

Abb. 2. Koaleszenz (der dritten Art) der Peaks der Enantiomere C und D von **1b** (racemisch) bei der Komplexierungs-Gaschromatographie an **2b** (0.1 M in OV-101) bei 80°C und anschließende Zunahme der Enantiomerdiskriminierung mit steigender Temperatur. Säule: 34.2 m x 0.25 mm Glaskapillare; Trägergas: 1.0 bar N₂. C₁₁ = *n*-Undecan, C₁₂ = *n*-Dodecan.

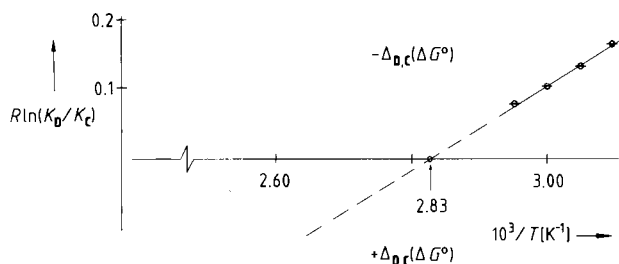


Abb. 3. Extrapolation zur Bestimmung der isoenantioselektiven Temperatur T_{iso} für die Trennung von **1b** an **2b**. $R\ln(K_D/K_C)$ (T [°C]): 0.165 (50), 0.136 (55), 0.104 (60), 0.080⁵ (65).

den. In der Komplexierungs-Gaschromatographie können sowohl Abweichungen^[2] von Regeln, die die Absolutkonfigurationen strukturell eng verwandter Selektanden mit deren Elutionsfolge an chiralen Selektoren korrelieren^[10], als auch unbefriedigende Enantiomerentrennungen für bestimmte Selektanden^[11] auf der Temperaturabhängigkeit der Enantioselektivität, insbesondere bei Temperaturen nahe T_{iso} , beruhen. Interessant ist die Erkenntnis, daß oberhalb T_{iso} die bevorzugte Erkennung eines Enantiomers nicht durch eine stärkere Bindung ($-\Delta H^0$) an eine nicht-racemische Matrix verursacht wird, sondern auf die größere „Unordnung“ (ΔS^0) in der resultierenden chemischen Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Eingegangen am 23. August 1988 [Z 2938]

CAS-Registry-Nummern:

1aA: 70427-58-6 / **1aB**: 69744-44-1 / **1bC**: 69744-43-0 / **1bD**: 70427-57-5 / **2b**: 114466-02-3.

- [1] a) B. Koppenhoefer, *Dissertation*, Universität Tübingen 1980; b) B. Koppenhoefer, E. Bayer, *Chromatographia* 19 (1984) 123; c) V. Schurig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 747.
- [2] V. Schurig, W. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7573.
- [3] Prinzipiell kann eine temperaturabhängige Umkehr der Enantioselektivität auch durch strukturelle oder konfigurative Veränderungen der nichtracemischen Stationärphase beim Erhitzen oder durch Änderungen der individuellen Beiträge konkurrierender Mechanismen der Chiralitätserkennung zustandekommen.
- [4] K. Watabe, R. Charles, E. Gil-Av: 23rd Int. Symp. Adv. Chromatogr. 1986 (Chiba, Japan), Abstracts S. 83; vgl. *Angew. Chem.* 101 (1989) 195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 2.
- [5] V. Schurig, A. Ossig, R. Link, *HRC CC J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 11 (1988) 89.
- [6] a) V. Schurig in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, New York 1983, S. 59; b) *J. Chromatogr.* 441 (1988) 135.
- [7] V. Schurig, R. Link in D. Stevenson, I. D. Wilson (Hrsg.): *Chiral Separations*, Plenum, London, im Druck.
- [8] Das enantioselektive Selektand-Selektor-System **1b/2b** zeigt einige ungewöhnliche Merkmale, die sich bisher dem vollen Verständnis entziehen. Obwohl die temperaturabhängige Umkehr der Elutionsfolge von **1b** an **2b** reproduzierbar ist, verdoppelte sich $-\Delta_{D,C}(\Delta G^0)$ [Gl. (a)] z. B. bei 60°C mit zunehmender Dauer der Säulenbenutzung, während K_{mittel} im wesentlichen unverändert blieb. Dabei wurde auch eine übermäßige Peakverbreiterung, die ihr Maximum bei T_{iso} erreicht, sowohl für die racemische Mischung als auch für die einzelnen Enantiomere beobachtet.
- [9] Kürzlich wurde in einer sorgfältigen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Trennung von **1a** und **1b** an **2a** (1R) in SE-54-Polysiloxan in 5-K-Intervallen zwischen 80°C und 120°C ein T_{iso} von wenigstens 200°C für diese *Z/E*-Isomere extrapoliert [7].
- [10] V. Schurig, B. Koppenhoefer, W. Bürkle, *Angew. Chem.* 90 (1978) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 937.
- [11] So wird Isopropylloxiran bei 60°C (T_{iso}) an **2a** nicht getrennt [2]. Außerdem zeigt es ebenfalls eine temperaturabhängige Umkehr der Elutionsfolge: V. Schurig, D. Wistuba, unveröffentlicht.

Kann Polystyrol optisch aktiv sein?*

Von Günter Wulff* und Pradeep K. Dhal

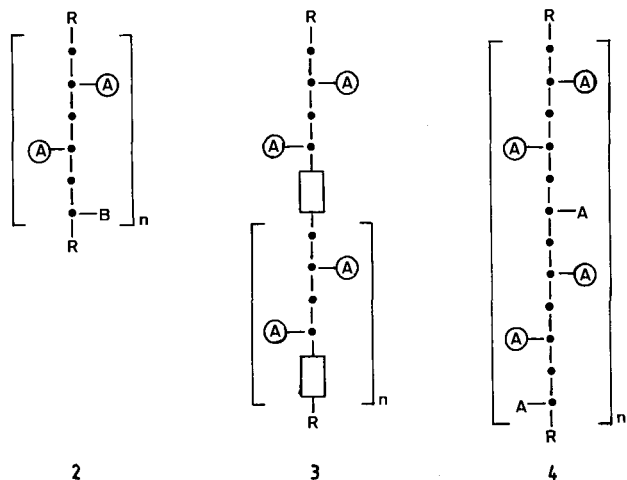
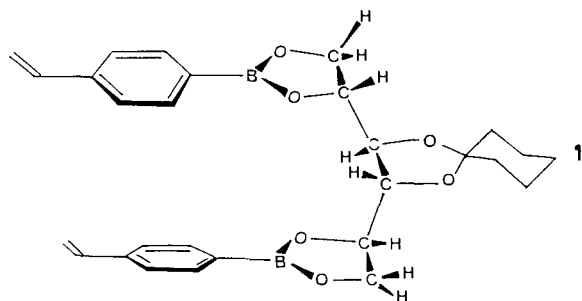
Professor Kurt Heyns zum 80. Geburtstag gewidmet

Schon lange ist diskutiert worden, ob Polymere aus Vinylverbindungen aufgrund einer chiralen Konfiguration der Hauptkette (Hauptkettenchiralität) optisch aktiv sein können. Das Ergebnis war, daß die üblichen und bekannten Strukturen sowohl von Homo- als auch von Copolymeren diese Eigenschaft nicht aufweisen können^[2]. Genauere Symmetriebetrachtungen haben dann aber gezeigt, daß besonders bei Copolymeren zahlreiche Strukturen möglich sind, die optische Aktivität erwarten lassen^[1,3]. Durch Copolymerisation des Mannit-Derivats **1** mit verschiedenen Comonomeren und anschließende Abspaltung der Mannit-Matrize sind optisch aktive Copolymere (z. B. Poly(4-vinylphenylboronsäure-co-styrol)) erhalten worden, in denen sich asymmetrische Triaden befinden, die durch **2** repräsentiert werden können^[4-6]. (Der eingekreiste Substituent A befindet sich an einem Zentrum mit definierter absoluter Konfiguration.)

In diesem Beispiel ist die Diade, die die Substituenten A trägt (durch das Mannit-Derivat **1** eingeführte 4-Vinylphenylboronsäure-Reste), für die Chiralität entscheidend (diese Diade hat (*S,S*)-Konfiguration)^[6]. Das C-Atom, das

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dr. P. K. Dhal
Institut für Organische Chemie und
Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] 9. Mitteilung über die Chiralität von Polyvinylverbindungen. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 8. Mitteilung: [1].



den Substituenten B trägt, bildet in dieser Triade kein stereogenes Zentrum, sondern dient lediglich zur Trennung der Diaden voneinander. Entsprechend kann die trennende Einheit auch aus mehr oder weniger langen stereoregulären oder ataktischen Comonomerabschnitten bestehen (siehe 3)^[1,6]. Es trat jetzt die Frage auf, ob als trennende Einheit auch ataktische Homopolymerabschnitte dienen können; wenn ja, käme man erstmalig zur gezielten Synthese optisch aktiver Homopolymere mit Hauptkettenchiralität.

Zur Klärung dieser Frage haben wir systematisch am Modell alle möglichen Teilstrukturen untersucht und geprüft, wie weit durch die ataktischen Zwischenglieder eine

asymmetrische Anordnung an den ursprünglich in der Absolutkonfiguration festgelegten Zentren der Diade erhalten bleibt. Als wesentliche Vereinfachungen wurden eingeführt:

- Als Zwischenglieder gemäß 3 sollen jeweils eine, zwei oder drei Monomereinheiten mit statistischer Verteilung aller möglichen Konfigurationen dienen.
- Zur Ermittlung der Asymmetrie an den Zentren in den taktischen Diaden werden lediglich zwei Stereozentren auf jeder Seite berücksichtigt, und es wird angenommen, daß diese vier benachbarten Stereozentren den wesentlichen Einfluß auf den Drehwertbeitrag der Partialstrukturen ausüben. Der übrige Teil beider Ketten wird als identisch betrachtet (siehe Abb. 1).
- Es wird angenommen, daß identische Teilstrukturen innerhalb der Ketten gleichsinnige Drehwertbeiträge für das Gesamt-molekül ergeben.

Die Einführung dieser Vereinfachungen ist nicht ganz unproblematisch, kann aber nach unserer Ansicht zur Abschätzung möglicher Effekte dienen.

Diese Art der Betrachtung für eine unterschiedliche Anzahl von Monomerresten in der trennenden Einheit ergab, daß mindestens 25% aller Zentren der Diade stereogen und chirotop (asymmetrisch) sind und zur optischen Drehung beitragen können. Als Beispiel sind in Abbildung 1 alle möglichen Teilstrukturen bei zwei Monomeren in der trennenden Einheit gezeigt. Für das mittlere Kohlenstoffatom (im Kästchen, eines der beiden Zentren der Diade) ergibt sich, daß es in den Formeln c und e chirotop, aber nicht stereogen und in den Formeln d und f stereogen, aber achirotop (pseudoasymmetrisch) ist. In den Anordnungen a, b, g und h ist das mittlere Zentrum sowohl stereogen als auch chirotop (asymmetrisch). Allerdings verhalten sich die Anordnungen in den Formeln b und h spiegelbildlich zueinander, so daß im wesentlichen nur die stereogenen Zentren in den diastereomeren Anordnungen a und g (also 25% aller Zentren) einen nennenswerten Drehwertbeitrag (gleichsinnig oder ungleichsinnig) erwarten lassen. Das gleiche Ergebnis erhält man bei drei oder mehr ataktischen Monomerresten in der trennenden Einheit; bei einem Monomerrest dagegen sollte die Hälfte aller Zentren der Diade chirotop und stereogen (asymmetrisch) sein. Dabei entspricht die Konfiguration dieses Anteils dem bereits früher diskutierten Homopolymer aus chiralen Hexaden 4^[1,2c,3].

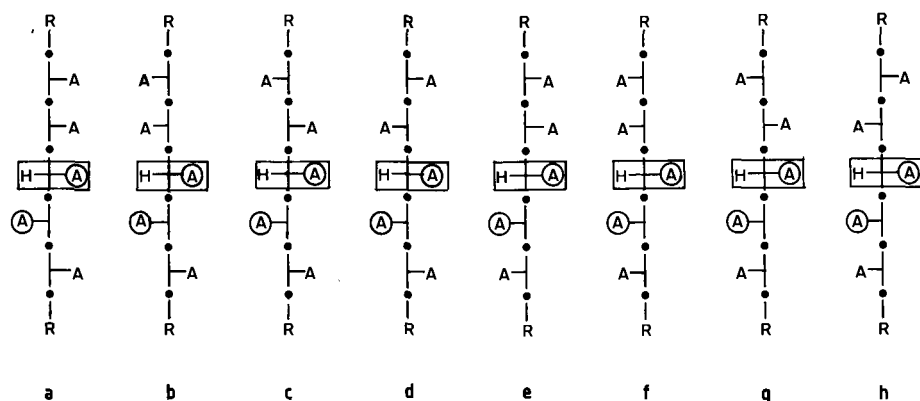


Abb. 1. Kettenausschnitte mit einer taktischen Diade definierter Absolutkonfiguration (gekennzeichnet durch zwei eingekreiste Substituenten A) mit statistischer Verteilung aller möglichen Konfigurationen im ataktischen Anteil. Das jeweils betrachtete Zentrum befindet sich im Kästchen. Es sind auf jeder Seite zwei Nachbarn berücksichtigt; die trennende ataktische Einheit besteht aus zwei oder mehr Monomerresten.

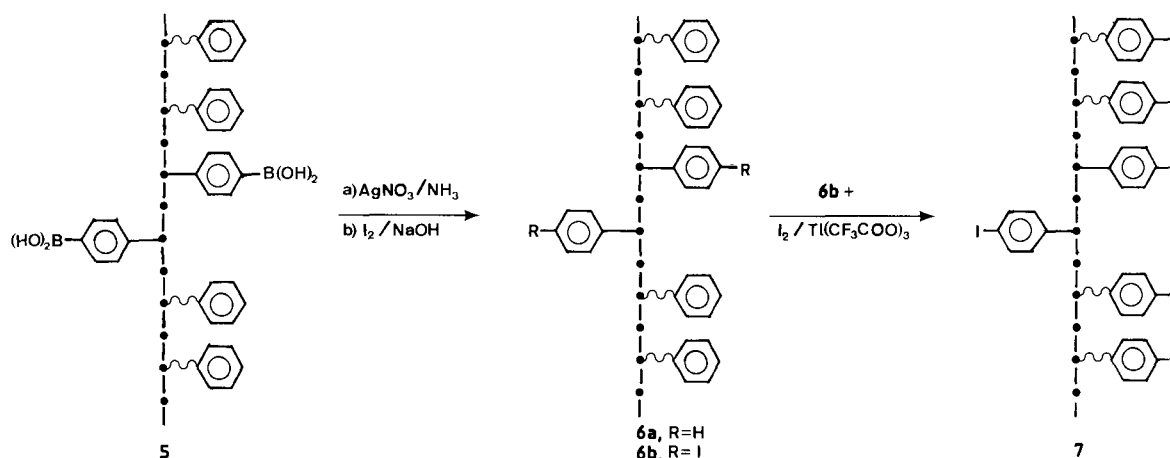


Abb. 2. Herstellung von optisch aktiven Homopolymeren.

Es ergibt sich also, daß man durchaus optische Aktivität, wenn auch relativ geringe, in Strukturen vom Typ **3** mit trennenden Teilen aus ataktischen Homopolymereinheiten erwarten kann. Zur gezielten Synthese derartiger Strukturen wurde das Monomer **1** mit Styrol in verschiedenen Molverhältnissen (siehe Tabelle 1) copolymerisiert, wobei man nach Abspaltung der Matrice (3,4-*O*-Cyclohexyliden-D-mannit) optisch aktive Copolymere **5** mit Drehwerten $[\alpha]_{365}^{30}$ von -28 bis -36° erhielt (Abb. 2). Durch quantitative Deboronierung mit $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ in Aceton^[6] entstanden Homopolymere **6a**, in denen sich Distyryl-Diaden einheitlicher Konfiguration in einem ansonsten ataktischen Polystyrol befanden. Tabelle 1 zeigt, daß bei bestimmter Zusammensetzung eine deutliche optische Drehung auftritt. Die beobachtete Drehung geht nicht auf restliche 4-(Dihydroxyboryl)styryl-Diaden zurück, da die Borsäure quantitativ entfernt werden konnte. Außerdem zeigt der Circular dichroismus der Polymere **6a** ($\lambda = 217 \text{ nm}$, $[\Psi] = -245^\circ$) nicht das typische Bild der 4-(Dihydroxyboryl)styryl-Diaden^[7] ($\lambda = 234 \text{ nm}$, $[\Psi] = -2656^\circ$) wie in **5**, sondern das der Distyryl-Diaden, wie man es z. B. in deboronierten Copolymeren aus **1** und Methacrylonitril findet ($\lambda = 217 \text{ nm}$, $[\Psi] = -2395^\circ$).

Die gegenüber dem Copolymer **5** auf ein Zehntel verringerte optische Aktivität von **6a** läßt sich wie folgt erklären:

- Nur etwa 25% der (*S,S*)-Diaden von **5** tragen in **6a** zur optischen Aktivität bei.
- Die diastereomeren Anordnungen **a** und **g** könnten entgegengesetzten Drehsinn aufweisen.
- Die molaren Drehwertbeiträge von Kettenabschnitten mit Comonomereinheiten sollten deutlich höher als solche von Homopolymeren (**a** und **g**) sein.

Auf ähnliche Weise kann ein optisch aktives Poly(4-iodostyrol) **7** hergestellt werden. In **5** wurde die Borsäure zunächst durch Iod ersetzt^[8], wobei man ein optisch aktives Poly(styrol-co-4-iodostyrol) **6b** erhielt. Dieses wurde anschließend durch Thallium(III)-trifluoracetat-katalysierte Iodierung^[9] in **7** überführt. Auch hier zeigen die Homopolymere bestimmter Zusammensetzung deutliche optische Aktivität.

Es ist damit zum ersten Male gelungen, optisch aktive Homopolymere definierter Struktur aus 1-substituierten Olefinen herzustellen. Dabei beruht die optische Aktivität eindeutig auf der Chiralität der Konfiguration der Haupt-

ketten. Früher beschriebene Homopolymere mit geringer optischer Aktivität, z. B. Homopolymere auf Methacrylat-Basis (siehe Zusammenstellung z. B. in ^[1]), blieben in allen Fällen in Struktur und Bildungsweise unklar. Gelegentlich wurde die optische Aktivität auf chirale Konformationen zurückgeführt, da eine konfigurative Chiralität der Hauptkette nicht vorstellbar war.

Tabelle 1. Optische Aktivität von Co- und Homopolymeren (in THF). Herstellung des Polymers **5** durch radikalische Copolymerisation von **1** mit Styrol in unterschiedlichen Molverhältnissen und anschließende Abspaltung der Matrice [6]. Zur Modifizierung von **5** siehe Text und Abb. 2. Die Molekulargewichte der Polystyrole **6a**, gelchromatographisch gegen Polystyrolstandard bestimmt, lagen bei M 30 000–35 000 [a].

Versuch Nr.	Molenbruch von 1 im Monomer	Molenbruch von 1 im Polymer	$[\alpha]_{365}^{30} [^\circ]$ 5	$[\alpha]_{365}^{30} [^\circ]$ 6a	$[\alpha]_{365}^{30} [^\circ]$ 6b	$[\alpha]_{365}^{30} [^\circ]$ 7
1	0.15	0.23	-31	-1	-36	-1
2	0.21	0.32	-36	-3.5	-44	-4.0
3	0.24	0.38	-34	-3.0	-37	-4.5
4	0.31	0.40	-33	-1.5	-34	0
5	0.35	0.47	-28	-0.5	-24	-1

[a] Daten zur Illustration der Meßeffekte und der Reinheit der Polymere: Polystyrol **6a** (Nr. 2): $\alpha_{\text{gemessen}} = -0.012 \pm 0.002^\circ$ ($c = 0.32$), Elementaranalyse: Ber. C 92.26, H 7.74, Gef. C 92.34, H 7.69; **6a** (Nr. 3): $\alpha_{\text{gem}} = -0.011 \pm 0.002^\circ$ ($c = 0.35$), Gef. C 92.08, H 7.82; Poly(4-iodostyrol) **7** (Nr. 2): $\alpha_{\text{gem}} = -0.015 \pm 0.002^\circ$ ($c = 0.38$), Ber. C 41.77, H 3.06, Gef. C 41.80, H 2.77; **7** (Nr. 3): $\alpha_{\text{gem}} = -0.015 \pm 0.002^\circ$ ($c = 0.33$), Gef. C 41.88, H 2.70.

Eingegangen am 29. August,
veränderte Fassung am 4. Oktober 1988 [Z 2945]

- [1] G. Wulff, *Angew. Chem.* 101 (1989) 22; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 21.
- [2] Allgemeine Übersichten zur optischen Aktivität von Polymeren: a) E. Selegny (Hrsg.): *Optically Active Polymers*, Reidel, Dordrecht 1979; b) M. Fontanille, A. Guyot (Hrsg.): *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization*, Reidel, Dordrecht 1987, S. 399–470; c) M. Farina, *Top. Stereochem.* 17 (1987) 1.
- [3] Übersichten: a) G. Wulff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 956; b) in [2b], S. 399.
- [4] G. Wulff, K. Zabrocki, J. Hohn, *Angew. Chem.* 90 (1978) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 535.
- [5] G. Wulff, J. Hohn, *Macromolecules* 15 (1982) 1255.
- [6] G. Wulff, R. Kemmerer, B. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7449.
- [7] G. Wulff, P. K. Dhal, *Macromolecules* 21 (1988) 571.
- [8] N. P. Bullen, P. Hodge, F. G. Thorpe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 1863.
- [9] G. Wulff, P. K. Dhal, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 2847.