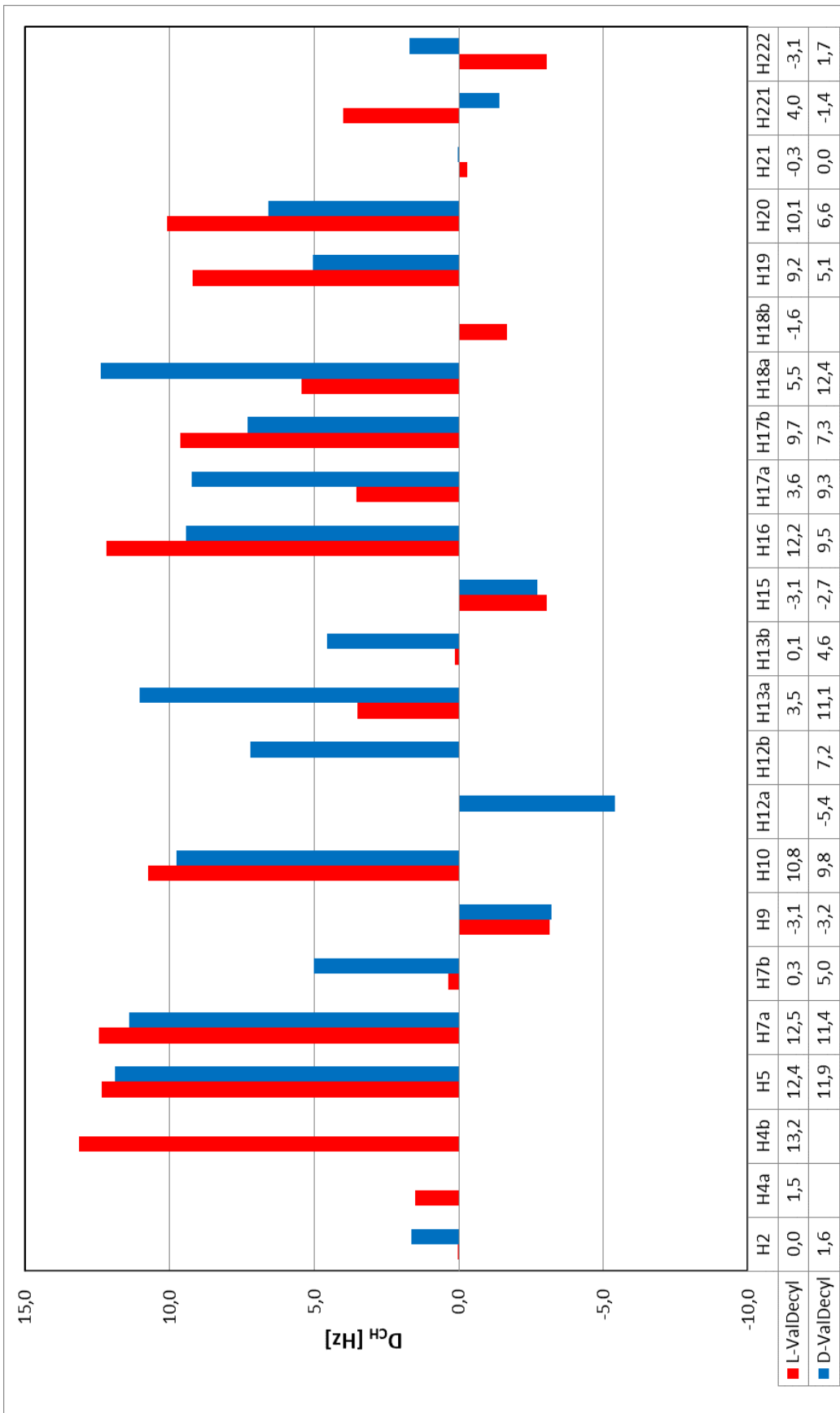


Abbildung 149: Datentabelle der RDCs von Cholesterin in Stick-187 (D-ValDecyl) und Stick-190 (L-ValDecyl).