

Hauptkettenchiralität und optische Aktivität von Polymeren aus C-C-Ketten**

Von Günter Wulff*

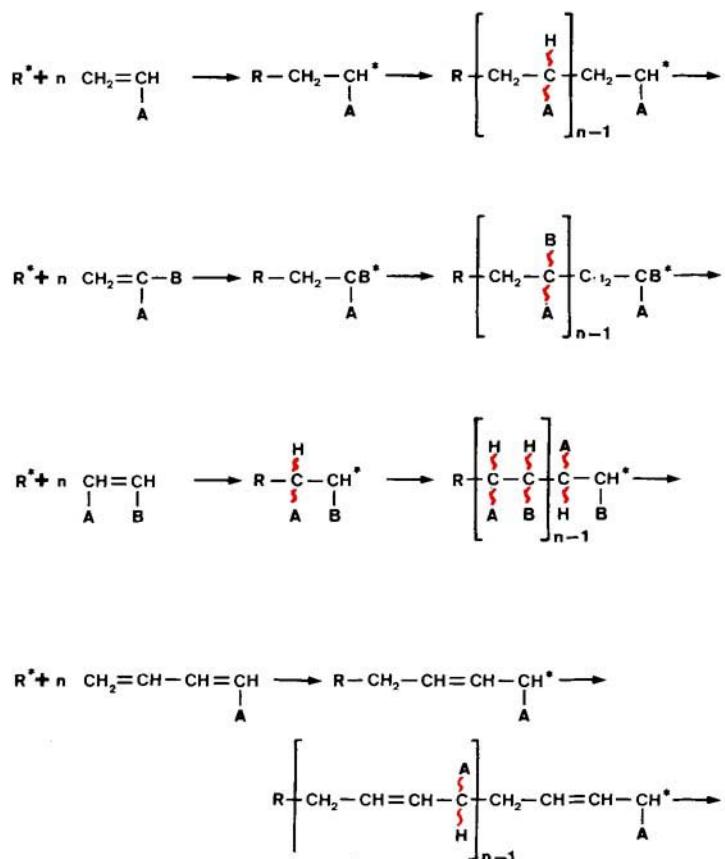
Hauptkettenchiralität ist die Chiralität eines Polymers, die allein auf der konfigurativen oder konformativen Anordnung in der Hauptkette beruht. Durch systematische Symmetriebetrachtungen werden die wichtigsten Strukturtypen auf Chiralität untersucht. Das überraschende Ergebnis ist, daß auch bei Polymeren aus 1-substituierten und unsymmetrisch 1,1-disubstituierten Olefinen – den technisch wichtigsten Polymeren – zahlreiche chirale Strukturtypen auftreten, die bei Vorliegen eines einheitlichen Enantiomers auch optische Aktivität erwarten lassen. Durch eine asymmetrische Cyclopolymerisation konnten bestimmte Strukturtypen als optisch aktive Co- oder Homopolymeren realisiert werden, z. B. Copolymeren von Styrol-Methylmethacrylat oder auch Polystyrol. Eine weitere neue Gruppe von optisch aktiven Polymeren sind die atropisomeren, helicalen Polyisocyanide, Polytritylmethacrylate oder Polychlorole. – Optisch aktive Polymere werden bereits als Adsorbentien für die chromatographische Racemattrennung eingesetzt; weitere Anwendungsmöglichkeiten zeichnen sich ab.

1. Einleitung

Zum Aufbau von Polymeren aus C-C-Ketten werden überwiegend ungesättigte Monomere polymerisiert, z.B. Ethylen, 1-substituierte Olefine, 1,1- oder 1,2-disubstituierte Olefine sowie Butadien oder substituierte 1,3-Diene. Polymere aus 1-substituierten Olefinen bezeichnet man je nach Substituenten meist als Polyolefine, Polyvinylverbindungen oder Polyacrylate, Polymere aus 1,1-disubstituierten Olefinen als Polyolefine, Polyvinylidenverbindungen oder Polymethacrylate. Bei der Polymerisation der substituierten Monomere bilden sich entsprechend Schema 1 in jedem Wachstumsschritt neue stereogene Zentren^[**] mit vier verschiedenen Substituenten. Dies gilt in gleicher Weise für die radikalische, die anionische, die kationische sowie die koordinative Polymerisation. Mit steigendem Polymerisationsgrad nimmt dementsprechend die Anzahl der möglichen Diastereomere stark zu.

Nach der Entdeckung der stereoregulären Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren^[5] wurde die Stereochemie solcher Ketten sehr eingehend untersucht (Übersichten siehe z. B. [6-9]; einen ausgezeichneten Überblick gibt ein kürzlich erschienener Artikel von Farina^[10]). Die Taktizität von Polymerketten (d. h. die Regelmäßigkeit der Abfolge von bestimmten Konfigurationen in der Hauptkette^[11]) ist heute vor allem dank NMR-spektroskopischer Untersuchungen gut bekannt^[6-10].

Offen war zunächst geblieben, ob Polymere aufgrund der Chiralität der konfigurativen Anordnung in der Hauptkette („Hauptkettenchiralität“) optisch aktiv sein können. Während diese Möglichkeit für 1,2-disubstituierte Olefine



Schema 1. Start und Wachstum bei der radikalischen Polymerisation von Monomeren unterschiedlichen Typs unter Bildung von Diastereomeren. Das Sternchen markiert ein Radikal.

und bestimmte substituierte Diene nachgewiesen werden konnte^[12-14], war man bis vor kurzem der Meinung, daß Polymere aus 1-substituierten und aus unsymmetrisch 1,1-disubstituierten Olefinen aufgrund der Hauptkettenchiralität nicht optisch aktiv erhalten werden können^[15-19]. Gerade die letztgenannten Polymere spielen technisch und wissenschaftlich mit Abstand die größte Rolle. Optische Aktivität in dieser Gruppe war nur bekannt, wenn 1-substi-

[*] Prof. Dr. G. Wulff

Institut für Organische Chemie und
Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Zur Chiralität von Polyvinylverbindungen, Teil 8. – Teil 7: [I].

[***] Ein Atom mit mehreren Substituenten wird dann als *stereogen* bezeichnet, wenn durch Vertauschen von zwei seiner Substituenten ein Stereoisomer erzeugt wird (es bildet ein Stereozentrum). Die bisher übliche Bezeichnungsweise als chirales C-Atom oder Chiralitätszentrum sollte vermieden werden [2-4].

tuierte Olefine zur Polymerisation verwendet wurden, die bereits eine optisch aktive Seitenkette enthielten (allgemeine Übersichten über optisch aktive Polymere siehe z. B. [10, 15-24]).

Erst in jüngster Zeit konnte nun auch für Polymere aus 1-substituierten und unsymmetrisch 1,1-disubstituierten Olefinen optische Aktivität aufgrund der Konfiguration in der Hauptkette nachgewiesen werden^[25-30]. Außerdem wurde ein neuartiger Typ optisch aktiver Polymere erhalten, bei dem die Chiralität auf einer Art Atropisomerie in der Hauptkette beruht. Hierdurch können Polymere mit fixierter, einsinniger Helicität erhalten werden^[31-36].

Der Grund für die recht späte Untersuchung der Chiralität von Polyvinylverbindungen liegt in der Besonderheit der Stereochemie sehr langer Ketten. Zum einen können die Symmetrieeigenschaften nicht immer einfach erkannt werden, zum anderen lassen sich stereoreguläre Polymere mit komplizierterer Taktizität nur schwer aufbauen. Überdies ist der Zusammenhang von Chiralität und optischer Aktivität bei Polymeren komplexer als bei niedermolekularen Substanzen. Bei vielen chiralen Polymeren, auch wenn es sich um reine Enantiomere handelt, ist optische Aktivität grundsätzlich nicht zu erwarten.

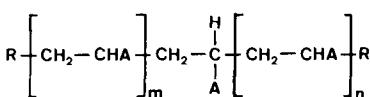
In der vorliegenden Übersicht wird daher zunächst in Abschnitt 2 eine systematische Übersicht über die Symmetrieeigenschaften von Polymeren aus C-C-Ketten gegeben. Dabei wird auch der Zusammenhang von Chiralität und optischer Aktivität bei Polymeren diskutiert. Anschließend wird in Abschnitt 3 auf die bisher bekannten Typen optisch aktiver Polymere eingegangen. Das Problem der Atropisomerie in Polymerketten wird in Abschnitt 4 eingehend diskutiert. Insgesamt soll die Behandlung dabei auf Polymere mit optischer Aktivität aufgrund der chiralen Konfiguration oder Konformation in der Hauptkette beschränkt bleiben. Polymere mit optischer Aktivität aufgrund der Konfiguration der Seitenketten (Übersichten hierzu siehe [10, 17, 20, 21, 37, 38]) sowie optisch aktive Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette werden nicht behandelt (siehe [10, 17-21, 39, 40]).

Das Schwergewicht im vorliegenden Beitrag soll auf der Behandlung von Polymeren aus 1-substituierten und 1,1-disubstituierten Olefinen liegen, da gerade hier in jüngster Zeit wesentliche Ergebnisse erzielt wurden.

2. Symmetriebetrachtungen an Polymeren aus C-C-Ketten

2.1. Problemstellung

Bei Polymerketten aus gleichartigen Kettengliedern sind die Symmetrieeigenschaften schwieriger zu erkennen als bei niedermolekularen Substanzen. Normalerweise enthält das Makromolekül an jedem oder an jedem zweiten C-Atom der Kette ein Stereozentrum, wobei diese Atome jeweils vier verschiedene Substituenten tragen. Dabei sind im Beispiel des Vinylpolymers **1** der Rest A und der Was-



1

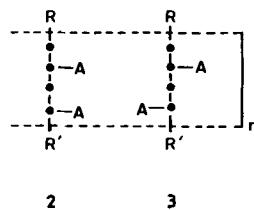
serstoff zwei Substituenten; die beiden anderen Substituenten sind die unterschiedlich langen Kettenenden.

Optische Aktivität allein aufgrund dieser Struktur ist nicht zu erwarten, da zum einen Stereozentren mit zwei unterschiedlichen, aber sehr langen Substituenten kaum optische Drehung hervorrufen (siehe z. B. natürliche Fette) und zum anderen für jedes Zentrum in der Kette ein entgegengesetzt konfiguriertes auf der anderen Seite der Kette vorhanden ist, d. h. dort sind die verschieden langen Kettenenden in **1** vertauscht, $n > m$ statt $n < m$. Optische Aktivität muß also aus anderen Struktureigenheiten resultieren.

Neben diesem grundsätzlichen Problem ist ein praktisches Problem zu berücksichtigen. Während niedermolekulare Verbindungen im allgemeinen in ihrer Konstitution und Konfiguration eindeutig definiert sind und nur zusätzliche Annahmen über die Konformation gemacht werden müssen, trifft dies für Makromoleküle in aller Regel nicht zu. Strukturdefekte in den Ketten, unterschiedliche Kettenenden, Molekulargewichtsverteilungen und eine auch bei stereoregulären Polymeren fast nie vollständig einheitliche Konfiguration machen den Einsatz von vereinfachten Modellen notwendig (über die Notwendigkeit der Verwendung von Modellen für reale Moleküle siehe Mislow und Bickart^[41]).

2.2. Die Auswahl geeigneter Modelle

Zunächst wird angenommen, daß die Makromoleküle eine ideal stereoreguläre Struktur haben, d. h. daß sie aus konstitutiv und konfigurativ einheitlichen, wiederkehrenden Strukturelementen aufgebaut sind. Solche ideal stereoregulären Polymere werden meist durch das kleinste, immer wiederkehrende konfigurative Strukturelement (*n*-Ade) beschrieben^[6-11]. Für die bekanntesten stereoregulären Vinylpolymere, die isotaktischen und syndiotaktischen, wären dies die „meso-Diade“ **2** und die „racemische Diade“ **3**^[1].



Für ideal stereoreguläre Polymere sollen zwei Modelle benutzt werden, die auch schon früher für diesen Zweck eingesetzt worden sind^[10, 15, 16, 28, 30]:

- a) Das Modell einer endlichen, sehr langen Kette mit übereinstimmenden Kettenenden,

[*] Anmerkung: Die Formeln für Makromoleküle werden in dieser Arbeit durchgehend in der senkrechten (üblichen) Fischer-Projektion dargestellt, da zum Teil Polymere bekannter Absolutkonfiguration beschrieben werden. Dies steht im Gegensatz zu den Empfehlungen der IUPAC Macromolecular Division [1], die um 90° gedrehte Fischer-Projektionen für Polymere vorschlägt. – Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die C-Atome der Kette durch Punkte wiedergegeben, und die H-Atome sind jeweils weggelassen. Verschiedenartige Substituenten an der Hauptkette werden mit A, B, D und E bezeichnet. Die Substituenten werden als rotationssymmetrisch betrachtet.

- b) das Modell einer unendlichen (unbegrenzten) Kette. Für echte Hochpolymere ist dies ein wertvolles Modell, das sich vor allem bei stereochemischen Betrachtungen sehr bewährt hat. In diesem Falle sind alle Struktureinheiten eines stereoregulären Polymers exakt gleich, und es gibt keine Endgruppen mehr.

In beiden Modellen wird bei der Symmetriebetrachtung jeweils die Konformation höchster Symmetrie zugrundegelegt, was in der Regel die Zickzack-Anordnung der Kette ist. Zur Vereinfachung der Darstellung wird hier meist die Fischer-Projektion benutzt.

Beim Modell a) einer endlichen Kette mit übereinstimmenden Kettenenden kann die Chiralität in der üblichen Weise über Punktgruppensymmetrie ermittelt werden, was bei langen Ketten allerdings oft nicht ganz einfach ist. Die Symmetrie des Modells b) der unendlichen Kette kann bei stereoregulären Polymeren durch die eindimensionale Raumgruppe (Liniengruppe) beschrieben werden, da es sich um einen dreidimensionalen Körper mit Periodizität in einer Richtung handelt. Diese Beschreibung der Polymerkette wurde vor allem bei Berechnungen im Zusammenhang mit spektroskopischen Untersuchungen^[16, 42-48] benutzt. Bei Raumgruppen sind zusätzlich zu den Symmetrieeoperationen der Punktgruppen noch die Translation und damit kombinierte Symmetrieeoperationen (Gleitspiegelebenen, transversale Spiegelebenen und Schraubenachsen)^[46-50] zu berücksichtigen. Eine eindimensionale Raumgruppe ist chiral, wenn sie keine Spiegelebenen und keine Gleitspiegelebenen enthält^[16].

Eine unendliche Kette kann man durch einen Ring ersetzen, wodurch man aus einer unendlichen eine endlose Kette mit einer begrenzten Zahl von Kettengliedern erhält^[51, 52]. Farina, Peraldo und Natta^[16] haben dieses Prinzip mit großem Erfolg auf die Ermittlung der Symmetrieeigenschaften von komplizierteren stereoregulären Polymeren vor allem aus 1,2-disubstituierten Olefinen und 1,3-Dienen angewendet. Dabei plazierten sie die n-Ade in einen Ring entsprechender Gliederzahl. Der als planar angenommene Ring mit den Substituenten hat eine vergleichbare Symmetrie wie die unendliche Kette (Modell b), lässt sich aber durch Punktgruppensymmetrie beschreiben. Als Beispiel ist hier die Triade eines stereoregulären Homopolymers aus einem Vinylmonomer angegeben, die in einem dreigliedrigen Ring 4 angeordnet ist (die CH₂-Gruppen spielen für die Symmetrie in diesem Falle keine Rolle und werden im Ring nicht berücksichtigt). Die in der Fischer-Projektion angegebenen Triaden 5a-f (Abb. 1) sind

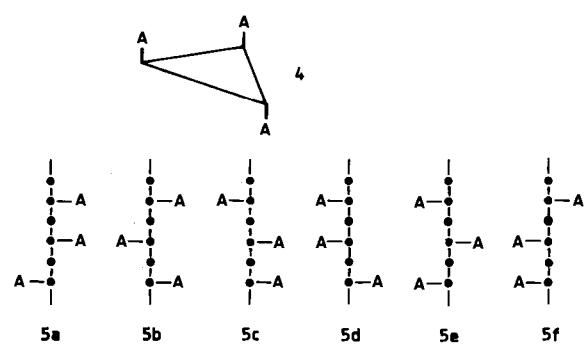


Abb. 1. Verschiedene Triadendarstellungen für das gleiche stereoreguläre Polymer (Triaden 5 als unendliche Ketten).

gleichwertig und beschreiben die gleiche stereoreguläre Polymerkette im Modell der unendlichen Kette (in diesem Falle ist nur die immer wiederkehrende konfigurative Struktureinheit ohne Endgruppen angegeben).

2.3. Typen chiraler Polymere

2.3.1. Stereoreguläre Homopolymere

Es werden hier Polymere aus 1-substituierten Olefinen (CH₂=CHA) und unsymmetrisch 1,1-disubstituierten Olefinen (CH₂=CAB) diskutiert, deren Symmetrieeigenschaften gleichartig sind. Auch Polymere aus symmetrisch 1,2-disubstituierten Olefinen (ACH=CHA) haben vergleichbare Symmetrieeigenschaften und können an dieser Stelle mitbehandelt werden.

Es ist schon länger bekannt, daß die üblichen stereoregulären Homopolymere aus diesen Monomeren, nämlich die isotaktischen und syndiotaktischen, achiral sind^[6-10, 15-21]. Im Modell der endlichen Kette erkennt man, daß die isotaktische Kette 6 (Abb. 2) eine Spiegelebene aufweist und daher eine *meso*-Form ist (hierbei wird der Unterschied von R und CH₂-R am Ende der Kette vernachlässigt). Man kann den tertiären C-Atomen der Kette eine Absolutkonfiguration zuordnen, wobei neben A und H die beiden unterschiedlich langen Kettenenden die Substituenten bilden. Ordnet man dem C-Atom a) z. B. die (R)-Konfiguration zu und betrachtet dann ein tertiäres C-Atom auf der anderen Seite der Kette, so ist das bislang kürzere Kettenende das längere geworden, und man erhält dementsprechend für b) (S)-Konfiguration. In einer isotaktischen Kette ist also die eine Hälfte (formal) (R)- und die andere (S)-konfiguriert.

Die Spiegelsymmetrie in isotaktischen Polymeren lässt sich aufheben^[25, 26], wenn in der Kette nahe der Kettenmitte die Substituenten, bezogen auf die Fischer-Projektion, wie in 7, auf die andere Seite der Hauptkette wechseln. Die stereogenen Zentren der Kette haben jetzt alle (R)- oder alle (S)-Konfiguration. Da jeder Kettenteil für sich streng isotaktisch ist, haben wir für diese Art der Anordnung die Bezeichnung „*versus-biblock-isotaktisch*“ vorgeschlagen^[25, 26]. 7 enthält nur eine zweizählige Symmetrieebene und ist daher als Ganzes chiral. Eine Struktur dieser Art lässt sich im Modell der unendlichen Kette nicht darstellen. Optische Aktivität allein aufgrund konfigurativer Einflüsse ist bei Hochpolymeren dieses Strukturtyps nicht zu erwarten. Durch Synthese von Modellverbindungen soll geprüft werden, bis zu welchen Molekulargewichten, unter Umständen durch Bilden einer chiralen Überstruktur, z. B. einer einsinnigen Helix, optische Drehungen auftreten können^[53].

Bei syndiotaktischen Polymeren 8 im Modell der unendlichen Kette liegen eine Gleitspiegelebene und translatorische Spiegelebenen senkrecht zur Kettenachse vor. Die syndiotaktische Kette ist also achiral.

Die gleichen Aussagen bezüglich der Symmetrie gelten für isotaktische 9 und syndiotaktische Polymere 10 aus 1,2-disubstituierten Olefinen (ACH=CHA); diese Polymere sind demnach ebenfalls achiral^[16].

Bei den isotaktischen und syndiotaktischen Polymeren handelt es sich, wie bereits erwähnt, um Verbindungen, die

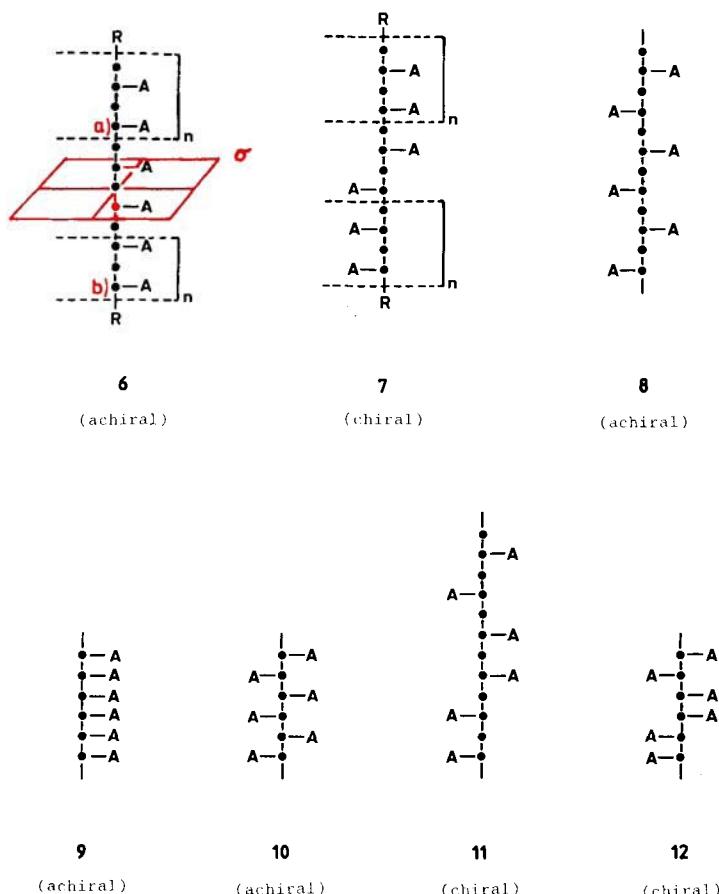


Abb. 2. Chirale und achirale Homopolymere: **6** und **9** isotaktisch; **8** und **10** syndiotaktisch; **7** invers-biblock-isotaktisch; **11** und **12** mit chiraler Hexade.

durch die *meso*-Diade **2** bzw. die racemische Diade **3** charakterisiert werden können. Betrachtet man längere Struktureinheiten wie z. B. Triaden, so gibt es eine Triade, die ebenfalls ein isotaktisches Polymer charakterisiert, und als neue Struktur die Triade **5**. Plaziert man sie in einem Ring (siehe **4**), erkennt man Spiegelsymmetrie. Entsprechend kann man die möglichen Tetraden und Pentaden untersuchen und findet in allen Fällen nur achirale Anordnungen. Erst bei einer regelmäßig wiederkehrenden Struktureinheit aus sechs Monomeren ist eine der acht möglichen Hexaden **11** chiral mit C_2 -Symmetrie. Die Symmetrieeigenschaften der in den Sechsring plazierten Hexade entsprechen in ihrer Stereochemie den Hexiten, von denen nur der Chiroinosit chiral ist. Diese Feststellung gilt wiederum sowohl für Vinyl- und Vinylidenverbindungen als auch für die Triaden aus symmetrischen 1,2-disubstituierten Olefinen **12**^[10, 16]. Bei der Betrachtung längerer Struktureinheiten wie Heptaden, Octaden etc. nimmt die Anzahl möglicher chiraler Strukturen zu.

2.3.2. Stereoreguläre Copolymerne

Bei stereoregulären Copolymeren ist der Anteil chiraler Strukturen viel höher. Bei den einfachsten, den alternierenden Copolymeren aus 1-substituierten Olefinen, sind allerdings die möglichen Diaden **13** und **14** sowie auch alle denkbaren Tetraden achiral (Abb. 3); das gleiche gilt

für entsprechende Homopolymere aus unsymmetrisch 1,2-disubstituierten Olefinen^[54].

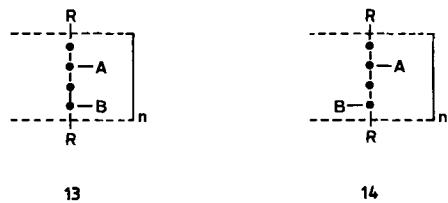


Abb. 3. Achirale Diaden von Copolymeren.

Aber bereits von den drei möglichen Triaden **15–17** der Zusammensetzung AAB ist eine, nämlich **17**, chiral und asymmetrisch^[25]. Abbildung 4 zeigt die möglichen Anordnungen in Ringform. In der asymmetrischen Triade **17** ist

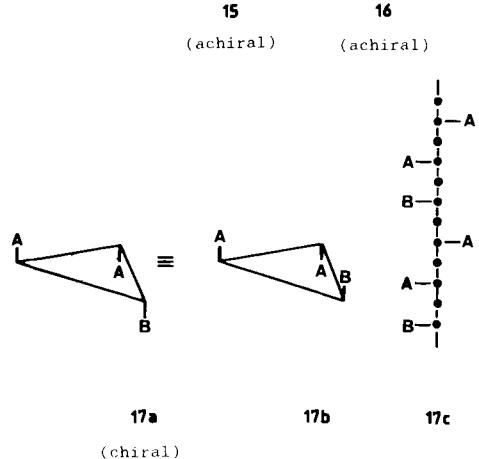
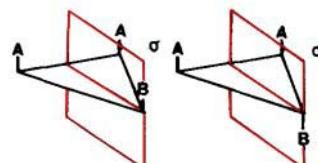


Abb. 4. Mögliche Triaden der Zusammensetzung AAB.

die Diade mit den Substituenten A für die Chiralität entscheidend. Das C-Atom mit dem Substituenten B befindet sich zwar in einer chiralen Umgebung (es ist „chirotop“^[21]), es bildet in dieser Triade aber kein stereogenes Zentrum (vgl. **17a** und **17b**).

Alle vier möglichen Triaden **18–21** (Abb. 5) eines stereoregulären Terpolymers sind chiral und asymmetrisch.

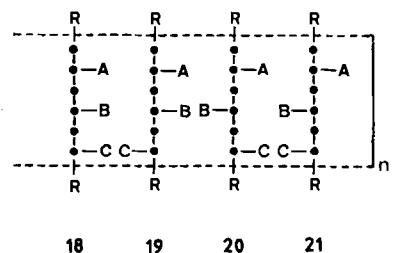


Abb. 5. Chirale Terpolymere.

Von den fünf möglichen Tetraden der Zusammensetzung AAB_n sind drei (22–24) chiral (Abb. 6). Chirale Polymere dieses Symmetrietyps (ohne die CH₂-Gruppen in 22–24) sind im Prinzip auch durch alternierende Copolymerisation von ACH=CHA mit BCH=CHB zu erhalten.

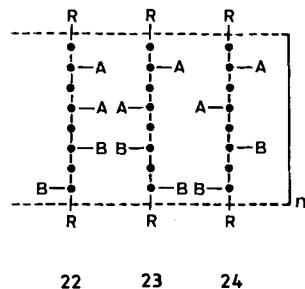


Abb. 6. Chirale Tetraden.

Untersucht man die Symmetrieeigenschaften stereoregulärer Copolymere bei anderen Verhältnissen der Substituenten in der Tetrade, z. B. A₃B, bei unterschiedlichen Substituenten (A, B, D, E) oder bei längeren Struktureinheiten (z. B. Pentaden, Hexaden usw.), so findet man stark zunehmende Anteile chiraler Anordnungen. Bestehen Tetraden z. B. aus drei oder vier Monomeren mit verschiedenen Substituenten, so sind alle möglichen Anordnungen eines stereoregulären Polymers chiral.

2.3.3. Chirale Polymerstrukturen durch Störung der Translationssymmetrie

Im vorigen Abschnitt wurden chirale Strukturen bei stereoregulären Polymeren überwiegend dadurch erkannt, daß die wiederkehrende Struktureinheit in einem Ring platziert wurde. Häufig lassen sich chirale Strukturen übersichtlicher dadurch ableiten, daß man die Möglichkeit der Spiegelung senkrecht zur Translationsachse durch Einbau von Zwischengliedern aufhebt (siehe Abb. 7).

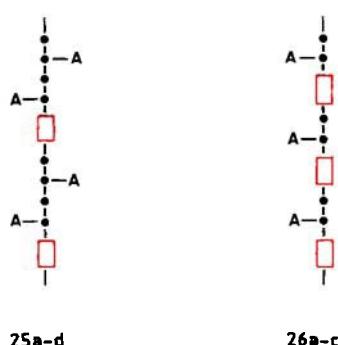


Abb. 7. Störung der Translationssymmetrie durch Einbau von Zwischengliedern. Zwischenglieder in 25a: eine oder mehrere Comonomereinheiten; in 25b: ataktisches Homopolymer; in 25c: Heteroatome; in 25d: Doppelbindungen. Zwischenglieder in 26a: Doppelbindungen; in 26b: 1,2-disubstituierte Comonomere; in 26c: Heteroatome.

Betrachtet man ein achirales, syndiotaktisches Polymer 8, so läßt es sich in eine chirale Kette überführen, indem man jeweils A-A-Struktureinheiten wie in 25 angedeutet voneinander trennt. Eine Trennung dieser Art ist in der Kette 17c durch eine Comonomereinheit mit Substituenten B erzielt worden. Besonders einfach ist die Herstellung von solchen Polymeren mit eingefügten Heteroatomen, wobei man zu den hier nicht weiter behandelten chiralen Polyestern, -amiden, -ethern, -iminen etc. gelangt. Da im Falle der Copolymere 17c das C-Atom mit dem Substituenten B für die Chiralität ohne Bedeutung ist, können die AA-Diaden auch durch beliebige, mehr oder weniger lange, stereoreguläre, aber auch ataktische Comonomerabschnitte voneinander getrennt sein^[29]. Hieraus ergibt sich eine weitere, sehr wichtige Frage in bezug auf Homopolymere: Sind Ketten, in denen AA-Diaden eindeutiger Absolutkonfigurationen (also z. B. (S,S)) jeweils durch ataktische Abschnitte des gleichen Monomers voneinander getrennt sind, chiral, und könnte dann z. B. Polystyrol optisch aktiv sein?

Eine statistische Analyse aller möglichen Anordnungen in solchen Polymeren zeigt, daß tatsächlich 25–50% der stereogenen C-Atome der Diade sich in Kettensegmenten befinden, die zur optischen Aktivität des Polymers beitragen können^[55]. Das Auftreten von chiralen Anordnungen mit einheitlicher Absolutkonfiguration in den teilweise ataktischen Polymeren führt daher, daß jedes stereogene Zentrum der Diade ein benachbartes Zentrum mit fest vorgegebener Absolutkonfiguration hat, während das stereogene Zentrum auf der anderen Seite in seiner Konfiguration statistisch wechselt. Neben Polymeren mit chiralen Hexaden 11 lassen sich also auch chirale Homopolymere erhalten, wenn Diaden einheitlicher Absolutkonfiguration in einem ansonsten ataktischen Polymer verteilt sind (25b). (Auch die Anordnung in der Hexade 11 kann über chirale Diaden beschrieben werden, die durch eine Monomereinheit mit alternierender Absolutkonfiguration getrennt sind.) Die optische Drehung solcher Polymere ist allerdings deutlich geringer als bei anderen Typen chiraler Polymere^[57].

Eine Anzahl von Möglichkeiten zur Trennung der Diaden, wie in 25 und 26 angedeutet, sind schon länger bekannt; vor allem Arcus^[15], Schmitt und Schuerch^[58] sowie Natta und Farina^[16, 59] haben hier grundsätzliche Beiträge geleistet. Eingehend untersucht wurden dabei besonders Polymere aus 1,2-disubstituierten Olefinen (auch cyclische). So kann man bei Trennung solcher syndiotaktischer Polymere durch ein Comonomer CH₂=CHB oder auch Ethylen die chiralen Strukturen 27 und 28 erhalten (Abb. 8). Strukturelemente wie in 28 sollten sich auch bei Polymerisation von 1-substituierten Olefinen bilden können, wenn teilweise Kopf-Kopf-Verknüpfung auftritt. Dies wäre eine weitere Möglichkeit, optisch aktive Homopolymere (allerdings nicht-reguläre) aus 1-substituierten Olefinen zu erhalten^[25].

Als Zwischenglied in 25 ist auch eine Doppelbindung geeignet (25d). Aus 1,4-A₂-Butadienen lassen sich chirale Polymere des Strukturtyps 29a, aus 1-A-Butadienen solche vom Typ 29b aufbauen.

Die Spiegelachsen senkrecht zur Translationsachse von syndiotaktischen Polymeren aus 1,2-disubstituierten Olefinen können auch durch Ringbildung entsprechend 30a

aufgehoben werden. Hierbei wird kein Zwischenglied eingeschoben; die Verschiedenheit der beiden Kettensubstituenten an einem stereogenen C-Atom wird dadurch erreicht, daß zum einen Nachbarn ein Ring gebildet ist, zum anderen aber nicht. Dieser Strukturtyp wurde besonders mit zwei verschiedenen Substituenten (**30b**) verifiziert^[13, 16]. Zur leichteren Erkennung der stereochemischen Verhältnisse lassen sich die Struktureinheiten von **27–30** (Abb. 8) auch wieder jeweils in einen Ring plazieren^[16].

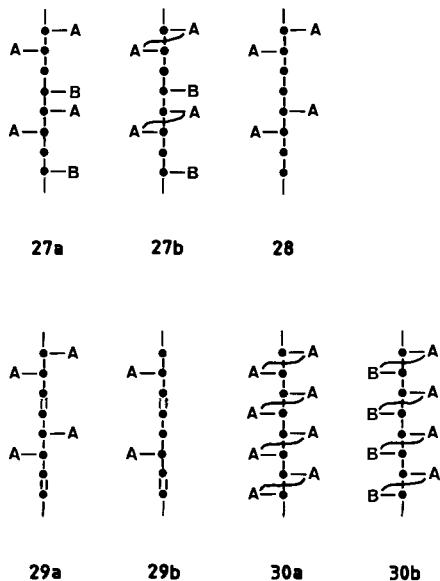


Abb. 8. Typen chiraler Strukturen, die durch Störung der Translationssymmetrie entstehen.

2.3.4. Ataktische Polymere

Ataktische Polymere enthalten in gleicher Anzahl (*R*- und (*S*)-konfigurierte Stereozentren in vollständig statistischer Verteilung^[11]. Als Modell kann hier nur das der endlichen Kette verwendet werden, wobei eine eingehende Betrachtung am besten mit statistischen Methoden möglich ist. Es ist klar, daß das Modell einer solchen Kette chiral sein wird, jedoch zeigen Moleküle dieser Art keine optische Aktivität. 1984 berechneten Green und Garetz^[60] die Wahrscheinlichkeit, in einer Probe ataktischen Polymers beide Enantiomere eines Diastereomers zu finden. Sie fanden, daß ab einem Polymerisationsgrad $X_n = 70$ die Moleküle eines ataktischen Polymers in der Regel als reine Enantiomere vorliegen müssen, da die Zahl der möglichen Diastereomere weit höher ist als die Zahl der insgesamt vorhandenen Moleküle. Das bedingt die paradoxe Feststellung, daß bei einer Polymerisation unter achiralen Bedingungen jeweils reine Enantiomere gebildet werden. Nach Garetz und Green tritt optische Aktivität deshalb nicht auf, weil intermolekulare Kompensation der Drehwertbeiträge der verschiedenen diastereomeren Moleküle eintritt^[60]. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Struktur in ataktischen Polymeren cryptochiral ist (d.h. das Modell des Moleküls ist chiral, die Substanz aber faktisch achiral^[41]) und daher auch eine einzige Kette des Polymers keine optische Aktivität erwarten läßt.

3. Optisch aktive Polymere mit konfigurativ-chiraler Hauptkette

3.1. Polymere aus 1-substituierten und unsymmetrisch 1,1-disubstituierten Olefinen

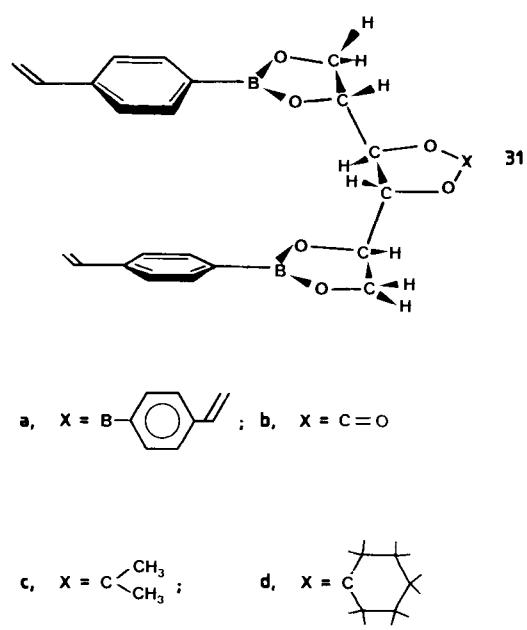
3.1.1. Allgemeines

Erste Versuche zur Synthese von optisch aktiven Polyvinylverbindungen fanden zu einer Zeit statt, als man sich noch nicht darüber klar war, welche Konfiguration in der Kette für die Chiralität Voraussetzung ist. Die Fehlschläge aller dieser Versuche^[61, 62, 65–67] führten zu der Annahme, daß Polymere aus 1-substituierten Olefinen grundsätzlich nicht in optisch aktiver Form aufgrund der Hauptkettenchiralität erhalten werden können^[15, 17–19, 61].

Die Diskussion im Abschnitt 2 hat gezeigt, daß tatsächlich sehr viele Strukturen auch in dieser Gruppe chiral sind. Es kommt also nur darauf an, Strukturen wie **11**, **17–24**, **25a** oder **25b** als einzelnes Enantiomer zu realisieren. In allen Fällen ist bei Überwiegen einer Absolutkonfiguration optische Aktivität zu erwarten. Allerdings sind die genannten Strukturen nicht einfach zu synthetisieren.

3.1.2. Asymmetrische Copolymerisation

Unter den in Abschnitt 2 abgeleiteten chiralen Strukturen erscheint das Copolymer **17c** mit einer asymmetrischen Triade am einfachsten realisierbar zu sein. In diesem Falle ist die Konfiguration der Diade mit den Substituenten A entscheidend. Es wurde daher versucht, zwei Monomereinheiten an ein chirales Matrizenmolekül zu binden und dieses dann mit einem anderen Monomer zu copolymerisieren. Hierfür wurde das Monomer **31** verwendet. Chirale Matrize ist D-Mannit, an den in 1,2- und 5,6-Position je eine 4-Vinylphenylboronsäureeinheit gebunden ist. In 3,4-Position befindet sich jeweils ein fünfgliedriger Ring, der die räumliche Lage des Moleküls fixiert^[25, 27, 29].



Das Matrizenmonomer, z. B. **31d**^[29], wurde mit verschiedenen Comonomeren radikalisch polymerisiert, wobei man nach Abspaltung der Matrize lineare, lösliche Copolymeren mit Molekulargewichten um 100 000 erhielt.

Tabelle 1. Optische Drehung von Copolymeren aus **31d** und verschiedenen Comonomeren nach Abspaltung der Matrize [29, 68, 69]. Die Comonomere wurden im Molverhältnis $\approx 1:1$ radikalisch bis zu einem Umsatz von 10–20% polymerisiert.

Nr.	Comonomer	$[\alpha]_{365}$ [grad dm ⁻¹ g ⁻¹ cm ³]
1	Methacrylonitril	– 56.0
2	Methylmethacrylat	– 33.8
3	Styrol	– 23.0
4	3-Methylstyrol	– 18.8
5	4-Methylstyrol	– 7.7
6	4-Vinylbenzylalkohol (4-Hydroxymethylstyrol)	– 7.0
7	4-Chlorstyrol	+ 1.5
8	4-Nitrostyrol	+ 20.7
9	4-Vinylbenzonitril (4-Cyanstyrol)	+ 27.0
10	4-Vinylbenzaldehyd (4-Formylstyrol)	+ 39.0
11	2-Vinylnaphthalin	+ 56.0
12	4-Vinylstilben	+ 145

Die bei einem Comonomerverhältnis von etwa 1:1 erhaltenen Polymere zeigten zum Teil sehr starke optische Drehungen zwischen $[\alpha]_{365}^{30} = -56.0$ und +145 [grad dm⁻¹ g⁻¹ cm³] (siehe Tabelle 1). Trotz unterschiedlichen Drehsinns haben positiv und negativ drehende Polymere die gleiche Absolutkonfiguration. So erhielt man aus dem Polymer Nr. 10 mit 4-Vinylbenzaldehyd als Comonomer durch Reduktion mit LiAlH₄ ein Polymer, das in seiner Struktur dem Copolymer Nr. 6 aus 4-Vinylbenzylalkohol entsprach und auch fast den gleichen negativen Drehwert aufwies^[68]. Ähnliche Verknüpfungen gelangen auch in anderen Fällen. CD-Untersuchungen zeigten, daß die positiven Drehungen durch starke positive Cotton-Effekte verursacht wurden, die vom konjugierten Chromophor der Comonomere stammten. Es ist anzunehmen, daß die Comonomere durch die chirale Diade in eine asymmetrische Konformation gezwungen werden, wie dies für Polymere mit chiralen Seitenketten bereits bekannt ist^[38].

Für die Copolymerisation von **31d** mit Methylmethacrylat (Tabelle 1, Nr. 2) ist ein Diagramm gezeigt (Abb. 9), bei dem die Zusammensetzung der Monomermischung gegen die Zusammensetzung des Polymers aufgetragen ist. Man erkennt, daß das Matrizenmonomer bevorzugt in das Polymer eingebaut wird. In das Diagramm sind außerdem die Werte für die optische Drehung der entstandenen Copolymeren eingetragen. Die spezifische Drehung erreicht ein Maximum von über 80° bei etwa 25 Mol-% **31d** im Copolymer^[27, 29].

Genauere Untersuchungen zum Mechanismus dieser asymmetrisch induzierten Copolymerisation ergaben^[29], daß **31d** eine Cyclopolymerisation eingeht, d.h. beide Doppelbindungen in **31d** werden über einen 19gliedrigen Cyclus hintereinander in die Polymerkette eingebaut. Die Abbildungen 10 und 11 zeigen den entscheidenden Schritt nach Addition eines Kettenradikals an **31d**. Es hat sich ein Benzylradikal gebildet, das die zweite Doppelbindung nur in der in den Abbildungen 10 und 11 angegebenen Konfor-

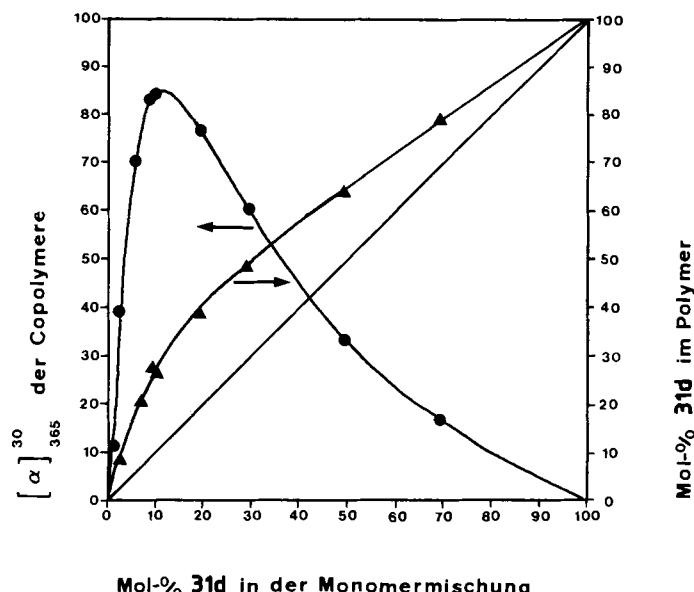


Abb. 9. Zusammensetzung von Copolymeren aus **31d** und Methylmethacrylat (Tabelle 1, Nr. 2) und ihre optische Drehung nach Abspaltung der Matrize. Auf der Abszisse ist die Zusammensetzung der Monomermischung aufgetragen.

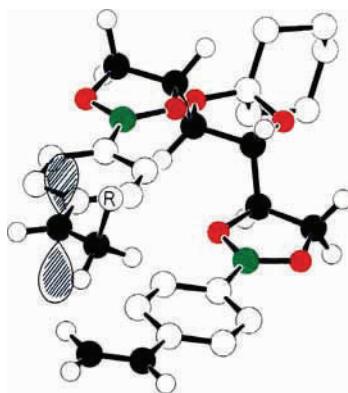


Abb. 10. Mögliche Anordnung des Styrylradikals von **31d** nach Angriff eines Radikals R* im Kugel-Stab-Modell. Der Übersichtlichkeit halber sind die Kohlenstoffatome des Mannits und der Vinylgruppen schwarz gezeichnet und die Wasserstoffatome der Phenylringe und des Cyclohexylrestes weggelassen. Bor ist grün, Sauerstoff ist rot markiert.

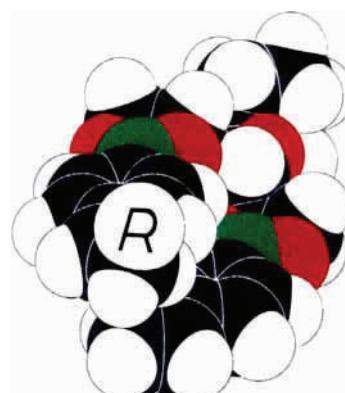
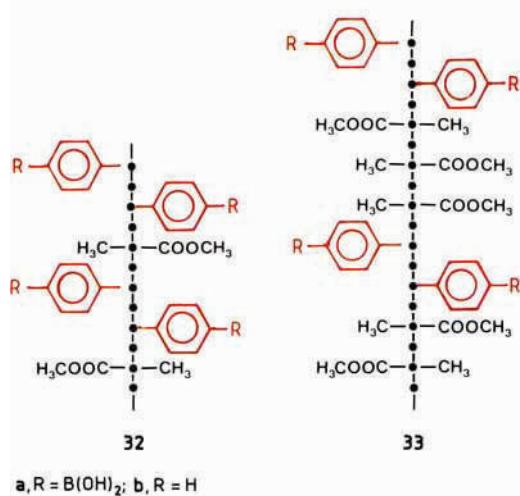


Abb. 11. Das Kalottenmodell der gleichen Zwischenstufe wie in Abb. 10 zeigt, daß nach Reaktion dieses Radikals mit der zweiten Doppelbindung ein weiteres Monomer nur von unten angelagert werden kann. Bor ist grün, Sauerstoff ist rot markiert.

mation angreifen kann. Ein weiteres Monomer kann dann nur noch von unten angreifen, wobei sich eine (*S,S*)-Distyryl-Diade bildet. Bei anderer Konformation der ersten Doppelbindung erhält man eine (*R,S*)-Diade; dies ist eine *meso*-Form, die nicht zur optischen Aktivität beiträgt.

Copolymere aus Methylmethacrylat und **31d** haben nach Abspaltung der Matrize die idealisierte Struktur **32a** und bei einem Überschuß des Comonomers die Struktur **33a** (Abb. 12).



a, R = B(OH)₂; b, R = H

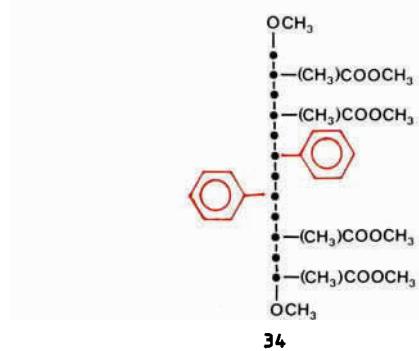


Abb. 12. Optisch aktive Copolymere **32**, **33** und optisch aktive Modellsubstanz **34**. Bei **33** handelt es sich um einen Ausschnitt aus der Kette, in welchem die Konfiguration der Methacrylateinheiten ungeordnet ist. Das gleiche gilt für die Methacrylateinheiten in **34**.

Aus diesen Polymeren kann mit AgNO₃/NH₃ quantitativ die Borsäure abgespalten werden, und man erhält die Styrol-Methylmethacrylat-Copolymere **32b** bzw. **33b**, die sich ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch ausgezeichnet untersuchen lassen^[29, 70]. Die Struktur und die Absolutkonfiguration der Polymere **32b** bzw. **33b** konnten durch Vergleich der NMR- und CD-Spektren mit denen neu synthetisierter Modellsubstanzen (z. B. **34**)^[29, 71] eindeutig bewiesen werden. Demnach enthalten die Polymere, wie durch Konformationsanalyse vorhergesagt, tatsächlich (*S,S*)-Distyryl-Diaden, daneben finden sich aber auch (*R,S*)-*meso*-Diaden.

Polymere vom Typ **32b** und **33b** können gezielt funktionalisiert werden^[1], wobei sowohl die *p*-Position der Distyryl-Diaden nitriert, bromiert, chlormethyliert oder acetyliert als auch die Estergruppierung reduziert werden kann. Ähnliche Modifizierungen gelingen auch bei Methacrylo-

nitrilcopolymeren. Auf diesem Wege lassen sich zahlreiche lösliche Polymere mit unterschiedlichen Funktionalisierungen und optischer Aktivität aufgrund von Hauptkettenchiralität erhalten.

3.1.3. Optisch aktive Homopolymerne

In einer Reihe von Fällen sind optisch aktive Homopolymerne mit im allgemeinen recht geringen optischen Drehungen erhalten worden (aus Methacrylat-^[22, 72–75], Vinylcarbazol-^[76, 77], *m*-Tolyl-vinyl-sulfon-^[78] oder Benzyleinheiten^[79]). Struktur und Bildungsweise der Verbindungen blieben in allen Fällen unklar. Gelegentlich wurde die optische Aktivität auf chirale Konformationen zurückgeführt, da eine konfigurative Chiralität der Hauptkette nicht vorstellbar war.

Eine systematische Synthese von Homopolymeren mit der chiralen Hexade **11** dürfte schwierig sein. Dagegen konnte der Typ **25b** jetzt realisiert werden^[57]. Dazu wurde **31d** mit Styrol copolymerisiert, wobei man nach Abspaltung der 3,4-O-Cyclohexyldien-D-mannit-Matrize das optisch aktive Copolymer **35** von 4-Vinylphenylboronsäure und Styrol mit $[\alpha]_{D}^{365} = -35$ [grad dm⁻¹g⁻¹cm³] erhielt. Durch quantitative Deboronierung entstand daraus das Homopolymer **36** von Styrol, dessen optische Drehung $[\alpha]_{D}^{365} = -3$ [grad dm⁻¹g⁻¹cm³] betrug (Abb. 13). Dieses Homopolymer enthält durch gezielte Synthese asymmetrische Distyryl-Diaden einheitlicher Konfiguration in einem ansonsten ataktischen Polystyrol. Es ist damit das erste optisch aktive Homopolymer definierter Struktur mit konfigurativer Hauptkettenchiralität in dieser Gruppe.

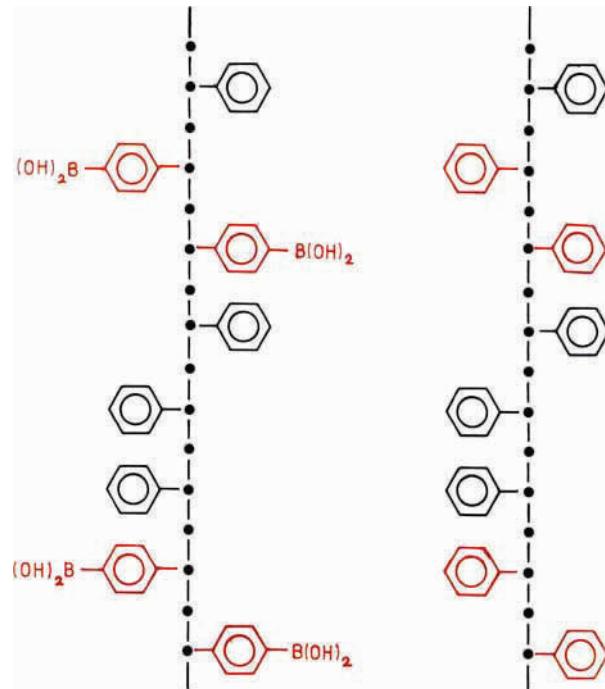
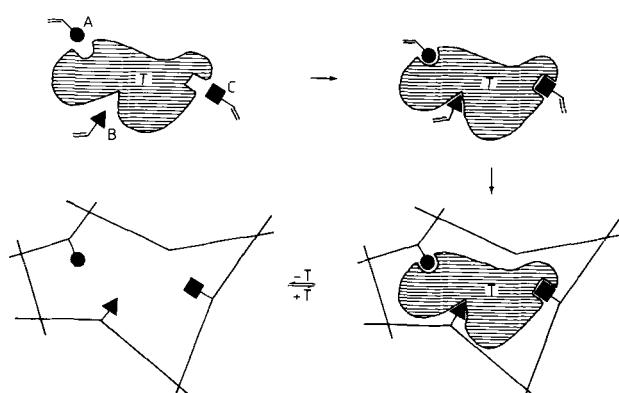


Abb. 13. Optisch aktive Co- und Homopolymerne **35** und **36** (Ausschnitt aus der Kette).

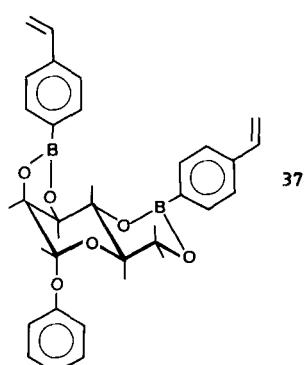
3.1.4. Verzweigte und vernetzte Polymere

Unabhängig von der Chiralität der konfigurativen Anordnung von Substituenten in der Hauptkette linearer Polymere könnten asymmetrische Anordnungen bei verzweigten Polymeren auch durch die unterschiedliche Länge der Ketten an Verzweigungspunkten entstehen. Beispiele hierfür sind bisher nicht bekannt.

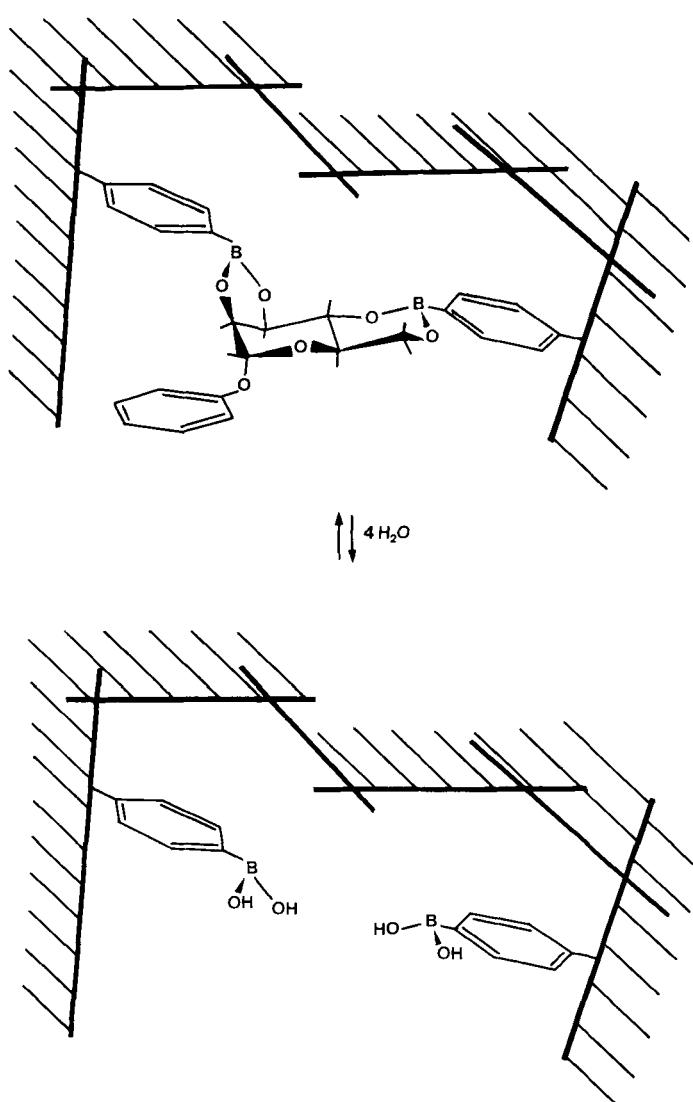


Schema 2. Schematische Darstellung der Polymerisation in Gegenwart einer Matrize (T).

Dagegen ist es uns gelungen, chirale Anordnungen in vernetzten Polymeren zu erhalten^[80–83]. Dazu wurden polymerisierbare, funktionelle Vinylmonomere an geeignete optisch aktive Matrizenmoleküle gebunden und diese dann in Gegenwart von Lösungsmittel und relativ hoher Anteile an Vernetzer zu makroporösen Polymeren copolymerisiert. Nach Abspaltung der Matrize (siehe Schema 2) hinterblieben chirale Hohlräume im Polymer; Form und Anordnung der funktionellen Gruppen in den Hohlräumen waren durch die Matrize bestimmt. Als Beispiel ist die Polymerisation des Monomers 37 angegeben, in dem das



Phenyl- α -D-mannopyranosid als Matrize fungiert und zwei Moleküle 4-Vinylphenylboronsäure als Boronsäurediester gebunden sind. Nach Polymerisation und Abspaltung der Matrize (Schema 3) hinterbleiben chirale Hohlräume mit je zwei Boronsäuregruppen. Polymere dieser Art sind optisch aktiv^[84a]. Die optische Aktivität lässt sich in Suspension in Lösungsmitteln gleichen Brechungsexponenten messen, eine Technik, die für unlösliche Polymere anderer Art ausgearbeitet wurde^[84b]. Abbildung 14 zeigt eine räumliche Darstellung der Einlagerung der Matrize im Polymer. Die Asymmetrie der Hohlräume kann auch an der ausgezeichneten Racemattrennungsfähigkeit für das Racemat der



Schema 3. Schematische Darstellung der Abspaltung der Matrize Phenyl- α -D-mannopyranosid aus einem stark vernetzten Copolymer von 37.

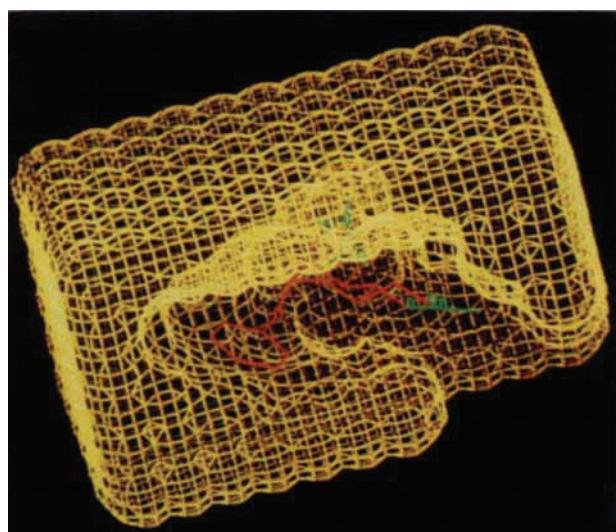


Abb. 14. Computergraphische Darstellung eines durch Phenyl- α -D-mannopyranosid erzeugten Abdruckes (entsprechend Schemata 2 und 3).

Matrize erkannt werden. Im beschriebenen Fall wurden α -Werte [Verhältnis der Verteilungskoeffizienten (Lösung/Polymer) von L- und D-Form, K_D/K_L] von über 4.5 gemessen^[83].

Die Chiralität der Hohlräume wird durch die Vernetzungspunkte der Polymerketten stabilisiert. Dabei kann die Chiralität auf der Konfiguration der Vernetzungspunkte, aber auch auf der Stabilisierung von asymmetrischen Konformationen der Polymerketten durch Vernetzung beruhen. Ein Beitrag von chiralen Anordnungen in den linearen Teilen der Ketten zur Asymmetrie des Hohlraums ist im Fall von **37** nicht vorhanden.

Inzwischen ist dieses molekulare Abdruckverfahren auf viele Matrizen angewendet worden, und zahlreiche andere Arbeitskreise haben wesentliche Anwendungen beschrieben. Für Einzelheiten sei auf Übersichtsartikel verwiesen^[85-88].

3.2. Polymere aus 1,2-disubstituierten Olefinen

Anders als bei Polymeren aus Vinylmonomeren hat man die Gewinnung optisch aktiver Polymere mit Hauptkettenchiralität aus 1,2-disubstituierten Olefinen recht systematisch untersucht^[10, 15-21]. Drei Methoden zur asymmetrischen Induktion während der Polymerisation sind vor allem angewendet worden:

- Bei der Copolymerisation werden Monomere mit optisch aktiven, aber wieder abspaltbaren Substituenten verwendet. Der Substituent kontrolliert damit die Stereochemie jedes einzelnen Wachstumsschrittes.
- Die Polymerisation wird in Gegenwart eines optisch aktiven Katalysators durchgeführt. Dieses Verfahren ist bei der radikalischen Polymerisation mit optisch aktiven Initiatoren unwirksam^[61, 62].
- Als weitere Möglichkeit bietet sich die Polymerisation in chiralen Medien an, so z. B. in optisch aktiven Lösungsmitteln und in chiralen Einschlußverbindungen.

Zum ersten Mal erhielten *Beredjick* und *Schuerch*^[12] optisch aktive Polymere aus C-C-Ketten mit Hauptkettenchiralität aus (*S*)-(-)- α -Methylbenzylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid (Verfahren a), Strukturtyp **27b**. Zahlreiche weitere Beispiele aus neuerer Zeit^[89-94] sind bekannt. *Natta* und *Farina* et al.^[13] gelang die kationische Polymerisation von Benzofuran in Gegenwart eines optisch aktiven Katalysators, wobei Polymere des Typs **30b** (wohl überwiegend *threo*-diisotaktische Anordnung^[10]) mit starker optischer Aktivität erhalten wurden.

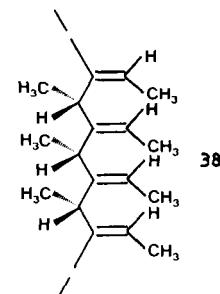
3.3. Polymere aus substituierten 1,3-Dienen

Natta et al.^[14, 46] polymerisierten den Sorbinsäuremethylster anionisch mit einem optisch aktiven Initiator und erhielten auf diese Weise das erste optisch aktive Homopolymer aus C-C-Ketten mit Hauptkettenchiralität (zur Struktur der möglichen zwölf regulären Stereoisomere siehe^[10]). Der chirale Strukturtyp **29b** konnte durch asymmetrische Polymerisation von 1,3-Pentadien erhalten werden ($A = CH_3$)^[95]. Günstiger war die γ -Strahlen-induzierte Polymerisation von Dienen, die in chirale Wirtsgitter (z. B.

Perhydrotriphenylen)^[96, 97] oder Desoxycholsäure^[98, 99]) eingeschlossen wurden. In diesen Fällen dürfte die asymmetrische Induktion „through space“ durch das chirale Wirtsgitter hervorgerufen werden^[97]. Auch die radikalische Polymerisation von 2,4-Pentadiensäure in Gegenwart von (*S*)-(-)- α -Phenylethylamin zu optisch aktiven Polymeren gelang^[100].

3.4. Sonstige Strukturtypen

An dieser Stelle sollen zwei optisch aktive Polymere besonderer Struktur erwähnt werden. Im ersten Fall wurde optisch aktives (*R*)-2,3-Pentadien mit π -Allylnickeliodid zu einem optisch aktiven Polymer polymerisiert. Von den möglichen vier Strukturen soll überwiegend die Struktur **38** vorliegen^[101].



Im zweiten Fall photopolymerisierten *Addadi* und *Lahav* et al.^[102, 103] ungesättigte Dicarbonsäurederivate **39** im kristallinen Zustand (Abb. 15). Sie benutzten achirale Monomere, die aber in einer chiralen Kristallmodifikation erhalten werden konnten. Die Photopolymerisation ergab optisch aktive Cyclobutanderivate der Struktur **40** mit relativ geringen Polymerisationsgraden.

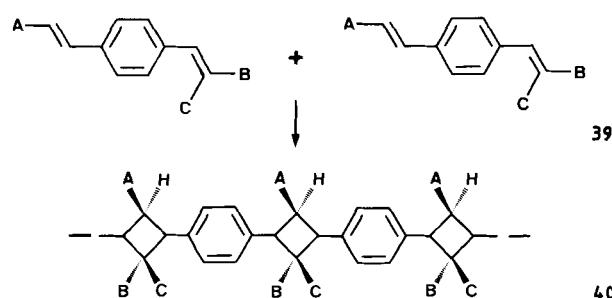


Abb. 15. Photochemische Polymerisation von Zimtsäurederivaten im Kristall. Beispiele für Substituenten: A = COOsBu, B = COOEt, C = CN.

4. Chirale Konformationen und Atropisomeren

4.1. Allgemeines

Im Gegensatz zu den Annahmen in Abschnitt 2 über Molekülmmodelle liegen reale Polymermoleküle in Lösung in schnell sich ändernden Konformationen vor, z. B. als statistisches Knäuel oder mit teilweise regelmäßiger Helixanordnung^[10, 104-106] (Übersicht über helicale Moleküle und Helicität siehe^[107, 108]). Die Wahrscheinlichkeit, achirale Konformationen anzutreffen, ist verschwindend gering, so

daß in der Praxis jedes reale Kettenmolekül (selbst Polyethylen) eine chirale Konformation hat. Diese chiralen Konformationen führen im allgemeinen jedoch nicht zu meßbarer optischer Aktivität (sie sind „stochastisch achiral“^[41]), da sich Konformationen mit positiven und negativen Drehwertbeträgen in gleichen Mengen bilden.

Im kristallinen Zustand liegen viele isotaktische Polymere als Helix vor^[10, 47, 109]. Die Helices können rechtshändig oder linkshändig aufgebaut sein; beide haben den gleichen Energieinhalt (enantiomorphe Anordnungen). Helices dieser Art, z. B. von Polypropylen, haben keine C_2 -Symmetrie, da alle Substituenten in eine Richtung der Helix weisen (unidirektionale Helix)^[10, 109]. Im Prinzip erscheint es möglich, im Festkörper unter chiralen Bedingungen nur Helices eines Drehsinns zu erzeugen und auf diese Weise einen Festkörper mit optischer Aktivität zu erhalten (siehe z. B. ^[110, 111]). Die optische Aktivität sollte aber beim Lösen oder Schmelzen solcher Polymere mit hohem Molekulargewicht sofort vollständig verloren gehen, weil sich über ein Konformationsgleichgewicht (neben ungeordneten Teilen) Helices mit beiderlei Drehsinn in gleichen Mengen bilden. In Lösung kann auch eine einsinnige Helicität von Ketten mit achiralen Substituenten durch anhängenden optisch aktiven Katalysator^[112] oder durch geringe Anteile optisch aktiver Substituenten induziert werden^[38, 113a]. Einsinnige Helices können sich bereits bilden,

wenn die Stereogenität des optisch aktiven Substituenten auf dem Unterschied von H und D beruht^[113b].

Ein anderer Fall existiert, wenn eine isotaktische Polymerkette sehr stark raumerfüllende Substituenten enthält. Jetzt kann die Helix durch diese Gruppen fixiert werden, und es tritt bei Raumtemperatur und selbst bei höherer Temperatur kein Konformationsgleichgewicht mehr auf. In einer einzelnen Kette liegt jeweils nur ein Helixtyp vor. Diese Entwicklung begann, als es Nolte, Drenth et al. bei den Polyisocyaniden^[31, 32], Vogl et al. bei Polychloral^[35] und Okamoto, Yuki, Hatada et al. bei Polytritylmethacrylat^[33, 34] gelang, stark optisch aktive Polymere mit stabilen einsinnigen Helices aus achiralen Monomeren zu erhalten. Man kann diese Art der Isomerie als Atropisomerie bezeichnen, da es sich um eine Konformationsisomerie handelt, die durch Hinderung der Rotation um Einfachbindungen zustandekommt.

Gerade der Fall der Polytritylmethacrylate zeigt, wie komplex insgesamt die stereochemischen Probleme bei der Bildung dieser Helices tatsächlich sind (Abb. 16). Die Helix wird direkt während der Polymerisationsreaktion gebildet. Unter achiralen Bedingungen entstehen linkshändige (*M*) und rechtshändige (*P*) Helices in gleichen Mengen, mit optisch aktiven Katalysatoren bildet sich unter Umständen überwiegend oder ausschließlich nur eine davon. Betrachtet man die einzelnen Wachstumsschritte am Ket-

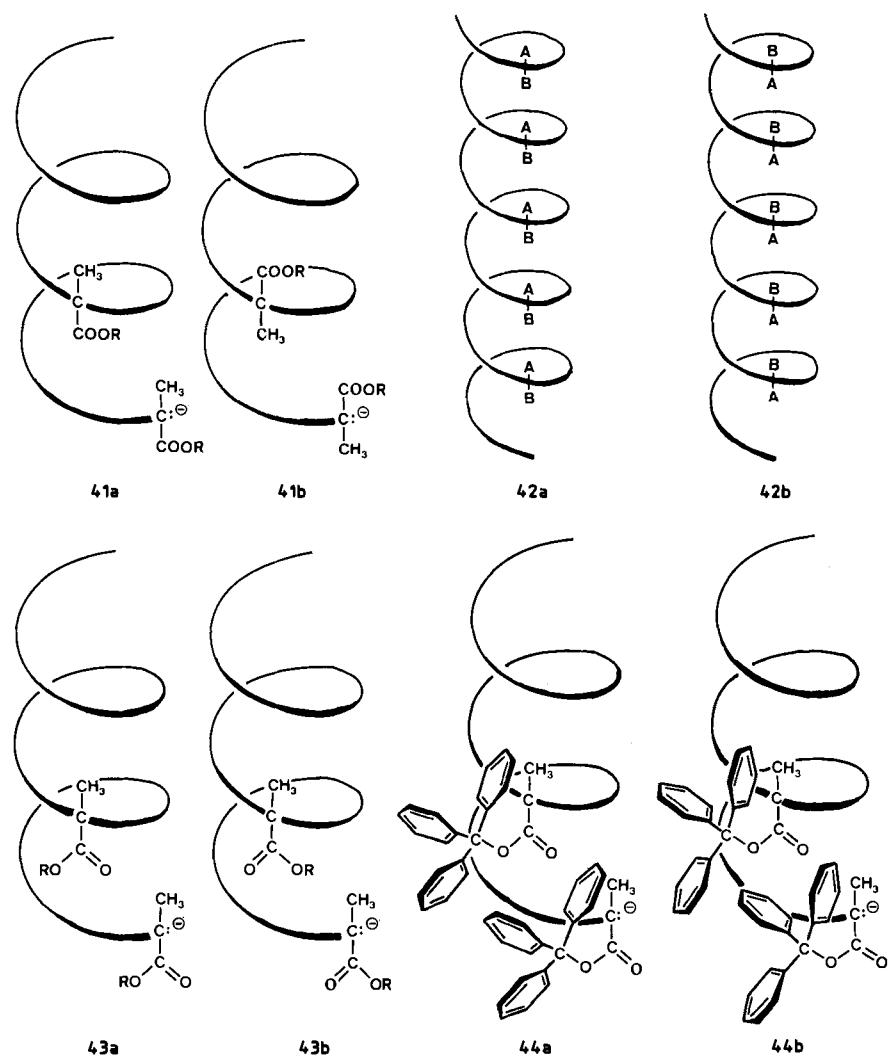


Abb. 16. Schematische Repräsentation der stereochemischen Verhältnisse beim Wachstum einer (*M*)-Tritylmethacrylat-Helix. In allen Fällen ist der besseren Übersichtlichkeit halber das Carbanion anstelle des Esterenolats angegeben. 41a und 41b zeigen den Einbau des Monomers in (*R*)- bzw. (*S*)-Konfiguration, 42a und 42b die Identität der so gebildeten fertigen Helices, 43a und 43b die beiden bevorzugten Konformationen der Estergruppe und 44a und 44b die beiden Helicitäten des Tritylpellers.

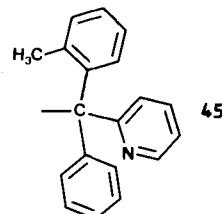
tenende, so kann z. B. an die sich aufbauende *M*-Helix das Monomer mit prostereogenem („prochiralem“) Zentrum in (*R*)- oder (*S*)-Konfiguration eingebaut werden. Die beiden Zwischenstufen **41a** und **41b** sind diastereomer. Untersuchungen an Oligomeren legen nahe, daß das Monomer durchgehend in der gleichen Konfiguration in die Helix eingebaut wird^[63, 64, 114]. In der fertigen Helix eines Hochpolymers, in der man den Einfluß der Kettenenden vernachlässigen kann, sind die beiden Anordnungen *M(R)* und *M(S)* nicht mehr unterscheidbar, also keine Diastereomere mehr (vgl. **42a** und **42b**). Analoges gilt für die *P*-Helix.

Diese Feststellungen treffen nur solange zu, wie die Substituenten an der Polymerkette als rotationssymmetrisch angenommen werden können. Beim Polytritylmethacrylat ist dies aber nicht der Fall. Konformationsüberlegungen zeigen, daß die Estergruppierungen sich in zwei Anordnungen **43a** und **43b** in der Helix befinden können. Betrachtungen an Kalottenmodellen legen nahe, daß eine Rotation um die C-C-Bindung zwischen Carboxyl- und Polymerketten-C-Atom zumindest erschwert ist und daß aus sterischen Gründen alle Gruppen in der gleichen Weise angeordnet sein müssen.

Weiterhin muß in Betracht gezogen werden, daß der als Propeller vorliegende Tritylrest überall die gleiche Helicität (+) oder (-) hat (**44a** und **44b**) (zur Stereochemie molekularer Propeller siehe^[115a], zur bevorzugten Konformation der Tritylgruppe siehe^[115b]) und daß diese bereits bei der Wachstumsreaktion des Polymers eingestellt wird. Damit gibt es für die eigentliche Wachstumsreaktion in Gegenwart eines optisch aktiven Katalysators insgesamt 16 mögliche diastereomere Übergangszustände für jeden Wachstumsschritt. Nach sterischen Überlegungen ist anzunehmen, daß vorzugsweise nur einer durchlaufen wird. Offen bleibt, inwieweit die Seitengruppen (Ester- und Tritylgruppe) noch konformativ beweglich sind, so daß sich nach Festlegung der Helix die Seitengruppen auch später noch in die thermodynamisch günstigste Stellung umordnen. Beim fertigen Polymer selbst könnten insgesamt vier diastereomere *d,l*-Paare (als Atropisomere oder Konforme) auftreten.

Wesentlich komplexer werden die Verhältnisse, wenn drei verschiedene Propellerblätter vorhanden sind, wie

es *Okamoto* et al.^[116] kürzlich für die Polymerisation von Methacrylat mit dem optisch aktiven Propeller **45** beschrieben. Durch das Auftreten von planarer und zentraler Chiralität^[115a] sowie der Propellerchiralität sind für **45** allein acht diastereomere *d,l*-Paare möglich^[115a], so daß für die Helices im Polymer bei Verwendung eines Enantiomers von **45** insgesamt 32 diastereomere Anordnungen denkbar sind. Es wird vor allem in diesem Beispiel nicht einfach sein, die vollständige Konfiguration und Konformation in der Helix zu ermitteln.



4.2. Chirale, atropisomere Polymere

4.2.1. Helicale Polyisocyanide

Polyisocyanide **48**, auch Poly(carbonimidoyl) oder Polyiminomethylene genannt (Übersichten siehe^[32, 36, 117–119]), haben eine bei Polymeren recht ungewöhnliche Struktur: Jedes C-Atom der Kette bildet eine Doppelbindung zu einem N-Atom. Damit ist die Rotation um die C-C-Einfachbindungen der Kette eingeschränkt, und es entstehen stabile, recht steife Helices^[120a]. *Nolte* und *Drenth* et al.^[31] gelang es nun, die rechts- und die linkshändige Helix von Poly(*tert*-butylisocyanid) durch Chromatographie an einem Polymer aus optisch aktivem (*S*)-*sec*-Butylisocyanid aufzutrennen. CD-Untersuchungen und Berechnungen ergaben, daß die negativ drehenden Polymere in einer *P*- und die positiv drehenden in einer *M*-Helix vorliegen^[36a].

Polyisocyanide entstehen aus Isocyaniden z. B. in Gegenwart von Ni^{II}-Salzen (Abb. 17). Dabei bildet sich zunächst ein planarer [Ni(CNR)₄]²⁺-Komplex **46**. Die eigentliche Reaktion wird durch den Angriff eines Nucleophils, z. B. eines Amins, gestartet, wodurch sich die Nucleophilie des Kohlenstoffs in **46** so erhöht, daß ein benachbarter, koordinierter Isocyanidligand angegriffen werden kann (**47**). In der gleichen Richtung setzt sich die Reaktion

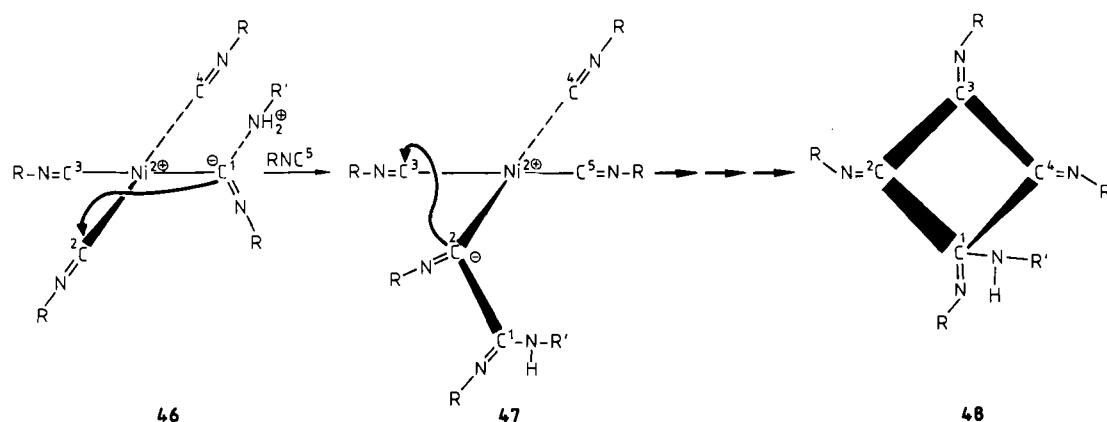


Abb. 17. Mechanismus der Polymerisation und der Helixbildung von Isocyaniden via **46** und **47** zu Polyisocyaniden **48** (vgl. Abb. 18).

in einer Folge von Insertionsschritten um das Ni-Zentrum herum fort („Karussel-Mechanismus“)^[32].

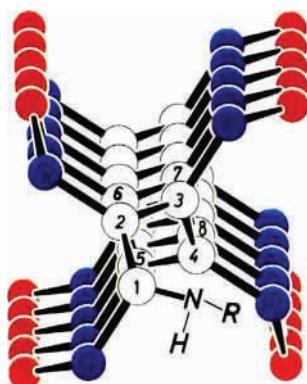


Abb. 18. Raumbild der Helix 48 (vgl. Abb. 17).

Die sehr eng gewickelte Helix **48** (Abb. 18) wird relativ leicht gebildet, da die Isocyanideinheiten am Nickel bereits richtig angeordnet sind. Die Insertionsreaktion kann im oder entgegen dem Uhrzeigersinn ablaufen, wobei rechts- oder linkshändige 4_1 -Helices entstehen. Im Prinzip kann sich der Substituent beim Wachstum in *syn*- oder *anti*-Position befinden. Es wird angenommen, daß beim Wachstum alle Substituenten einheitlich ausgerichtet sind; in diesem Falle würden beide Anordnungen (jeweils *syn* oder *anti*) identische helicale Polymere ergeben^[120b].

Neuerdings wurde gefunden^[36a, 121], daß durch ein optisch aktives Amin als Startnucleophil eine einsinnige Helix mit einer optischen Ausbeute von bis zu 85% gebildet werden kann. Auch in Gegenwart geringer Anteile von langsam polymerisierenden, optisch aktiven Isocyaniden kann das achirale Isocyanid mit hoher optischer Anreicherung zu einem fast einheitlichen Homopolymer umgesetzt werden^[36a, 122].

4.2.2. Helicale Polytritylmethacrylate

Bei der anionischen Polymerisation von Tritylmethacrylat in Toluol bei -78°C mit einem Butyllithium/(-)-Spartein-Komplex (Initiator/Ligand-Komplex) erhielten Okamoto et al.^[33] helicale Polytritylmethacrylate mit hohen positiven Drehwerten (Abb. 19 und Tabelle 2). Beim Ersatz der stark raumerfüllenden Tritylgruppe durch die Methylgruppe ging die optische Drehung vollständig verloren, und man erhielt hochisotaktisches Polymethylmethacrylat (*meso*-Form). Die Chiralität muß also auf einer Art Atropisomerie beruhen, die durch die Tritylreste stabilisiert wird^[123]. Durch Verwendung anderer optisch aktiver Liganden im Initiatorkomplex, z. B. (*R,R*)(-)-2,3-Dimethoxy-1,4-bis(dimethylamino)butan ((-)-DDB)^[124a], ließ sich auch negativ drehendes Polytritylmethacrylat erhalten (siehe Tabelle 2).

Auch mit einem optisch aktiven Initiator [Lithium-(*R*)-N-(1-phenylethyl)anilid] sind, allerdings mit geringerer Drehung, optisch aktive Polymere zugänglich^[124b]. Als raumerfüllende Gruppen im Ester sind Diphenyl(2-pyridyl)methyl^[125, 126] und der optisch aktive Propeller (+)-Phenyl(2-pyridyl)(*o*-tolyl)methyl **45**^[116] ebenfalls benutzt worden. Der Methacrylsäureester von **45** zeigt einige be-

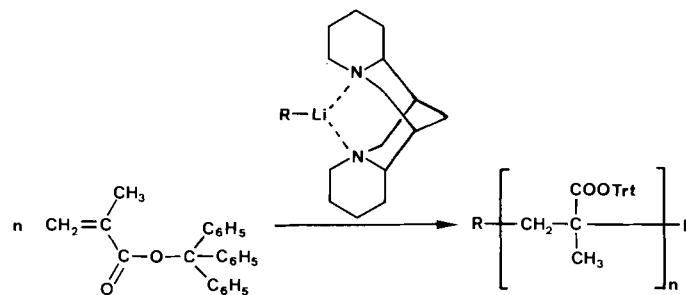


Abb. 19. Polymerisation von Tritylmethacrylat mit Alkylolithium/(-)-Spartein zu helicalen Polymeren.

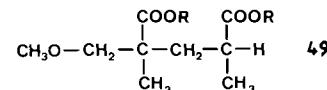


Tabelle 2. Helicale Polymere aus Methacrylsäureestern; Polymerisation von CH₂=C(CH₃)COOR in Toluol bei -78°C . Abkürzungen: DPEDA = *N,N'*-Diphenylethyldiamin; DDB = 2,3-Dimethoxy-1,4-bis(dimethylamino)butan; Li-(*R*)-PAN = Lithium-(*R*)-N-(1-phenylethyl)anilid; TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin.

R	Initiator	Ligand	$[\alpha]_D$ [a] [grad dm ⁻¹ g ⁻¹ cm ³]	Lit.
Trityl	BuLi	(-)-Spartein	+363	[124b]
Trityl	DPEDA-Li	(<i>R,R</i>)(-)-DDB	-335	[124a]
Trityl	Li-(<i>R</i>)-PAN	—	-70	[125]
Trityl	Li-(+)- 49	TMEDA	-120	[114]
Trityl	Li-(+)- 49	TMEDA	+120	[114]
(+)- 45	BuLi	in THF	+395 → -321	[116]
(+)- 45	DPEDA-Li	(<i>S,S</i>)(+)-DDB	+509 → -357	[116]

[a] Drehung des THF-löslichen Anteils in THF. Im Falle von R = **45** Anfangsdrehung bei -78°C , Enddrehung nach Abbruch mit Methanol und Stehen bei -20°C .

merkenswerte Eigenschaften. Bei der Polymerisation des optisch aktiven Monomers bildet sich auch ohne Zusatz eines chiralen Liganden zum achiralen Initiator bei -78°C ein Polymer mit starker positiver Drehung. Nach Abbruch mit Methanol und Stehenlassen bei -20°C geht dieses aber langsam in ein Polymer mit negativer optischer Drehung über (siehe Tabelle 2). Das Verhalten ändert sich nicht, wenn (+)-DDB als Ligand bei der Polymerisation zugesetzt wird. Offenbar entsteht zunächst das kinetisch kontrollierte Produkt, das dann durch Änderung der Konformation der Seitenketten in die thermodynamisch stabile Form übergeht^[116] (über die zahlreichen Isomeriemöglichkeiten in diesem Falle siehe Abschnitt 4.1).

Zum Mechanismus der Bildung helicaler Polytritylmethacrylate sind erst wenige Einzelheiten bekannt. Wesentlich ist, daß bei der Polymerisation unter achiralen Bedingungen beide Helices nebeneinander entstehen, die dann durch Chromatographie an optisch aktivem Polytritylmethacrylat getrennt werden können^[127]. Weitere Informationen erbrachte die Untersuchung der im Anfangsstadium der Polymerisation gebildeten Oligomere^[63, 64, 114]. Im Gegensatz zu Hochpolymeren bilden isotaktische Oligomere noch keine *meso*-Verbindungen, weshalb die Absolutkonfiguration nach den ersten Additionsschritten untersucht werden kann. Erstmalig ließen sich auf diese Weise optisch aktive Oligomere ($X_n = 1-4$) von Tritylmethacrylat und (nach Umesterung dieser Oligomere) vom Methylmethacrylat erhalten^[63]. Die optische Anreicherung beim

ersten Additionsschritt beträgt in Gegenwart von (-)-Spartein je nach Reaktionsbedingungen nur 20–40%^[114]. Die beiden so gebildeten Enantiomere reagieren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit weiter, wobei Oligomere mit über 90% Isotaktizität entstehen.

Die Stereochemie der Addition von Monomer an das Kettenende wird zum einen durch das letzte Stereozentrum der Kette, zum anderen durch den chiralen Liganden im Initiatorkomplex kontrolliert. Um das Ausmaß dieser Kontrolle zu studieren, wurden die vier möglichen „Dime-re“ ((+)- und (-)-*threo*, (+)- und (-)-*erythro*), z. B. (+)-**49**, in reiner Form synthetisiert und nach Protonabspaltung mit Lithiumdiisopropylamid als Starter verwendet^[114]. (-)- und (+)-**49** ergaben Polymere mit entgegengesetztem Drehsinn (Tabelle 2). Bei Zusatz von (-)-Spartein jedoch kontrollierte ausschließlich dieses den Drehsinn der entstehenden Polymere. Es gibt Anhaltspunkte dafür, daß die Helix vier Monomere je Windung enthält. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bei der Bildung der Oligomere von $X_n=5$ und $X_n=9$ jeweils sprunghaft zu^[63, 64]. Ab $X_n=9$ steuert die bereits gebildete Helix den weiteren Aufbau stereochemisch (analog dem Helix-Kontroll-Mechanismus^[128a]). Entsprechend baut eine einsinnige Helix am wachsenden Ende von einem racemischen Monomer nur einen Antipoden ein^[128b].

Abbildung 20 zeigt eine Computergraphik von helicalem Polytritylmethacrylat mit vier Monomereinheiten pro Windung in einer der möglichen Anordnungen. Die starke Häufung von Resten ist gut zu erkennen.

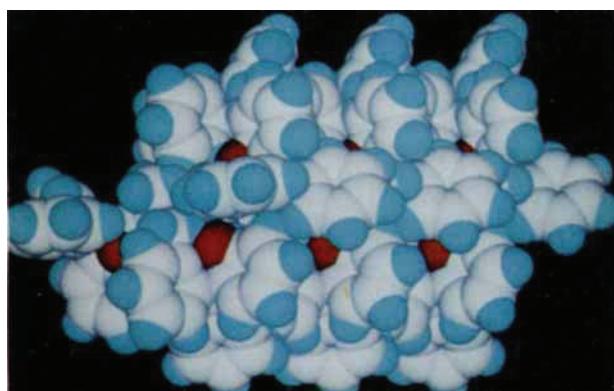
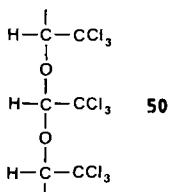


Abb. 20. Computergraphische Darstellung von helicalem Polytritylmethacrylat mit vier Monomereinheiten pro Windung und jeweils gleicher Anordnung der Tritylestergruppe (eine von acht Möglichkeiten).

4.2.3. *Helicale Polychlorale*

Obwohl Polychloral **50** kein C-C-Polymer ist, soll es kurz erwähnt werden, da die Symmetrieeigenschaften denen der Polyvinylverbindungen entsprechen. Durch optisch aktive anionische Initiatoren konnten *Vogl* et

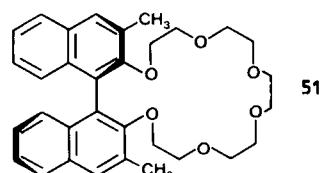


al.^[35, 36b, 129] Chloral zu unlöslichen Polymeren umsetzen. Filme dieser Polymere zeigten eine extrem hohe optische Drehung (bis $[\alpha]_D +3000^\circ$). Es wird angenommen, daß einsinnige Helices vorliegen. Wegen der Unlöslichkeit der Produkte sind genauere Untersuchungen stark erschwert.

4.3. Optische Aktivität aufgrund nicht fixierter, chiraler Konformationen in der Hauptkette

Anders als atropisomere Konformationen, die durch sterisch anspruchsvolle Reste stabilisiert sind, sollten normale einsinnige Helixkonformationen der Polymerketten nur im Festkörper stabil sein oder durch chirale Katalysatoren, Kopfgruppen oder Seitengruppen stabilisiert werden. Eindeutige Beispiele für den ersten Fall gibt es noch nicht, jedoch wurde Propylen in Gegenwart von (*S*)-Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirconiumdichlorid und Methylaluminoxan (MeAlO_n) in Toluol zu hoch isotaktischem Polypropylen umgesetzt^[110, 111]. Hier konnte durch Untersuchung des Anfangsstadiums der Polymerisation gezeigt werden, daß die Oligomere optisch aktiv und weitgehend isotaktisch sind^[130a, b].

Cram und Sogah^[112a] polymerisierten mehrere Ester der Methacrylsäure (Methyl, *tert*-Butyl, Benzyl) anionisch in Gegenwart von optisch aktiven Binaphthyl-Kronenethern (z.B. 51) zu Oligomeren ($X_n = 4.8-12$), die zunächst nach



der Polymerisation (in Gegenwart des Initiators^[112b]) eine erhebliche Drehung zeigten. Nach Entfernen des Katalysators ging die Drehung stark zurück, was auf ein Entspiralisieren der Kette zurückgeführt wurde^[112]. Man muß wohl annehmen, daß die Helicität lediglich durch den anhaften- den Katalysator hervorgerufen wird und die verbleibende Restdrehung der Oligomere ähnlich wie bei den optisch aktiven Oligomeren von Methylmethacrylat^[63] und Propylen^[130] auf konfigurativen Einflüssen beruht.

5. Ausblick

Die vorliegende Zusammenstellung hat gezeigt, daß entgegen bisherigen Annahmen auch Polymere aus 1-substituierten und unsymmetrisch 1,1-disubstituierten Olefinen – die technisch wichtigsten Polymere – optisch aktiv sein können. Dabei geht die optische Aktivität auf die konfigurative Anordnung der stereogenen Zentren in der Hauptkette zurück. Es zeigte sich, daß Chiralität der Hauptkettenanordnung keineswegs selten ist, sondern bezogen auf alle denkbaren Strukturen sehr häufig auftritt. Allerdings können vor allem die ataktischen Polymere wegen der Cryptochiralität auch bei Vorliegen einheitlicher Enantiomere nicht optisch aktiv auftreten. Bei den stereoregulären Polymeren sind jedoch viele Strukturen denkbar und einige inzwischen auch realisiert, die zum Teil starke optische Aktivität aufweisen. Neben den optisch aktiven Vinyl-

und Vinylidenpolymeren mit konfigurativer Hauptkettenchiralität sind als weitere neue Gruppe mit optischer Aktivität die helicalen, atropisomeren Polymere gefunden worden.

Die vorgestellten Untersuchungen haben zunächst sicher das rein wissenschaftliche Ziel, unsere Kenntnisse über die Stereochemie der Polymere ganz allgemein zu erweitern. Daneben interessiert jedoch auch die Frage, ob durch das Vorhandensein von optischer Aktivität in enantiomererenreinen oder -angereicherten Polymeren neue Eigenschaftsbilder hervorgerufen werden, die eine praktische Anwendung nahelegen. Trotz der kurzen Zeit, die diese Produkte bisher erst bekannt sind, zeichnen sich bereits einige Anwendungen ab.

Die optisch aktiven Polytritylmethacrylate^[131–135], das Polychloral^[136] und die durch Matrizen geprägten, vernetzten Polymethacrylate^[137–139] wurden mit Erfolg als Adsorbentien bei der chromatographischen Racemattrennung eingesetzt; Trennsäulen mit auf Kieselgel aufgezogenem Polytritylmethacrylat^[132] sind bereits kommerziell erhältlich. Weitere Einsatzgebiete als chirale Auxiliare in der asymmetrischen Synthese, als chirale Katalysatoren oder Enzymmodelle sowie als Bestandteile künstlicher Membranen und Vesikeln zeichnen sich ab. Die Kombination von Seitenkettenchiralität mit Hauptkettenchiralität kann hier die Selektivität erheblich verstärken^[140].

Die physikalischen Eigenschaften von reinen optischen Antipoden der Polymere können sich erheblich von denen der Racemate unterscheiden, wie dies an Poly(α-methylbenzylmethacrylaten) gezeigt wurde^[141]. Von besonderem Interesse für Anwendungen sind das mögliche piezoelektrische, das ferroelektrische und das nicht-lineare optische Verhalten solcher Polymere. Besonders das nicht-lineare optische Verhalten von optisch aktiven Polymeren wird zur Zeit an vielen Stellen intensiv untersucht. Ganz allgemein führen bei Substanzen mit nicht-linearen optischen Eigenschaften Wechselwirkungen elektromagnetischer Felder zu neuen Feldern mit veränderter Phase, Frequenz, Amplitude oder anderen Ausbreitungscharakteristika. Materialien dieser Art werden in stark zunehmendem Maße beim Aufbau von optischen Schaltern und von Bauelementen zur Signalverarbeitung, zur Positionierung und Steuerung von Lasern, zur Frequenzverdopplung von Lasern etc. verwendet^[142].

Polymeren als Grundmaterialien anstelle anorganischer oder organischer Kristalle bieten eine Reihe von Vorteilen. Sie sind mechanisch stabil, lassen sich einfach herstellen und verarbeiten und können leicht mit Gruppen modifiziert werden, die ihnen hohe nicht-lineare Koeffizienten verleihen^[142–144]. Problematischer ist es, sie in der für den Effekt erforderlichen nicht-zentrosymmetrischen Phasenstruktur geordnet zu erhalten. Hierzu kann man starre, stäbchenförmige Moleküle in dünnen Schichten orientieren^[145]. Dafür bieten sich unter anderem stabile, helicale Polymere an. Die nicht-zentrosymmetrische Anordnung kann auch in flüssigkristallinen Phasen mit chiral-smektischer C-Phase erreicht werden^[146]. Da hierfür die Substanz chiral sein muß, eröffnen sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für Polymere, wie sie in dieser Übersicht beschrieben wurden.

Mein besonderer Dank gilt den an den eigenen Arbeiten beteiligten Mitarbeitern, die durch ihren Einsatz und ihren

Ideenreichtum entscheidenden Anteil an diesen Ergebnissen hatten. Finanzielle Unterstützung erhielten wir durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und den Fonds der Chemischen Industrie. Eingehende Diskussionen mit den Fachkollegen K. Mislow, Princeton, M. M. Green, New York, M. Farina, Mailand, Y. Okamoto, Osaka, W. Drenth, Utrecht, R. J. M. Nolte, Nijmegen, und R. Bareiss, Mainz, haben sehr bei der Abfassung dieser Zusammenfassung geholfen. Die Computergraphiken, Abb. 14 und 19, entstanden mit Hilfe von Dr. Hövel, Bayer AG, Leverkusen, die Abbildungen 10, 11 und 18 mit Hilfe von Dipl.-Chem. T. Stach, Düsseldorf, denen ich herzlich danke.

Eingegangen am 16. Dezember 1987 [A 705]

- [1] G. Wulff, P. K. Dhal, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 2847.
- [2] K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3319.
- [3] G. E. McCasland: *A General System for the Naming of Stereoisomers*, Chemical Abstract Service, Columbus, OH 1953, S. 2.
- [4] D. J. Brand, J. Fisher, *J. Chem. Educ.* 64 (1987) 1035.
- [5] K. Ziegler, *Angew. Chem.* 76 (1964) 545; G. Natta, *ibid.* 76 (1964) 553.
- [6] A. D. Ketley (Hrsg.): *The Stereochemistry of Macromolecules*, Vol. I–3, Dekker, New York 1967–1968.
- [7] F. A. Bovey: *Polymer Conformation and Configuration*, Academic Press, New York 1969.
- [8] R. W. Lenz, F. Ciardelli (Hrsg.): *Preparation and Properties of Stereoregular Polymers*, Reidel, Dordrecht 1980.
- [9] F. A. Bovey: *Chain Structure and Conformation of Macromolecules*, Academic Press, New York 1982.
- [10] M. Farina, *Top. Stereochem.* 17 (1987) 1.
- [11] IUPAC Macromolecular Division, Commission on Macromolecular Nomenclature: *Stereochemical Definitions and Notations Relating to Polymers*, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 733.
- [12] N. Beredjick, C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1933.
- [13] G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, *Makromol. Chem.* 43 (1961) 68.
- [14] G. Natta, M. Farina, M. Donati, M. Peraldo, *Chim. Ind. (Milan)* 42 (1960) 1363.
- [15] C. L. Arcus, *Prog. Stereochem.* 3 (1962) 264.
- [16] M. Farina, M. Peraldo, G. Natta, *Angew. Chem.* 77 (1965) 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 107.
- [17] R. C. Schulz, E. Kaiser, *Adv. Polym. Sci.* 4 (1965) 236.
- [18] P. Pino, *Adv. Polym. Sci.* 4 (1965) 393.
- [19] M. Goodman, A. Abe, Y.-L. Fan, *Makromol. Revs.* 1 (1967) 1.
- [20] P. Pino, G. P. Lorenzi in [8], Kap. 1.
- [21] E. Selegny (Hrsg.): *Optically Active Polymers*, Reidel, Dordrecht 1979.
- [22] Y. Minoura in [21], S. 159.
- [23] H. Sumida, *Kobunshi Kako* 34 (1985) 486; *Chem. Abstr.* 104 (1986) 110207.
- [24] H. Suda, *Kobunshi* 35 (1986) 688; *Chem. Abstr.* 105 (1986) 134354.
- [25] G. Wulff, K. Zabrocki, J. Hohn, *Angew. Chem.* 90 (1978) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 535.
- [26] G. Wulff, J. Hohn, *Macromolecules* 15 (1982) 1255.
- [27] G. Wulff, R. Kemmerer, J. Vietmeier, H. G. Poll, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 681.
- [28] G. Wulff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 956.
- [29] G. Wulff, R. Kemmerer, B. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7449.
- [30] a) M. Fontanille, A. Guyot (Hrsg.): *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization*, Reidel, Dordrecht 1987; b) G. Wulff in [30a], S. 399.
- [31] R. J. M. Nolte, A. J. M. van Beijnen, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5932.
- [32] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 30.
- [33] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4763.
- [34] Y. Okamoto, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki in J. E. McGrath (Hrsg.): *Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanism and Synthesis*, ACS-Symp. Ser. 166 (1981) 353.
- [35] L. S. Corley, O. Vogl, *Polym. Bull. (Berlin)* 3 (1980) 211.
- [36] a) R. J. M. Nolte, W. Drenth in [30a], S. 451; b) O. Vogl, G. D. Jaycox, *Polymer* 28 (1987) 2179.
- [37] F. Ciardelli, C. Carlini, R. Solaro, A. Altomare, O. Pieroni, J. L. Houben, A. Fissi, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 329.
- [38] F. Ciardelli, P. Salvadori, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 931.

- [39] A. Leborgne, N. Spassky, J. Kops in E. J. Goethals (Hrsg.): *Cationic Polymerization and Related Processes*, Academic Press, London 1984, S. 227.
- [40] C. G. Overberger, C. X. Lu, C. C. Chen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 24 (1986) 75.
- [41] K. Mislow, P. Bickart, *Isr. J. Chem.* 15 (1977) 1.
- [42] M. C. Tobin, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 891.
- [43] S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 549.
- [44] B. K. Vainshtein, *Kristallografiya* 4 (1959) 842.
- [45] S. Krimm, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* 2 (1960) 51.
- [46] G. Natta, M. Farina: *Struktur und Verhalten von Molekülen im Raum*, Verlag Chemie, Weinheim 1976, S. 221.
- [47] H. Tadokoro: *Structure of Crystalline Polymers*, Wiley, New York 1979, S. 23.
- [48] J. B. Bozovic, M. Vujivic, F. Herbut, M. Damnjanovic in J.-M. Andre, J. L. Brédas, J. Delhalles, J. Ladek, G. Leroy, C. Moser (Hrsg.): *Recent Advances in the Quantum Theory of Polymers*, Springer, Berlin 1980, S. 80.
- [49] A. V. Shubnikov, V. A. Koptsik: *Symmetry in Science and Art*, Plenum Press, New York 1974, S. 79.
- [50] I. Hargittai, M. Hargittai: *Symmetry Through the Eyes of a Chemist*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 327.
- [51] M. Born, T. von Kármán, *Phys. Z.* 13 (1912) 297.
- [52] Tatsächlich lassen sich Hochpolymere auch als Makrocyclen erhalten, die gute Modelle für die Untersuchung bestimmter Eigenschaften sind; siehe z.B. G. B. McKenna, G. Hadzioannou, P. Lutz, G. Hild, C. Strazielle, C. Straupe, P. Rempp, A. J. Kovacs, *Macromolecules* 20 (1987) 498; R. Roovers in R. M. Ottenbreiter, L. A. Utracki, S. Inoue (Hrsg.): *Current Topics in Polymer Science, Vol. 1*, Hanser, München 1987, S. 45; S. J. Clarson, K. Dodgson, J. A. Semlyen, *Polymer* 26 (1986) 930; D. Geiser, H. Höcker, *Macromolecules* 13 (1980) 653; H. Horbach, H. Vernaleken, K. Weirauch, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 111; J. A. Semlyen (Hrsg.): *Cyclic Polymers*, Elsevier, New York 1986.
- [53] G. Wulff, J. Petzold, unveröffentlicht.
- [54] C. L. Arcus, *J. Chem. Soc.* 1957, 1189.
- [55] Hier könnte zur Bezeichnung von Chiralität in Teilstrukturen auch der neue Begriff „Chirogen“ angewendet werden, der ein Stereozentrum bezeichnet, das mit seinem Spiegelbild nicht identisch ist [56].
- [56] J. H. Brewster, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4751; P. G. Mezey, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3976.
- [57] G. Wulff, P. K. Dhal, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- [58] G. J. Schmitt, C. Schuerch, *J. Polym. Sci.* 45 (1960) 313.
- [59] G. Natta, M. Farina, *Tetrahedron Lett.* 1963, 703.
- [60] M. M. Green, B. A. Garetz, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2831.
- [61] H. L. Frisch, C. Schuerch, M. Szwarc, *J. Polym. Sci.* 11 (1953) 559.
- [62] F. Ciardelli, E. Chiellini, C. Carlini in [21], S. 83.
- [63] G. Wulff, R. Szczepan, A. Steigel, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1991.
- [64] Y. Okamoto, E. Yashima, T. Nakano, K. Hatada, *Chem. Lett.* 1987, 759.
- [65] C. S. Marvel, C. G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 475.
- [66] N. Berendick, C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2646.
- [67] C. L. Arcus, D. W. West, *J. Chem. Soc.* 1959, 2699.
- [68] G. Wulff, P. K. Dhal, *Macromolecules* 21 (1988) 571.
- [69] G. Wulff, P. K. Dhal, unveröffentlicht.
- [70] G. Wulff, R. Kemmerer, B. Vogt, P. K. Dhal, A. Steigel, unveröffentlicht.
- [71] G. Wulff, R. Kemmerer, B. Vogt, *Freiburger Makromolekulare Kolloquium*, März 1986, Referateheft S. 31.
- [72] S. Kataoka, T. Ando, *Kobunshi Ronbunshu* 37 (1980) 185; *Chem. Abstr.* 92 (1980) 198833.
- [73] S. Kataoka, T. Ando, *Polym. Commun.* 25 (1984) 24.
- [74] K. Nozaki, Y. Matsubara, M. Yoshihara, T. Maeshima, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 5 (1984) 723.
- [75] N. Kunieda, S. Yamane, H. Taguchi, M. Kinoshita, *Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ.* 24 (1983) 195; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 46289.
- [76] J. Asakura, M. Yoshihara, T. Maeshima, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 103.
- [77] K. Nozaki, J. Asakura, M. Yoshihara, T. Maeshima, *J. Macromol. Sci. Chem.* A21 (1984) 1405.
- [78] F. Toda, K. Mori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1059.
- [79] Y. Sugaya, K. Nomiya, M. Miwai, *Seikei Daigaku Kogakubu Kogaku Hokoku* 32 (1981) 2187; *Chem. Abstr.* 96 (1982) 52735.
- [80] G. Wulff, A. Sarhan, *Angew. Chem.* 84 (1972) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 341.
- [81] G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4329.
- [82] G. Wulff, W. Vesper, R. Grobe-Einsler, A. Sarhan, *Makromol. Chem.* 178 (1977) 2799.
- [83] G. Wulff, J. Vietmeier, H.-G. Poll, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 731.
- [84] a) G. Wulff, G. Kirstein, C. Beyer, unveröffentlicht; b) P. Pino, J. Barthus, O. Vogl, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 29 (1988) 254.
- [85] G. Wulff, A. Sarhan in B. S. Green, Y. Ashani, D. Chipman (Hrsg.): *Chemical Approaches to Understanding Enzyme Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 106.
- [86] G. Wulff, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2093.
- [87] G. Wulff in A. J. Laskin, G. T. Tsao, L. B. Wingard (Hrsg.): *Enzyme Engineering 7, Ann. N Y Acad. Sci.* 434 (1984) 327.
- [88] G. Wulff in W. T. Ford (Hrsg.): *Polymeric Reagents and Catalysts, ACS Symp. Ser.* 308 (1986) 186.
- [89] T. Doiuchi, Y. Minoura, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 1081.
- [90] N. Kunieda, S. Yamane, H. Taguchi, M. Kinoshita, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 57.
- [91] M. Yoshihara, J. Asakura, H. Takahashi, T. Maeshima, *J. Macromol. Sci. Chem.* A20 (1983) 123.
- [92] T. Oishi, N. Okamoto, M. Fujimoto, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 24 (1986) 1185.
- [93] E. Kobayashi, S. Matsumura, J. Furukawa, *Polym. Bull.* 3 (1980) 285.
- [94] H. Yamaguchi, T. Doiuchi, K. Kawamoto, *Macromolecules* 18 (1985) 2120.
- [95] M. Miyata, Y. Kitahara, K. Takemoto, *Makromol. Chem.* 184 (1983) 1771.
- [96] G. Natta, L. Porri, S. Valenti, *Makromol. Chem.* 67 (1963) 225.
- [97] M. Farina, G. Audisio, G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5071.
- [98] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2 (1981) 51.
- [99] M. Miyata, Y. Kitahara, K. Takemoto, *Polym. J. (Tokyo)* 13 (1981) 111.
- [100] Yu. B. Monakov, N. G. Marina, O. I. Kozlova, F. Ya. Kanzafarov, G. A. Tolstikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 292 (1987) 405.
- [101] L. Porri, R. Rossi, G. Ingrosso, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1083.
- [102] L. Addadi, M. Cohen, M. Lahav, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 471.
- [103] L. Addadi, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2152.
- [104] P. J. Flory: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, New York 1969.
- [105] H. Morawetz: *Macromolecules in Solution*, Wiley, New York, 2. Aufl. 1975.
- [106] H. V. Volkenstein: *Configurational Statistics of Polymeric Chains*, Wiley, New York 1963.
- [107] K. P. Meurer, F. Vögle, *Top. Curr. Chem.* 127 (1985) 10.
- [108] J. H. Brewster, *Top. Curr. Chem.* 47 (1974) 29.
- [109] P. Corradini, G. Guera, B. Pirozzi in [8], S. 317, 387.
- [110] W. Kaminski, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 149.
- [111] W. Kaminski, K. Küller, S. Niedoba, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 3 (1986) 377.
- [112] a) D. J. Cram, D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8301; b) D. Y. Sogah, Wilmington, DE, persönliche Mitteilung.
- [113] a) F. Ciardelli, M. Aglietto, G. Roggeri in [30a], S. 409; b) M. M. Green, C. Andreola, B. Muñoz, M. P. Reidy, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4063.
- [114] G. Wulff, B. Vogt, J. Petzoldt, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 58 (1988) 859.
- [115] a) K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro, R. J. Boettcher, *Top. Curr. Chem.* 47 (1974) 1; b) W. Clegg, J. C. Lockhart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, 1621.
- [116] Y. Okamoto, E. Yashima, K. Hatada, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 25 (1987) 297.
- [117] F. Millich, *Macromol. Revs.* 15 (1980) 207.
- [118] F. Millich in [8], S. 195.
- [119] R. B. King, *Polym. News* 12 (1987) 166.
- [120] a) F. Millich, R. G. Sinclair, *J. Polym. Sci. Part C22* (1968) 33; b) über mögliche syn-anti-Isomerisierungen siehe M. M. Green, R. A. Gross, F. C. Schilling, K. Zero, C. Crosby, *Macromolecules* 21 (1988) 1839.
- [121] P. C. J. Kramer, R. J. M. Nolte, W. Drent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1789.
- [122] T. Harada, M. C. Cleij, R. J. M. Nolte, A. M. F. Hezemans, W. Drent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 726.
- [123] Ähnlich verhalten sich auch N,N-disubstituierte Acrylamide: Y. Okamoto, M. Adachi, H. Shohi, H. Yuki, *Polym. J. (Tokyo)* 13 (1981) 175.
- [124] a) Y. Okamoto, H. Shohi, H. Yuki, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 21 (1983) 601; b) Y. Okamoto, K. Suzuki, H. Yuki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 18 (1980) 3043.
- [125] Y. Okamoto, M. Ishikura, K. Hatada, H. Yuki, *Polym. J. (Tokyo)* 15 (1983) 851.
- [126] Über hydrolysestabilere Derivate von Polytritylmethacrylat siehe Y. Okamoto, E. Yashima, M. Ishikura, K. Hatada, *Polym. J. (Tokyo)* 19 (1987) 1183.
- [127] Y. Okamoto, I. Okamoto, H. Yuki, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 19 (1981) 451.

- [128] a) P. Doty, R. D. Lundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2338; b) E. Yashima, Y. Okamoto, K. Hatada, *Macromolecules* **21** (1988) 854.
- [129] a) O. Vogl, L. S. Corley, W. J. Harris, G. D. Jaycox, J. Zhang, *Makromol. Chem. Suppl.* **13** (1985) 1; b) O. Vogl, G. D. Jaycox, *CHEMTECH* **16** (1986) 698; c) J. Zhang, G. D. Jaycox, O. Vogl, *Polym. J.* **19** (1987) 603.
- [130] a) P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6189; b) W. Kaminski, Hamburg, persönliche Mitteilung.
- [131] H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6356.
- [132] Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6971.
- [133] Y. Okamoto, E. Yashima, K. Hatada, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 557.
- [134] Y. Okamoto, S. Honda, K. Hatada, H. Yuki, *J. Chromatogr.* **350** (1985) 127.
- [135] a) L. Crane, M. Zief (Hrsg.): *Chromatographic Chiral Separations*, Dekker, New York 1988; b) Y. Okamoto, K. Hatada in [135a], S. XXX.
- [136] K. Hatada, S. Shimizu, H. Yuki, W. Harris, O. Vogl, *Polym. Bull.* **4** (1981) 179.
- [137] G. Wulff, H.-G. Poll, M. Minárik, *J. Liquid Chromatogr.* **9** (1986) 385.
- [138] a) G. Wulff, M. Minárik, *HRC CC, J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **9** (1986) 607; b) G. Wulff, M. Minárik in [135a], S. 15.
- [139] a) M. Glad, O. Norrlöw, B. Sellergren, N. Siegbahn, K. Mosbach, *J. Chromatogr.* **347** (1985) 11; b) B. Sellergren, M. Lepisto, K. Mosbach, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5853.
- [140] a) H. G. J. Visser, R. J. M. Nolte, W. Drent, *Marcomolecules* **18** (1985) 1818; b) Y. Fujii, K. Matsutani, K. Kikuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 415.
- [141] K. Hatada, S. Shimizu, Y. Terawaki, K. Ohta, K. Yuki, *Polym. J.* **13** (1981) 811.
- [142] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **96** (1984) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 690.
- [143] D. S. Chemla, J. Zyss (Hrsg.): *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1 u. 2, Academic Press, New York 1987.
- [144] G. Khanarian, A. Artigliere, R. Keoszian, E. W. Choe, R. De Martino, D. Stuetz, C. C. Teng, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. (Mol. Polym. Optoelectron. Mater. Fundam. Appl.)* **682** (1987) 153.
- [145] Siehe z. B. T. Arndt, C. Bubeck, G. Duda, T. Sauer, G. Wegner, *Freiburger Makromolekulare Kolloquium*, März 1988, Referateheft S. 40.
- [146] N. A. Plate, R. V. Talrose, Ja. S. Freidzon, V. P. Shibaev, *Polym. J.* **19** (1987) 135.