

In der chinesischen Sprache wird der Zusammenhang zwischen Kooperation und Verstärkung durch eine große Anzahl von kleinen Kräften ausgedrückt, die sich zu einer einzigen großen Kraft addieren. Eine Parallele hierzu findet sich in den Chiralitätseigenschaften von Polyisocyanaten, die ein Modell für ein helicales System darstellen.



Die makromolekulare Route zur Chiralitätsverstärkung

Mark M. Green,* Ji-Woong Park, Takahiro Sato, Akio Teramoto, Shneior Lifson, Robin L. B. Selinger und Jonathan V. Selinger

Professor Kurt Mislow und Professor Herbert Morawetz gewidmet

Kooperative Phänomene sind mit fast allen Eigenschaften von Polymeren verbunden, und dies gilt auch für die optische Aktivität chiraler Polymere. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden von italienischen Forschern (die „Italienische Schule“) im Anschluß an die Entdeckung der stereoregulären Polymerisation vorgenommen; sie führten zum Nachweis nicht-linearer Abhängigkeiten zwischen der Enantiomerie der eingesetzten Monomere und den Eigenschaften der entstehenden Polymere. Dabei wurde die Vermutung bestätigt, die Konformation dieser Polymere in der Schmelze und in Lösung ähnele derjenigen im Kristall. Später wurde bei der Chiralität eines für die Verwendung als Faser

ungeeigneten Nylontyps ein stark kooperatives Verhalten gefunden. Sehr kleine Chiralitätseinflüsse steuerten dabei die Eigenschaften der Polymerkette, was die Untersuchung des Entstehens von Chiralität durch Isotopen-substitution, Solvenseffekte oder sogar aus nahezu racemischen Gemischen ermöglichte. Mit Methoden der statistischen Physik und eindimensionalen Ising-Modellen wurden die Polymer-eigenschaften quantitativ hinlänglich beschrieben. Die Kenntnis der Ursachen der Chiralität und der Polymereigenschaften ist die Basis für ihre gezielte Manipulation und eine noch größere Verstärkung von Chiralitäts-einflüssen. Durch Untersuchungen an so verschiedenen Verbindungen wie

Vinyl-Polymeren und Polyisocyanaten werden die strukturellen Voraus-setzungen für diese Phänomene be-stimmt und die Frage geklärt, welche anderen Polymere und supramoleku-laren Systeme sich ähnlich verhalten werden. Aber diese Studien machen auch deutlich, daß die Strukturtheorie für ein Verständnis der kleinen Ener-giebeträge, die die Ursache der chira- len Effekte sind, nur unzureichend ist. Ähnliches wurde auch schon in anderen Bereichen gefunden, in denen Gleich-gewichtszustände von kooperativ wirkenden Kräften bestimmt werden.

Stichwörter: Asymmetrische Ver-stärkung • Chiralität • Helicale Strukturen • Polymere

1. Einführung

Die miteinander verknüpften Begriffe Kooperation und Verstärkung bezeichnen eine Situation, bei der zahlreiche schwache Kräfte sich zu einer großen Wirkung addieren

[*] Prof. M. M. Green, J.-W. Park
Herman F. Mark Polymer Research Institute, Polytechnic University
Six Metrotech Center, Brooklyn, New York 11201 (USA)
Fax: (+1) 718-260-3125
E-mail: mgreen@duke.poly.edu

Prof. T. Sato, Prof. A. Teramoto
Department of Macromolecular Science, Osaka University
Machikaneyama-cho 1–1, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. S. Lifson
Department of Chemical Physics, Weizmann Institute of Science
Rehovot, 76100 (Israel)

Prof. R. L. B. Selinger
Department of Physics, Catholic University of America
Washington, D.C. 20064 (USA)

Dr. J. V. Selinger
Center for Bio/Molecular Science and Engineering, Naval Research
Laboratory, Washington, D.C. 20375 (USA)

(Abbildung 1). Für Polymere ist dieses kooperative Verhalten typisch, was in vielen Bereichen der Polymerwissenschaften deutlich wird. Schon frühe Untersuchungen der optischen Aktivität von Polymeren ließen charakteristische Merkmale von Chiralitätsverstärkung erkennen. Diese frühen Befunde wurden erst durch die Synthese stereoregulärer Polymere durch Ziegler und Natta möglich. In Polymeren wie isotaktischem Polypropylen weisen die Anknüpfungspunkte der Seitenketten alle dieselbe Konfiguration auf. Diese Einheitlichkeit führt im Festkörperzustand zu helicalen Konfor-mationen in den kristallinen Berei-chen. Schnell wurde klar, besonders durch die eleganten Arbeiten von Mario Farina in Mailand,^[1] daß eine nahezu vollständig asymmetrische Synthese für die identische Kon-



Abbildung 1. Chinesische Schriftzeichen für Koope-ration und Verstärkung.

Mark M. Green, geboren 1937, erhielt 1958 seinen B.Sc. am City College of New York und promovierte 1966 bei Kurt Mislow an der Princeton University. Danach wurde er Mitglied der Arbeitsgruppe von Carl Djerassi an der Stanford University, wo er den Mechanismus chemischer Reaktionen in Massenspektrometern erforschte. In den folgenden dreizehn Jahren verwendete er Methoden der Stereochemie zur Untersuchung der unimolekularen Reaktionen von Radikalkationen in Massenspektrometern. 1980 ging er an das Brooklyn Poly (das jetzt Polytechnic University heißt) und lernte dort Herbert Morawetz kennen, durch den er zu Forschungsarbeiten auf den sich berührenden Gebieten der Stereochemie und der Kooperativitätseffekte bei Polymeren angeregt wurde.

Ji-Woong Park, geboren 1965 in Korea, machte 1989 seinen Abschluß an der Seoul National University. Er studierte Polymerchemie und erwarb einen M.S.-Abschluß am Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST) unter der Anleitung von Professor Iwhan Cho, 1991–1995 arbeitete er am Korea Research Institute of Chemical Technology bei Dr. Suh Bong Rhee an der Entwicklung neuartiger Polyimide. Seit 1995 promoviert er bei Prof. Green über die Moleküldynamik optisch aktiver Polymere und ihrer niedermolekularen Analoga in viskosen Flüssigkeiten und glasartigen Polymeren.

Takahiro Sato, geboren 1957 in Osaka (Japan), studierte makromolekulare Chemie und promovierte 1985 bei Prof. H. Fujita an der Universität Osaka zum D.Sci. Nach einem Forschungsaufenthalt bei Dr. C. C. Han am NBS, Gaithersberg, MD (USA), ging er 1988 wieder an die Universität Osaka, wo er gegenwärtig Associate Professor ist. Seine Forschungsinteressen umfassen die physikalische Chemie von Makromolekülen in Lösung.

Akio Teramoto, geboren 1933, machte 1956 seinen B.S.-Abschluß an der Universität Kyoto und promovierte dort 1961 zum Ph.D. Von 1961 bis 1997 arbeitete er an der Universität Osaka, wo er Professor Emeritus ist, außerdem ist er gegenwärtig Chair Professor an der Ritsumeikan-Universität. Seine Forschungsinteressen umfassen Kettenkonformationen und Konformationsübergänge in verdünnter Lösung, die Thermodynamik und das dynamische Verhalten von Polymeren und polymeren Flüssigkristallen in Lösung.

Shneior Lifson, geboren 1914 in Tel-Aviv, machte 1949 seinen M.Sc.-Abschluß in Physik an der Hebrew University in Jerusalem. Danach ging er an das Weizmann Institute of Science, wo er 1954 zum Ph.D. promoviert, 1961 zum Professor of Chemical Physics und 1963 zum Leiter des Department of Chemical Physics ernannt wurde. Seine weitgespannten Forschungsinteressen umfassen die Lichtstreuung von Polyelektrolyten, die Konformationen und Schwingungen großer Moleküle sowie die statistische Mechanik und Konformationsanalyse starrer Polymere.

Robin L. B. Selinger, geboren 1962, promovierte 1989 an der Harvard University zum Ph.D. und arbeitete danach als Postdoktorandin an der University of California (Los Angeles), an der University of Maryland und an den National Institutes of Standards and Technology. Gegenwärtig ist sie Assistant Professor of Physics an der Catholic University in Washington, D.C. Ihre Forschungsinteressen umfassen die statistische Physik und Modellsysteme für kondensierte Phasen, wobei komplexe Flüssigkeiten und das Bruch- und Deformationsverhalten kristalliner Feststoffe im Mittelpunkt stehen.

Jonathan V. Selinger, geboren 1961, promovierte 1989 an der Harvard University in Physik. Nach Postdoktoranden-aufenthalten am Department of Physics der UCLA und am Department of Chemical Engineering des Caltech ging er 1992 an das Naval Research Laboratory in Washington, D.C. Er beschäftigt sich mit der statistischen Mechanik von komplexen Flüssigkeiten, Polymeren, Flüssigkristallen, Langmuir-Monoschichten und selbstorganisierten Lipid-Mikrostrukturen.



M. M. Green



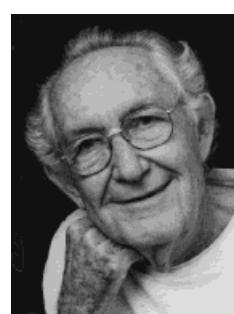
J.-W. Park



T. Sato



A. Teramoto



S. Lifson



R. L. B. Selinger



J. V. Selinger

figuration der Seitenketten notwendig ist. Da die Kettenenden in einem sehr langen Polymer aber ununterscheidbar sind, resultiert daraus ein, von Mislow^[2] so bezeichneter, kryptochiraler Zustand. Eine isotaktische Polymerkette ist nur wegen ihrer unterschiedlichen Kettenenden chiral. Diese machen aber bei einem hochmolekularen Polymer nur einen unbedeutenden Teil seiner Struktur aus, weshalb das Vorliegen von Chiralität in keiner Weise, etwa über das Auftreten optischer Aktivität, zutage tritt. Isotaktische Polymere gehören zu einer Klasse von Molekülen, deren Chiralität verborgen (kryptisch) ist. Optische Aktivität könnte jedoch bei diesen Polymeren auf andere Weise zustande kommen.

Italienische Forscher um Piero Pino in Pisa synthetisierten in den sechziger Jahren stereoreguläre Vinyl-Polymere mit chiralen, nichtracemischen Seitenketten (beispielsweise aus (*R*)- oder (*S*)-3-Methyl-1-penten) und fanden in Lösung nichtlineare Beziehungen zwischen der Enantiomerie der Monomereinheiten und der optischen Aktivität des entstandenen Polymers. Dieses nichtlineare Verhalten war nur mit der Annahme zu erklären, daß die Chiralität der Monomere die Konformation der Polymerkette beeinflußt. Obwohl die Messungen in Lösung (und nicht am Kristall) vorgenommen wurden, deuteten die Resultate auf eine helicale Konformation hin. Der direkte Nachweis hierfür war allerdings wegen der Abwesenheit eines geeigneten Chromophors, der eine Messung des Circulardichroismus ermöglicht hätte, nicht möglich. Die Größe des Effekts wurde ferner durch die Flexibilität des Polymers beeinträchtigt, in dem sich relativ leicht Bereiche mit umgekehrter Helicität bilden. Wie wir sehen werden, begrenzen derartige Defekte in der Helixstruktur die Kooperativität, auf die die nichtlinearen Effekte zurückzuführen sind.

Ungefähr zu dieser Zeit fanden Chemiker bei DuPont einen Weg zur Herstellung der einfachsten Nylon-Art, dem Polyaddukt organischer Isocyanate. Dieses Nylon-1 oder Polyisocyanat weist ungewöhnliche Dimensionseigenschaften auf, die aus einer stark bevorzugten, lokalen helicalen Konformation der Kette resultieren. Damit geht eine hohe Starrheit einher. Anders ausgedrückt ist der Schnittwinkel zweier beliebiger Tangenten an die Kette viel kleiner als beim gleichen Monomerabstand in einem statistisch verknüelten (random coil) Polymer. Polyisocyanate wurden ausgezeichnete Prüfsteine für Theorien über starre wurmartige Polymere und lytrote Flüssigkristalle.^[3] Die Polymere wurden, obwohl sie helical aufgebaut sind, aus achiralen Monomeren erhalten, die Bildung einer spiegelbildlichen Helix war also ebenso wahrscheinlich. Diese Tatsache, zusammen mit der erwarteten kleinen Population von Konformationen, die zu einer Umkehr der Helicität führen, was auch mit ihrer Starrheit in Einklang ist, ließ vermuten, daß für Polyisocyanate eine größere Chiralitätsverstärkung erwartet werden konnte, als sie von der Arbeitsgruppe um Pino für isotaktische Vinyl-Polymere gefunden worden war. Zudem absorbiert der vorhandene Chromophor Licht im zugänglichen Spektralbereich, und die bevorzugte Bildung einer der beiden spiegelbildlichen Helices wäre durch eine Messung des Circulardichroismus direkt messbar. Das Ausmaß der Chiralitätsverstärkung in Polyisocyanaten entsprach den Erwartungen und ermöglichte eine präzise Korrelation mit Modellen koopera-

tiven Verhaltens aus der statistischen Physik auf der Basis eindimensionaler Ising-Modelle (siehe Abschnitt 3.2). Dies wiederum gestattete Einblicke in die Möglichkeiten zur Steuerung der Chiralitätsverstärkung. Wir beschreiben hier die Entwicklung des Verständnisses der makromolekularen Chiralitätsverstärkung von den Ursprüngen in Italien bis heute. Wir werden zeigen, daß die zugrundeliegenden Prinzipien von der genauen Polymerstruktur unabhängig sind, und somit könnten diese Befunde zu Forschungen an anderen Systemen anregen, die vielleicht ebenfalls einzigartige Eigenschaften haben.

2. Stereoreguläre Vinyl-Polymere, die aus chiralen Monomeren aufgebaut sind

Für ihre Untersuchungen der konformativen Eigenschaften von isotaktischen Vinyl-Polymeren in Lösung und in der Schmelze polymerisierten Pino et al. chirale 1-Alkene nach den metallorganischen Verfahren von Ziegler und Natta.^[4] Die Produkte waren hochstereoregulär. Aus früheren Arbeiten war der Zusammenhang zwischen zunehmender Isotaktivität, zunehmender Kristallinität und abnehmender Löslichkeit bereits bekannt. Durch Lösen der Gemische bei immer höheren Temperaturen in Lösungsmitteln mit steigendem Siedepunkt wurden Fraktionen unterschiedlich hoher Taktizität erhalten. Alle Fraktionen optisch aktiver Polymere wiesen eine größere optische Aktivität als die jeweiligen Ausgangsmonomere auf. Zudem nahmen die optische Aktivität und ihre Temperaturabhängigkeit bei steigender Isotaktivität, die wiederum mit einer abnehmenden Löslichkeit einherging, zu. Die Originaldaten aus dieser klassischen Arbeit (Tabelle 1) spiegeln diesen Effekt wider.^[4]

Dieses Ergebnis weist auf rechts- und linksgängige Abschnitte im isotaktischen Polymer hin, die durch Wendepunkte der Helicität getrennt sind. Ferner werden die rechts- und linksgängigen Abschnitte durch die Chiralitätszentren in den Seitenketten diastereomer. Das Ausmaß der Kooperativität ergibt sich in diesem Modell durch die Multiplikation des Chiralitätsbeitrags (chiral bias) einer Monomereinheit mit der Zahl der Monomere in einem Abschnitt gleicher Gängigkeit. Dies ist das Grundprinzip der Chiralitätsverstärkung, das allen folgenden Erörterungen zugrunde liegt. Die kumulierten Chiralitätsbeiträge bestimmen den Überschuß einer Helixgängigkeit über die andere und damit die optische Aktivität. Alle Faktoren, die die Kontinuität der Gängigkeit beeinträchtigen, verringern die Chiralitätsverstärkung. Ein Grund für Konformationsänderungen am Ende eines Abschnitts der Polymerkette können Energieakkumulationen sein, die über energiereichere Zustände zur Umkehr der Gängigkeit führen. Die Zahl dieser Wendepunkte hängt gemäß der Boltzmann-Statistik exponentiell von der Temperatur ab, was die beobachtete starke Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität (Tabelle 1) erklären könnte. Andere Störungen der Helixkonformation werden durch Fehler bei der Polymerisation verursacht, die Abweichungen von der sterisch einheitlichen Konfiguration der Kette verursachen. Daher weisen Proben, die nur bei höheren Temperaturen

Tabelle 1. Originaltabelle, die mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [4a] übernommen wurde.

Table 1. Physical properties of poly-(S)-3-methyl-1-pentene fractions having different stereoregularity

| Fraction | Sample A ⁱ⁾ Catalyst: Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ /TiCl ₄ | | | | | Sample B ^{j)} Catalyst: Al(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₃ /TiCl ₄ | | | | |
|---|---|--|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|---|--|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| | % | [M] _D ^{k)} a) h) (°) | [η] b) (dl./g.) | m.p. (°C.) | $\frac{\Delta[M]_D}{\Delta T}$ a) | % | [M] _D ^{k)} c) h) (°) | [η] b) (dl./g.) | m.p. (°C.) | $\frac{\Delta[M]_D}{\Delta T}$ c) |
| Acetone sol. | 6.3 | +29.4 | d) | n.d. | -0.08 | 2.4 | +75.8 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Acetone insol. diethyl ether sol. ... | 2.6 | +96.4 | 0.08 | 65–75 ^{e)} | -0.23 | 4.8 | +127 | 0.13 | 93–96 ^{f)} | n.d. |
| Diethyl ether insol. isooctane sol. ... | 0.9 | +120 | 0.10 | 135–140 ^{e)} | -0.26 | 1.5 | +146 | 0.13 | 187–193 ^{f)} | -0.31 |
| Isooctane insol. benzene sol. | 0.4 | +158 | 0.11 | 175–180 ^{e)} | -0.34 | 0.5 | +157 | n.d. | 200–210 ^{e)} | -0.39 |
| Benzene insol. decalin sol. | 2.0 | +161 ^{m)} | 0.50 | 228–232 ^{e)} | -0.36 | 1.7 | +158 ^{m)} | 0.60 | 200–210 ^{e)} | -0.40 |
| Residue | 87.8 | n.d. | n.d. | 271–273 ^{g)} | n.d. | 89.1 | n.d. | n.d. | 265–275 ^{e)} | n.d. |

^{a)} In tetralin solution^{b)} Determined in tetralin at 120°C.^{c)} In toluene solution^{d)} Mol.wt. det. by cryosc. in benzene: 1200 ± 100^{e)} Determined by a KOFLER m.p. apparatus^{f)} Determined by X-ray method^{g)} Determined by the capillary method^{h)} Referred to one monomeric unitⁱ⁾ Monomer optical purity: 91 %^{j)} Monomer optical purity: 89 %^{m)} ± 10 %

löslich sind und eine höhere Isotaktizität haben, eine größere optische Aktivität auf (Tabelle 1).

Eine helicale Konformation in Lösung war also ein zentraler Punkt bei der Interpretation der Daten aus Tabelle 1. Diese Konformation wurde für Kristalle aus isotaktischen Vinyl-Polymeren auch experimentell nachgewiesen. Für isotrope Schmelzen und Lösungen existierten aber keine direkten Nachweisverfahren. Guiseppe Allegra in Mailand bewies mit Kraftfeldrechnungen, daß helicale Konformationen bei isolierten Ketten auftreten, und stützte damit die Hypothese von Pino.^[5] In späteren Arbeiten wurde dieses Gebiet ausgebaut; es gelang, die Zahl der Wendepunkte und sogar ihren möglichen Einfluß auf die Kettendimensionen abzuschätzen.^[6] Schon zuvor war durch Messungen des Circulardichroismus des helicalen Chromophors versucht worden, die Hypothese direkt nachzuweisen. Dies schlug wegen des unzugänglichen Spektralbereichs jedoch fehl. Anschließend wurde daher von Pino und Mitarbeitern ein isotaktisches Copolymer von Styrol mit (*R*)-3,7-Dimethyl-1-octen in großem Überschuß synthetisiert.^[7] Die starke Zunahme der molaren Elliptizität des aromatischen Chromophors im Polymer verglichen mit dem Modell (Abbildung 2) wurde als Anzeichen für eine ausgedehnte, wahrscheinlich helicale Konformation des Polymers interpretiert.

Die Experimente wurden dann auf isotaktische Copolymeren aus Monomeren ausgedehnt, die gegenläufige Einflüsse auf die Gängigkeit der Helix haben. In diesen klassischen stereochemischen Versuchen wurde eine Reihe von Copolymeren enantiomerenreiner Monomere mit unterschiedlicher Struktur, (*S*)-5-Methyl-1-hepten, (*S*)-4-Methyl-1-hexen und (*R*)-3,7-Dimethyl-1-octen, synthetisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt.^[8]

Wenn der Abstand des Chiralitätszentrums in der Seitenkette zum Rückgrat der Kette groß ist, wird sein Einfluß auf die Helixkonformation klein sein. In diesem Fall sollte die optische Aktivität sich additiv aus den Beiträgen der Monomere zusammensetzen und linear mit dem Enantiomerenüberschuß zunehmen. Die Polymerkette bleibt dabei un-

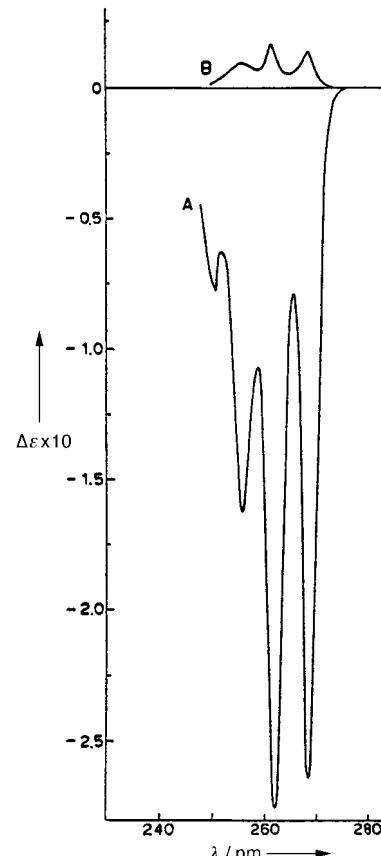


Abbildung 2. CD-Spektren von (3*S*,9*S*)-3,9-Dimethyl-6-phenylundecan (B) und der mit Diethylether extrahierbaren Fraktion eines Copolymers aus Styrol und (*R*)-3,7-Dimethyl-1-octen (A) bei 25°C in Chloroform. $\Delta \epsilon$ ist auf eine Einheit Styrol bezogen. (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [7a].)

beeinflußt und besteht zu gleichen Anteilen aus rechts- und linksgängigen Abschnitten. Befindet sich das Stereozentrum näher am Rückgrat, sollte dagegen eine Kopplung zwischen der Asymmetrie der Seitenketten und dem helicalen Rück-

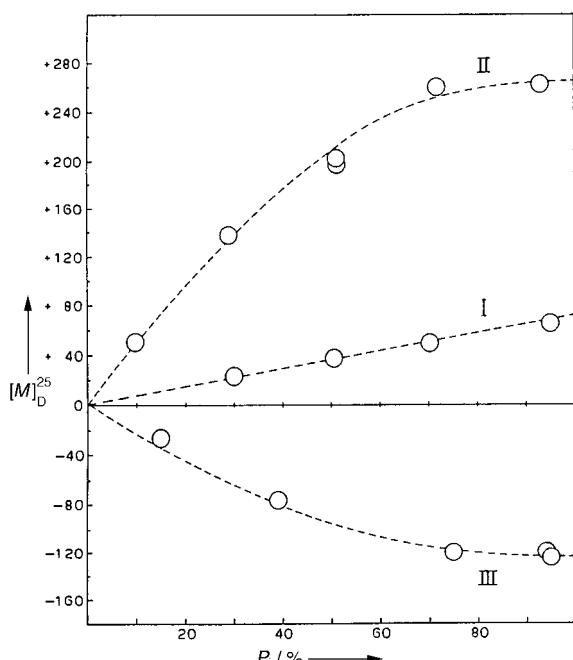


Abbildung 3. Molares optisches Drehvermögen ($[M]_D^{25}$), bezogen auf eine Monomereinheit, der nicht fraktionierten, in Methanol unlöslichen Polymere, die aus Proben von (S)-5-Methyl-1-hepten (I), (S)-4-Methyl-1-hexen (II) und (R)-3,7-Dimethyl-1-octen (III) mit unterschiedlichen optischen Reinheiten P_i erhalten wurden, in einer Kohlenwasserstoff-Lösung. (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [8].)

grat eintreten. Dadurch wird eine Helixgängigkeit bevorzugt. Nehmen die Kettenabschnitte aus dem weniger häufigen Enantiomer die Helixgängigkeit ein, die von den Kettenabschnitten des Hauptenantiomers bevorzugt wird, um so die Zahl der Wendepunkte entlang des Rückgrats als Folge der wechselnden Informationen von den Seitenketten zu verringern, ist eine nichtlineare Abhängigkeit zwischen dem Enantiomerenüberschuß und der optischen Aktivität des Polymers zu erwarten. Dies resultiert aus dem großen Beitrag der Helicität zur optischen Aktivität. Genau dieses Verhalten wurde beobachtet, wie Abbildung 3 zeigt.^[8]

Ferner erdachten die italienischen Chemiker Copolymeren aus enantiomerenreinen Bausteinen, die zwischen achiralen Bausteinen statistisch verteilt sind. Kettenabschnitte mit gleicher Helixgängigkeit können sich nur dann bilden, wenn die Chiralitätsbeiträge der chiralen Monomere den umgebenden achiralen Monomeren ihre helicale Konformation aufzwingen. Zur Kontrolle wurden isotaktische Homopolymeren zweier verwandter Monomere synthetisiert, von denen eines (4-Methyl-1-penten) achiral, das andere ((S)-4-Methyl-1-hexen) chiral ist. Copolymeren aus diesen Monomeren wurden ebenfalls hergestellt. Eine lineare Abhängigkeit der optischen Aktivität vom Anteil an chiralen Molekülen trat bei der Mischung der Homopolymeren auf (Abbildung 4). Im Copolymeren aus chiralen und achiralen Bausteinen wird bereits bei einem Anteil des chiralen Comonomers von 50 % die maximale optische Aktivität erreicht. Dieser Effekt ist bei Verwendung höhersiedender Lösungsmittel noch ausgeprägter, da in diesen die Bildung von Polymeren mit einem höheren Grad an Isotaktizität bevorzugt ist.^[9]

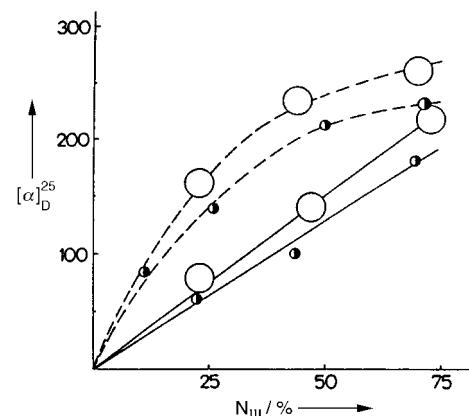


Abbildung 4. Optisches Drehvermögen in Methylcyclohexan in Abhängigkeit vom molaren Anteil der von (S)-4-Methyl-1-hexen abgeleiteten Einheiten (N_{III}) für Copolymeren aus (S)-4-Methyl-1-hexen und 4-Methyl-1-penten (gestrichelte Linie) und für Mischungen der beiden Homopolymeren (durchgezogene Linie). ● = Mit Ethylacetat extrahierte Fraktion; ○ = mit Cyclohexan extrahierte Fraktion. (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [9].)

Die Größe der Effekte war in diesen sehr eleganten italienischen Arbeiten allerdings durch die statistische Verknäuelung der isotaktischen Vinyl-Polymeren begrenzt. Eine noch größere Verstärkung der chiralen nichtlinearen Effekte war für ein helicales Polymer mit einer geringeren Zahl von Wendepunkten, d.h. für ein starreres Polymer, zu erwarten.

3. Die Chiralitätseigenschaften von Polyisocyanaten

3.1. Strukturbetrachtungen

In den fünfziger Jahren erkannte Shashoua (DuPont), daß durch die Polyaddition von Isocyanaten ein spezielles Nylon, Nylon-1, erhalten werden kann. In diesem Polymer besteht die Kette nur aus aneinander gereihten Amidgruppen; im Unterschied dazu sind diese bei den höheren Nylontypen von aliphatischen Zwischengliedern unterbrochen (Abbildung 5).^[10]

Die zweidimensionale Darstellung der Polymerkette in Form einer Kurbelwelle in Abbildung 5 verdeutlicht die wesentlichen Punkte der Helixkonformation. Die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Carbonyl-Sauerstoffatom und der Alkylgruppe am benachbarten Stickstoffatom erzwingen eine Verdrillung der Struktur aus der Planarität, was zur Helixbildung führt. Israelische röntgenographische Untersuchungen von gestreckten, orientierten Filmen eines *n*-Butyl-substituierten Polyisocyanats ergaben, daß bei dieser Helix acht Einheiten auf drei Windungen kommen.^[11] Wegen dieser sterischen Wechselwirkungen zusammen mit der Konjugation zwischen benachbarten Amidgruppen sind alle nichthelicale Konformationen energetisch viel ungünstiger. Daher sind die Gesamtabmessungen der Kette im Vergleich zur Molekülmasse sehr groß. Konformationen, die die Richtung der Kette ändern, treten kaum auf, Bewegungen der Kettenabschnitte sind gehindert, was zu einer Versteifung der Kette führt. Bei gleicher Konturlänge entlang des Poly-

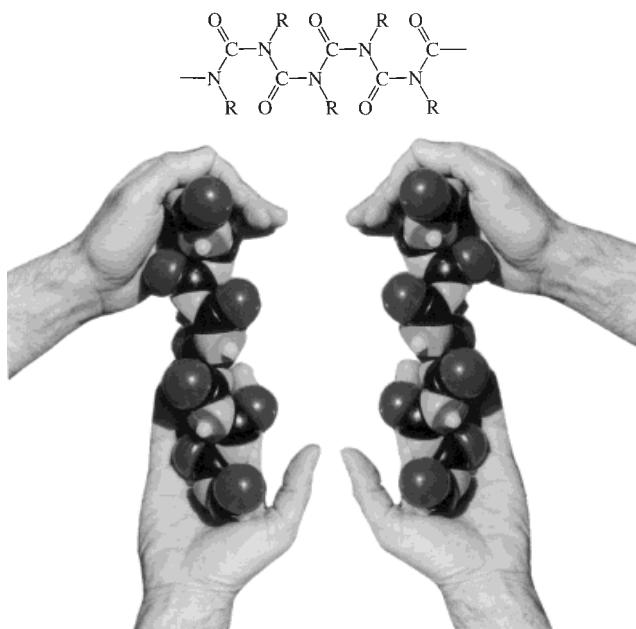


Abbildung 5. Oben: Alternierende *cis-trans*-Konfiguration des Polyisocyanat-Rückgrats; unten: Kalottenmodelle der rechts- und linksgängigen 8/3-Helix (nur die Rückgratatome sind gezeigt).

merrückgrats ist der Abstand zwischen den Kettenenden daher weitaus größer als bei einem Polymer, das ein statistisches Knäuel bildet. Dies führt sogar bei niedrigen Konzentrationen zu äußerst viskosen Lösungen, während bei ausreichend hohen Konzentrationen im gelösten Zustand lyotrope Flüssigkristalle gebildet werden.^[12] Diese Charakteristika, die nach der ersten Synthese^[13] nach und nach entdeckt wurden, hielten das Interesse an diesen Polymeren wach.

Wie bei den oben diskutierten isotaktischen Vinyl-Polymeren ist bei Polyisocyanaten aus achiralen Monomeren die Wahrscheinlichkeit für beide Helixgängigkeiten gleich groß. Rechts- und linksgängige Abschnitte sind wieder durch Wendepunkte getrennt. Meist verursachen diese Wendepunkte eine Änderung der Kettenrichtung. Es stellte sich die Frage, ob die Ketten lang genug für den Nachweis dieser Knicke sind, was ihre Natur ist und wie sie die Dimensionen der Kette beeinflussen.^[14]

Lichtstreuungsexperimente zeigten zunächst, daß die Abmessungen bestimmter optisch aktiver Polyisocyanate^[15, 16] viel größer sind als beispielsweise die von Poly(*n*-hexylisocyanat), für das beide Helixgängigkeiten gleich wahrscheinlich sind. Leider war die anfänglich untersuchte chirale Seitenkette^[16] sterisch anspruchsvoll. Dadurch wurde nicht nur eine Gängigkeit ausgeschlossen und das Auftreten von Wendepunkten verhindert, sondern parallel dazu auch die lokale Beweglichkeit der Kettensegmente eingeschränkt. Wie durch Bestimmung der Linienbreite bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen deutlich wurde,^[17] ist gerade letzteres (und nicht das Fehlen von Wendepunkten der Helixgängigkeit) die Ursache der größeren Kettdimensionen.^[17, 18] Es mußte also ein Weg gefunden werden, eine Helixgängigkeit zu begünstigen, ohne die Segmentcharakteristik der Kette zu beeinflussen.

3.2. Das einheitliche Chiralitätsfeld

Das Konzept eines einheitlichen Chiralitätsfeldes (uniform chiral field) in einem Polyisocyanat, d.h. das stereospezifische Einführen eines einzelnen Deuteriumsubstituenten in die Seitenkette jeder Baueinheit, entstand aus dem Bestreben, die rechts- und linksgängigen Abschnitte des helicalen Polymers zu Diastereomeren zu machen, ohne das Torsionsverhalten des Kettenrückgrats zu ändern.^[19] Durch Hefe-vermittelte Reduktion von 1-Deuteriohexanal und 1-Deuterio-pentanal als dem Schlüsselschritt wurden 1- bzw. 2-Deuterio-1-hexylisocyanat synthetisiert. Die dabei entstehenden, nur wegen der Isotopensubstitution chiralen Alkohole werden auf diesem biochemischen Weg spezifisch in der (*S*)-Konfiguration erhalten. Mit Standardverfahren wurden dann die funktionelle Gruppe umgewandelt, die Konfiguration am Stereozentrum invertiert und so die deuterierten (*R*)-Isocyanate erhalten.^[19] Die optische Aktivität des Produkts bei der Wellenlänge der Natrium-d-Linie, $[\alpha]_D$, war fast unmeßbar klein. Der kleine Wert ist für diese Art von Chiralität typisch, verhinderte aber lange ihre Akzeptanz.^[20] Dagegen weisen die synthetisierten Polyisocyanate sehr große $[\alpha]_D$ -Werte von einigen Hundert Grad und entgegengesetztem Vorzeichen auf. Die optische Aktivität des Polymers kann also eindeutig nicht vom deuterierten Stereozentrum herrühren.

Die intensiven Circular dichroismus(CD)-Signale der helicalen Chromophore von Poly(1-deuterio-*n*-hexylisocyanat) und Poly(2-deuterio-*n*-hexylisocyanat) (Abbildung 6) sind ein direkter Beleg für das Überwiegen einer Helixgängigkeit in diesen Polymeren. Da der Chiralitätsbeitrag eines deuterierten Monomers sehr klein ist, die CD-Bande aber auf einen weitgehenden (wenngleich nicht vollständigen) Überschuß einer Gängigkeit hinweist, ist die Chiralitätsverstärkung groß. Die Klärung der Frage nach der strukturellen Grundlage dieses Isotopeneffekts^[21] setzt die Kenntnis der Energieparameter voraus, die die Konfiguration am deuterierten Stereozentrum mit einer bevorzugten Helixgängigkeit verknüpfen. Hier helfen Methoden aus der statistischen Physik weiter.

An einer Polyisocyanatkette mit ihren langen rechts- und linksgängigen, nur gelegentlich durch Wendepunkte unterbrochenen Helixabschnitten kann der Verstärkungsfaktor untersucht werden, mit dem der Einfluß der stereospezifischen Plazierung des Deuteriumatoms auf die Gängigkeit zu erklären ist. Eine kleine Zahl von Wendepunkten führt zu langen Abschnitten gleicher Gängigkeit. Jede chirale Störung, die zur Bevorzugung einer Gängigkeit führt, muß daher mit der Zahl der kooperierenden Einheiten multipliziert werden. Ein kleiner Effekt pro Einheit, wie es sicherlich bei der Deuterierung der Fall ist, wird so verstärkt.

In Ketten, die für das Auftreten von Wendepunkten lang genug sind, wird die Verstärkung durch die Zahl der Einheiten zwischen den Wendepunkten begrenzt. In kurzen Ketten mit sehr wenigen Wendepunkten entspricht dagegen die Zahl der kooperierenden Einheiten der Kettenlänge, also dem Polymerisationsgrad. Auf diese Weise spiegeln die relativen Längen rechts- und linksgängiger Abschnitte die Energieverstärkung wider. In langen Polymerketten ist die Zahl der Einheiten in Abschnitten mit der bevorzugten Helixgängigkeit größer als die mit der ungünstigeren. Das

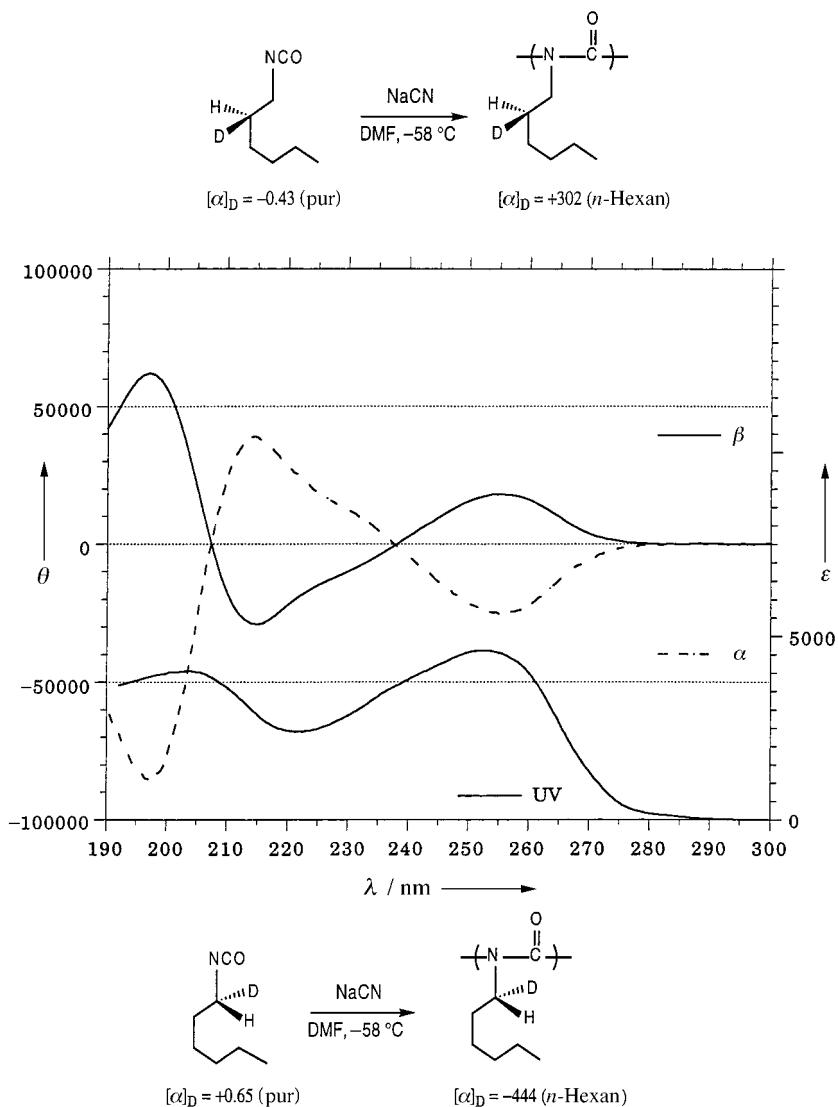


Abbildung 6. CD- und UV-Spektren von Poly(1-deutero-n-hexylisocyanat) und Poly(2-deutero-n-hexylisocyanat) (mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [3]). Die Strukturformeln und die Änderungen der optischen Aktivität bei der Polymerisation der α - (unten) und β -Derivate (oben) sind ebenfalls gezeigt. θ = Molare Elliptizität; ϵ = molarer Extinktionskoeffizient.

Verhältnis beider hängt in der üblichen Weise von der Energiedifferenz und der Temperatur ab. Abschnitte mit der energiereicheren Helixgängigkeit werden öfter durch Wendepunkte unterbrochen. Ferner hängt die Zahl der Wendepunkte exponentiell von der Temperatur ab. Daraus resultiert eine starke Temperaturabhängigkeit der Verstärkung, die wiederum den Energieunterschied zwischen rechts- und linksgängiger Helicität beeinflußt. In kurzen Ketten ohne Wendepunkte hat die Temperatur dagegen den üblichen Einfluß auf das Gleichgewicht zwischen links- und rechtsgängigen helicalen Abschnitten, da hier der Beitrag von Wendepunkten keine Rolle spielt. Der Polymerisationsgrad entspricht hier dem Verstärkungsfaktor und ist konstant.

Diese qualitative Betrachtungsweise kann, wie weiter unten ausführlich erklärt wird, durch ein eindimensionales Ising-Modell quantifiziert werden, für das eine Zustandssumme abgeleitet und bestimmt werden kann.^[22] Parameter sind dabei die Temperatur T , der Polymerisationsgrad N , der

Energieüberschuß der Wendepunkte der Helicität ΔG_r und die Energiedifferenz pro Einheit $2\Delta G_h$ zwischen den beiden Gängigkeiten („chiral bias“). Gleichung (1) und (2) wurden aus der Zustandssumme abgeleitet und beschreiben quantitativ die beiden Grenzfälle kurzer und langer Ketten.^[22] Obwohl Gleichung (1) und (2) Vereinfachungen einer komplexeren Gleichung sind, die für die Anpassung der Versuchsdaten verwendet wurde, sind sie für die quantitative Verdeutlichung des oben beschriebenen Mechanismus der Verstärkung wertvoll.

$$[\alpha] = [\alpha]_m \tanh(\Delta G_h N / RT) \quad (1)$$

$$[\alpha] = [\alpha]_m (L \Delta G_h / RT) / ((L \Delta G_h / RT)^2 + 1)^{1/2} \quad (2)$$

In Gleichung (1) hängt die optische Aktivität auf der linken Seite nicht von der Energie der Wendepunkte ΔG_r ab. Dies ist die Situation bei kurzen Polymerketten, die optische Aktivität wächst hier proportional zu N und ΔG_h . In Gleichung (2) für lange Ketten erscheint N nicht als Variable, dafür aber der Term $L = \exp(\Delta G_r / RT)$, der die Länge der rechts- und linksgängigen Abschnitte beschreibt. Für große Werte von L nimmt die optische Aktivität $[\alpha]$ den Grenzwert $[\alpha]_m$ für eine Polymerkette mit nur einer Helixgängigkeit an.

Nach intensiven Bemühungen wurden zwei Proben der deuterierten Polyisocyanate mit unterschiedlichen Werten von N erhalten; jede Probe hatte eine enge Molekulargewichtsverteilung, die im Bereich des jeweiligen Wertes von N lag. Dazu wurden hochpolydisperse Polymere synthetisiert und durch Gelpermeationschromatographie fraktioniert. Mit diesen Proben wurde der Zusammenhang zwischen N , $[\alpha]$ und T untersucht. Experiment und Theorie sind demnach in perfekter Übereinstimmung. Die qualitativen Aussagen über Polyisocyanate und die Ursachen der Chiralitätsverstärkung wurden quantitativ bestätigt.^[23] Die entscheidenden Energieparameter, die die Überschußenergie der Wendepunkte und den Energieunterschied zwischen den Gängigkeiten bestimmen, wurden identifiziert.^[23] Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden die Untersuchungen in zwei unabhängigen Richtungen fortgesetzt.

3.3. Der Chiralitätsbeitrag

Die Energiedifferenz zwischen rechts- und linksgängigen Abschnitten in deuterierten Polyisocyanaten ist außerordentlich klein und beträgt lediglich etwa eine Kalorie pro Mol und Monomer^[23] (d.h. ca. $1/600$ der Umgebungsenergie). Dabei begünstigt die (*R*)-Konfiguration am α - oder β -Kohlenstoff-

atom jeweils entgegengesetzte Gängigkeiten (Abbildung 6). Generell führt die Substitution von Wasserstoff durch Deuterium zu einer niedrigeren Nullpunktsenergie. Je stärker die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ist, desto größer ist die Abnahme.^[21] Die beiden Wasserstoffatome einer jeden Methylengruppe in den Seitenketten von Poly(*n*-hexylisocyanat) sind diastereotop und daher etwas unterschiedlich in ihrer Bindungsstärke. Bei einer Umkehr der lokalen Gängigkeit der Helix werden die beiden Energieniveaus vertauscht. Durch den Austausch eines Wasserstoffatoms einer Methylengruppe gegen Deuterium wird daher die Helixgängigkeit begünstigt, bei der die Kraftkonstante der Bindung des substituierten Wasserstoffatoms größer ist. Hier liegt die Ursache der Energiedifferenz von etwa einer Kalorie pro Mol, die wir über die kooperativen Eigenschaften der Polyisocyanate bestimmt haben, und die ohne Chiralitätsverstärkung kaum nachweisbar wäre. Ein tiefergehendes Verständnis der strukturellen Grundlagen des Isotopeneffekts über diese generellen Betrachtungen hinaus wird durch die Kleinheit des Effekts erschwert. Eine solche Menge an Informationen, wie wir sie über Polyisocyanate gesammelt haben, reicht gewöhnlich aus, um die strukturelle Basis eines beobachteten Effekts zu identifizieren. Im vorliegenden Fall übersteigt die Größe des Rauschens einer beliebigen Strukturtheorie aber bei weitem einen so winzigen Energiebeitrag, und die Suche nach den maßgeblichen strukturellen Eigenheiten des Polymers ist zur Zeit hoffnungslos. Diese Schwierigkeit tritt im nachfolgend beschriebenen Experiment noch klarer hervor.

Die CD-Spektren von Lösungen von Poly(*n*-hexylisocyanat) in einer Reihe optisch aktiver Lösungsmittel ähnlicher Struktur zeigen, daß jedes Lösungsmittel eine der beiden sich dynamisch ineinander umwandelnden Gängigkeiten begünstigt (Abbildung 7). Eine analoge Anpassung dieser „chiralen Solvatation“ an die oben diskutierte Theorie für deuterierte Polyisocyanate^[23] liefert für 2-Chlorbutan, eines der chiralen Lösungsmittel, eine sehr kleine Energie. Der Chiralitätsbeitrag einer Einheit beträgt bemerkenswerterweise nur 0.04 cal mol⁻¹.^[24] Wir haben wiederum keine strukturelle

Erklärung für diese chirale Solvatation. Sogar eine Längenänderung der Alkylgruppe führt zur Bevorzugung der anderen Helixgängigkeit durch ein ansonsten gleiches Stereozentrum (Abbildung 7). Welcher Aspekt der Beziehung zwischen der Polymerkette und dem Lösungsmittel dafür verantwortlich ist, ist unbekannt. Strukturhypothesen werden anhand ihrer Vorhersagen getestet, derart kleine Energien liegen aber jenseits unserer Vorhersagemöglichkeiten. Dennoch kann das Experiment so modifiziert werden, daß es mit der Strukturtheorie korreliert werden kann.

Das Phänomen der chiralen Solvatation^[24] kann genutzt werden, um neue Einsichten in die Lösungseigenschaften von Polymeren und kleinen Molekülen zu erhalten. Dazu wurden achirale oder racemische Lösungsmittel mit den in Abbildung 7 angegebenen nichtracemischen Lösungsmitteln gemischt. Durch Messung der chiroptischen Signale in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung wurde dann die Wechselwirkung der „konkurrierenden“ Lösungsmittel mit dem Polymergerüst bestimmt. Durch diese chirale Solvatation kann also das bevorzugte Solvens besser als mit anderen Verfahren bestimmt werden, bei denen z. B. anhand von Brechungsindex-Inkrementen schlecht definierte Aussagen über die Art des Lösungsmittels erhalten werden, das das gelöste Polymer umgibt. Nur eine umittelbare Wechselwirkung mit dem chiralen Lösungsmittel wird die Entartung beider Gängigkeiten aufheben und beeinflußt direkt die Stärke des CD-Signals.^[25] Wechselnde Anteile an (*S*)-1-Chlor-2-methylbutan wurden mit 13 achiralen oder racemischen Lösungsmitteln gemischt und die CD-Spektren gemessen. Daraus wurde eine Serie von Gleichgewichtskonstanten *K* erhalten, die die bevorzugte Solvatation beschreiben (Tabelle 2).^[25]

Diese Experimente liefern eine Reihe erstaunlicher Ergebnisse. So solvatisieren die isomeren Alkohole 1- und 2-Butanol sowie 1- und 2-Octanol das Polymer bevorzugt, obwohl sie das Polymer nicht zu lösen vermögen und dieses bei Zugabe zu einer Lösung des Polymers in (*S*)-1-Chlor-2-methylbutan ausfällt. Zudem ist die attraktive Wechselwirkung zwischen

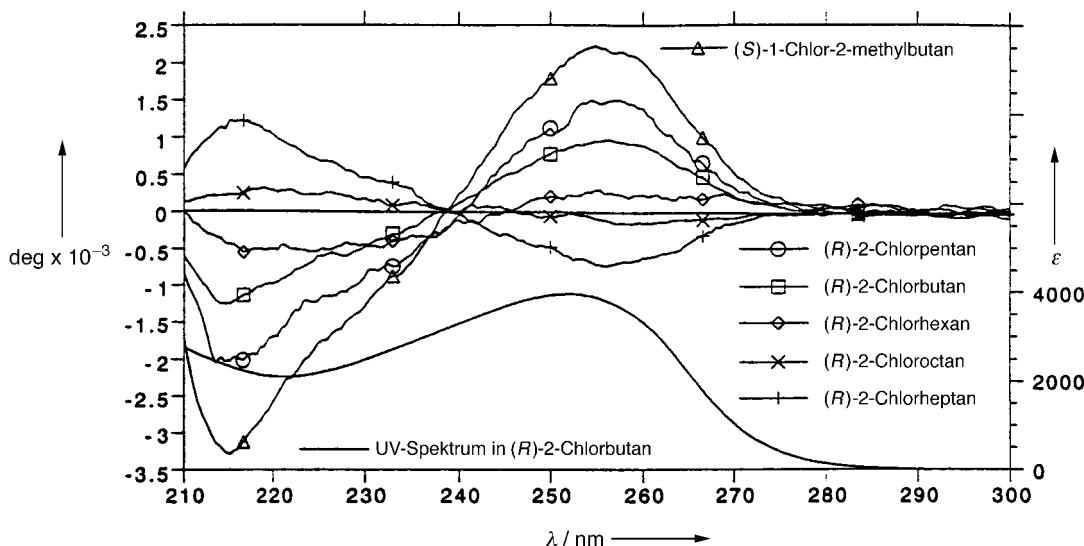


Abbildung 7. CD-Spektren von Poly(*n*-hexylisocyanat), gelöst in optisch aktiven Lösungsmitteln bei 20°C. Das UV-Spektrum ist nur für die (*R*)-2-Chlorbutan-Lösung wiedergegeben. Durchgezogene Linien entsprechen den experimentellen Daten; die Konzentration des Polymers betrug jeweils 1.9 mg mL⁻¹. (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [24].)

Tabelle 2. Vorzugs-Solvatation von Poly(*n*-hexylisocyanat) durch 1-Chlor-2-methylbutan in Mischungen dieses Lösungsmittels mit einem achiralen oder racemischen Cosolvens.

| Cosolvens | $K^{[a]}$ | Vol.-% Cosolvens beim Ausfallen des Polymers |
|--------------------------------|-----------|--|
| 2,2-Dimethylbutan | 2.90 | |
| Octan | 2.40 | |
| Hexan | 2.11 | |
| 2,2-Dimethylhexan | 1.40 | |
| 2-Chlorbutan | 0.99 | |
| 2-Butanol | 0.86 | 55 |
| Tetrahydrofuran | 0.84 | |
| 1-Brombutan | 0.75 | |
| 1-Butanol | 0.75 | 40 |
| Chloroform | 0.63 | |
| 2-Octanol | 0.57 | 50 |
| 1-Octanol | 0.36 | 25 |
| 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan | 0.27 | 60 |

[a] $K = ([PA][I]/[PI][A])$, wobei [PA] und [PI] die Konzentrationen des optisch aktiven bzw. des optisch inaktiven Lösungsmittels sind, die mit dem Polyisocyanat-Rückgrat in Wechselwirkung stehen, [A] und [I] sind die Konzentrationen des optisch aktiven bzw. des optisch inaktiven Lösungsmittels.

den für die Niederschlagsbildung wirksameren Alkoholismeren und dem Polymer stärker. Ferner gibt es eine starke Anziehung zwischen dem hochverzweigten Kohlenwasserstoff 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan, der ebenfalls ein Fällungsmittel ist, und dem Polymer. Anders als beim Isotopeneffekt und dem Einfluß der Solvatation auf die Chiralität, die oben besprochen wurden, ist die Vorzugs-Solvatation wohl glücklicherweise mit Solvationsenergien einer Größenordnung verbunden, die theoretisch analysiert werden könnten. Diese möglicherweise wertvolle Analyse steht aber noch aus.^[26]

3.4. Wendepunkte

In Kohlenwasserstoff-Lösungen von Poly(*n*-hexylisocyanat) beträgt ΔG_r ca. 3.8 kcal mol⁻¹.^[22-24] Das entspricht der erwarteten niedrigen Zahl von einem Wendepunkt auf ca. 600 Einheiten bei 20 °C (siehe Abschnitt 3.2). Mit diesem Wert und einem empirischen Kraftfeld wurde das Torsionspotential entlang des Rückgrats und die konformativen Eigenschaften des Wendepunkts bestimmt.^[27]

Die Anwendung des Kraftfelds zeigt, daß die niedrige Zahl von Wendepunkten, einer ca. alle 120 nm, und die 50°-Knicke in der Helix nicht wesentlich zur Gesamtdimension der Kette beitragen. Dies ist in Einklang mit Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen an Poly(*n*-hexylisocyanat) und deuteriertem, optisch aktivem Polyisocyanat (siehe Abbildung 6).^[18] Die alte Frage nach den Dimensionen von Polyisocyanaten, die Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war, ist nun beantwortet: Sie ergeben sich aus lokalen Segmentbewegungen. Wie zuerst durch Cook^[17a] vorhergesagt, haben kleine dynamische Schwankungen der Torsions- und Bindungswinkel einen weit größeren Einfluß auf die globalen Abmessungen und die Persistenzlänge als die Knicke in der Kette, die von den vereinzelten Wendepunkten herrühren.^[17, 18]

Die durch die Wendepunkte verursachten Knicke haben interessante Auswirkungen, wenn die Ketten nicht voneinander isoliert sind. Dies wurde zuerst an Aggregaten aus optisch aktiven Varianten von Poly(*n*-hexylisocyanat) in Kohlenwasserstoff-Lösungen bei niedriger Temperatur beobachtet. Die Aggregate sind in verdünnten Lösungen durch Lichtstreuung nachweisbar^[28] und nehmen in Gelen, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur bilden oder verflüssigen, d.h. thermisch reversibel sind, makroskopische Ausmaße an.^[28-30] Die Struktur solcher Gele wird dabei mehr durch die Verschlingung der Ketten als durch Quervernetzungen aufrechterhalten. Wenn die Polyisocyanat-Ketten in den Aggregaten aus unterschiedlichen Anteilen rechts- und linksgängiger Abschnitte bestehen (die durch Wendepunkte getrennt sind), geht die Aggregatabbildung mit einem starken Anwachsen der optischen Aktivität einher (Abbildung 8). Die Zahl

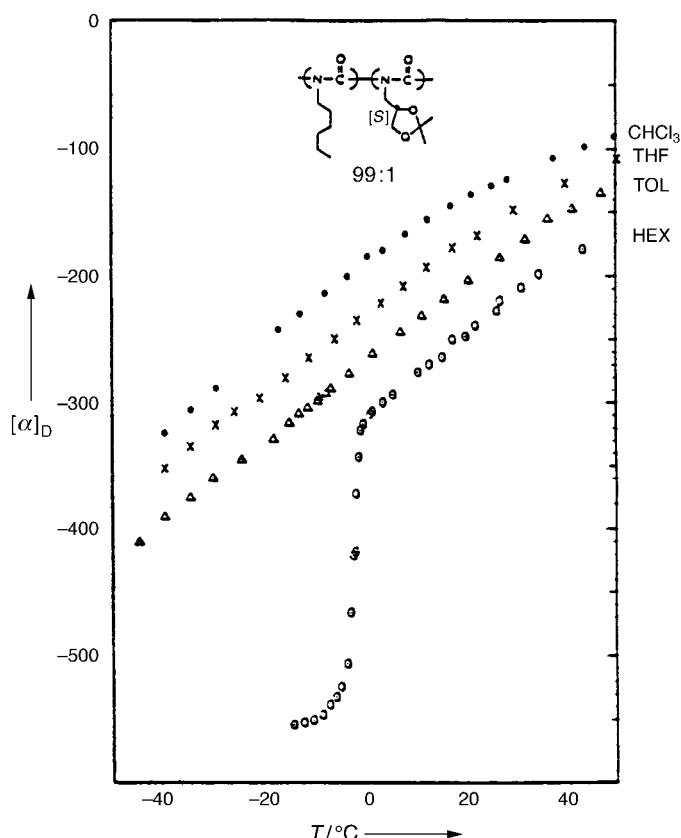


Abbildung 8. Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität bei der Wellenlänge der D-Linie für ein statistisch zusammengesetztes Copolymer aus *n*-Hexylisocyanat und einem chiralen nichtracemischen Isocyanat in Chloroform (0.54 mg mL⁻¹), Tetrahydrofuran (0.60 mg mL⁻¹), Toluol (TOL, 0.82 mg mL⁻¹) und Hexan (HEX, 0.54 mg mL⁻¹) in absteigender Reihenfolge. (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [35].)

der Wendepunkte muß bei diesem Prozeß also abnehmen. Das ist in Einklang mit dem elektronenmikroskopischen Befund^[28] parallel angeordneter, zu Faserbündeln zusammengelegter Ketten im entstandenen Gel. Die durch Wendepunkte hervorgerufenen Knicke stören diese regelmäßige Anordnung. Das Gleichgewicht, in dem die Wendepunkte stehen, wird daher so verschoben, daß ihre Zahl abnimmt. Liegt eine Helixgängigkeit im Überschuß vor, wächst dabei

der Anteil von Abschnitten mit der bevorzugten Helixgängigkeit, und die optische Aktivität nimmt, wie beobachtet, zu.^[28, 29]

Eine parallele Anordnung wie in den Polyisocyanat-Aggregaten tritt auch bei mesogenen Molekülen in Flüssigkristallen auf,^[31] und in der Tat bilden auch Polyisocyanate lyotrope Flüssigkristalle. Die Frage, welchen Einflüssen Wendepunkte in flüssigkristalliner Phase ausgesetzt sind, ist von theoretischem Interesse.^[12, 32–34] Daher wurde eine Reihe von Copolymeren von *n*-Hexylisocyanat mit wechselnden Anteilen eines der beiden Enantiomere von 2,6-Dimethylheptylisocyanat synthetisiert. Wir erhielten so Kettenmoleküle nur einer Helixgängigkeit ohne Wendepunkte und Ketten mit Abschnitten entgegengesetzter Gängigkeit mit Wendepunkten.

Eine nematische Phase von Poly(*n*-hexylisocyanat) in Toluol wurde mit diesen Copolymeren dotiert, dabei wurden cholesterische Flüssigkristalle erhalten. In Abbildung 9^[36] wurde die Größe $2\pi/\text{Ganghöhe}$, die die Ganghöhencharakteristik der kontinuierlich gewundenen cholesterischen Anordnung definiert, gegen den Parameter X_r , der die optische

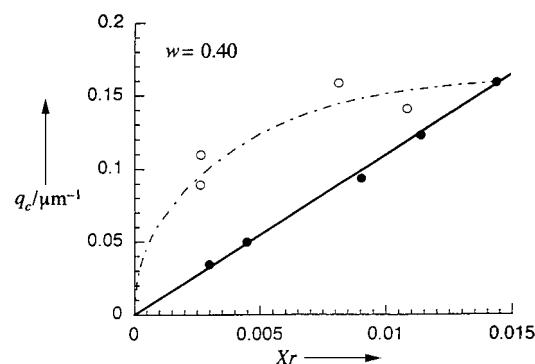


Abbildung 9. Auftragung der cholesterischen Wellenzahl $2\pi/\text{Ganghöhe}$ gegen den Parameter X_r , der das Verhältnis rechts- und linksgängiger Einheiten angibt, für optisch aktive Polyisocyanate, die als Dotierungsmittel für lyotrope Flüssigkristalle aus Poly(*n*-hexylisocyanat) verwendet wurden. Offene Kreise: Polymere mit links- und rechtsgängigen Abschnitten innerhalb jeder Kette; Vollkreise: Mischungen aus rein rechts- oder rein linksgängigen Ketten. Die Polymer-Gesamtkonzentration in Toluol beträgt 40%. (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [36].)

Drehung in verdünnter Lösung bei einer konstanten Konzentration des Dotierungsmittels bezeichnet, aufgetragen. Abbildung 9 enthält zwei Sätze von Daten: Die ausgefüllten Kreise beziehen sich auf Mischungen spiegelbildlicher Ketten unterschiedlicher Zusammensetzung mit nur einer Helixgängigkeit. Die leeren Kreise stehen für Polyisocyanat-Ketten mit Abschnitten verschiedener Gängigkeit innerhalb einer Kette. Bei Dotierung mit Mischungen aus entweder rechts- oder linksgängigen Polymeren besteht eindeutig ein linearer Zusammenhang zwischen der Eigenschaft der cholesterischen Flüssigkristalle (Ordinate) und der Eigenschaft der verdünnten Lösung (Abszisse). Dagegen ist die Beziehung zwischen Helices mit gleichen Anteilen rechts- und linksgängiger Abschnitte innerhalb einer Kette und der cholesterischen Ganghöhencharakteristik nichtlinear.

Diese Nichtlinearität für Polyisocyanate mit alternierenden helicalen Abschnitten wird vermutlich dadurch verursacht, daß das Verhältnis rechts- und linksgängiger Einheiten aus der optischen Aktivität verdünnter Lösungen ermittelt wurde und im flüssigkristallinen Zustand nicht gilt. In der Tat weisen die Daten, die für die Dotierungsmittel mit helicalen Abschnitten (offene Kreise in Abbildung 9) eine engere Verwindung (eine kleinere Ganghöhe) anzeigen, auf einen größeren enantiomeren Überschuß dieser Dotierungsmittel im Flüssigkristall als in verdünnter Lösung hin. Der Anteil von Abschnitten mit der begünstigten Helixgängigkeit wächst also auf Kosten der anderen. Dieses Verhalten ist zu erwarten, wenn die Zahl der Wendepunkte im Flüssigkristall niedriger ist als in einer isotropen Lösung. Damit liegt hier ein Beispiel für dieses gesuchte Phänomen vor.^[32, 33, 37]

Die Details der mit Kraftfeldrechnungen^[27] bestimmten Wendepunkts-Konformation sind in Abbildung 10 wiedergegeben. Die Abwinkelung und Starrheit der Polyisocyanat-Kette lassen vermuten, daß eine Bewegung des Wendepunkts zahlreiche Einheiten auf beiden Seiten zwingen würde, dieser



Abbildung 10. Darstellung eines anhand von Kraftfeldrechnungen generierten Wendepunkts in einem helicalen Polyisocyanat. (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [3].)

zu folgen. Davon wäre ein großes Volumenelement betroffen. Im Glaszustand, in dem die weitgehende Verschlingung der Ketten die Beweglichkeit behindert, wäre diese Bewegung daher stark eingeschränkt oder gar unmöglich. Als Gedankenexperiment beschichte man ein Trägermaterial mit einem optisch aktiven Polyisocyanat mit Wendepunkten zwischen rechts- und linksgängigen Abschnitten bei einer Temperatur weit unterhalb der Glasübergangstemperatur. Bei steigender Temperatur kann das Polyisocyanat auf die Zunahme an Wärmeenergie nicht reagieren und geriete, wie das umgebende Glas, aus dem Gleichgewicht. Die Temperatur wäre also zu hoch für die niedrige Zahl an Wendepunkten. Beim

Erreichen des Schmelzpunkts äquilibrierte das System, und die Zahl der Wendepunkte und die optische Aktivität nähmen schlagartig ab.

Die Durchführung dieses Experiments wurde möglich, als es gelang,^[38] bestimmte funktionalisierte Polyisocyanate mit Copolymeren von Styrol und Vinylphenol zu mischen. Es entstand ein Material ohne Doppelbrechung, bei dem die optische Aktivität des Polyisocyanats im festen Zustand messbar war. Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse und zum Vergleich auch die Variation der optischen Aktivität mit der

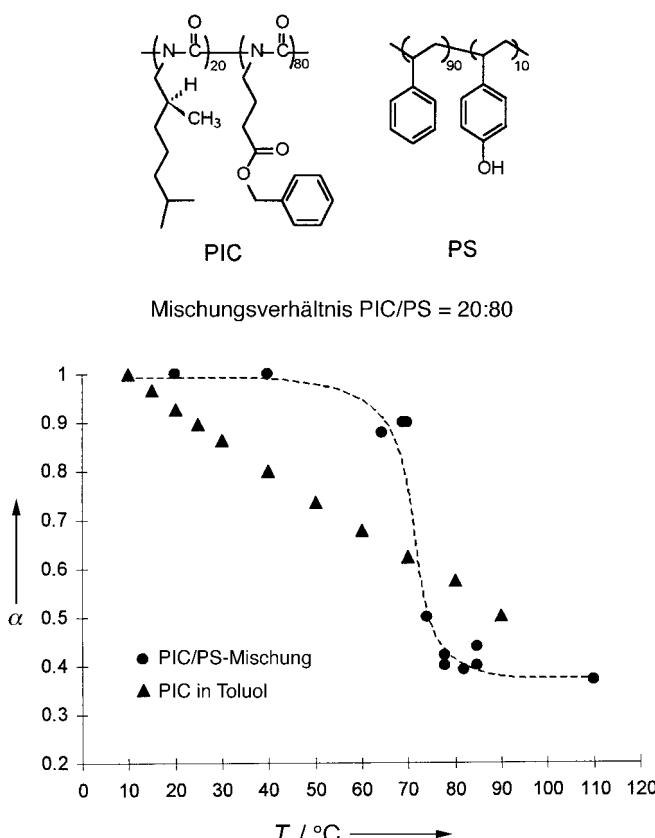


Abbildung 11. Temperaturabhängigkeit der chiroptischen Eigenschaften eines Polyisocyanats mit ungleichen Anteilen rechts- und linksgängiger helicaler Abschnitte in verdünnter Toluol-Lösung und in einer amorphen Mischung mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 70 °C. α = normalisierte optische Aktivität; PIC = Polyisocyanat; PS = Polystyrol.

Temperatur in Lösung.^[39a] Die starke Änderung der optischen Aktivität bei der Glasübergangstemperatur bestätigt die oben angestellten Überlegungen und ist konsistent mit der aus der Kraftfeldrechnung erhaltenen gewinkelten Wendepunktskonformation (siehe Abbildung 10). Vor kurzem haben wir dieses Konzept auf Bewegungen ausgedehnt, die bei der Racemisierung von 1,1'-Binaphthylen mit Oligophenyl-„Paddeln“ unterschiedlicher Länge an den Positionen 6 und 6' auftreten. Wir bestimmten den Einfluß der Länge (der Zahl der Phenylgruppen) der Paddel auf die Hinderung der Bewegung beim Glasübergang in einigen Polymeren und fanden ein neuartiges Verfahren der Korrelation von Längenskalierung und Bewegung in polymeren Gläsern und Schmelzen.^[39b]

3.5. Das gelöschte statistische Feld

Wenn die chirale Information, die die beiden Helixgängigkeiten des Polyisocyanates unterscheidet, nicht, wie im Fall der Deuteriumsubstitution oder der chiralen Solvatation, gleichmäßig entlang der Kette verteilt ist, muß das Ising-Modell leicht modifiziert werden. Das führt zu einer wichtigen Änderung bei der daraus abgeleiteten Zustandssumme. Die Entwicklung algebraischer Ausdrücke wie der Gleichungen (1) und (2) aus der Zustandssumme setzt voraus, daß alle Monomere in gleicher Weise durch die chirale Information beeinflußt werden. Das Ising-Modell für den einheitlichen chiralen Einfluß ist in Gleichung (3) wiedergegeben, das für eine statistische Verteilung der chiralen Information in Gleichung (4).

$$H = -\frac{1}{2}\Delta G_r \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - \Delta G_h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (3)$$

$$H = -\frac{1}{2}\Delta G_r \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - \sum_{i=1}^N \Delta G_{h,i} \sigma_i \quad (4)$$

Die Ising-Modelle [Gl. (3) und (4)] finden breite Anwendung in der statistischen Physik zur Beschreibung der kooperativen Eigenschaften eindimensionaler magnetischer Materialien. In magnetischen Systemen ist σ_i der Spinzustand, der das lokalisierte magnetische Moment repräsentiert und die Werte +1 oder -1 annehmen kann. Der erste Term des Hamilton-Operators H stellt den Energieaufwand einer Trennung zwischen Bereichen entgegengesetzten Spins dar, der zweite Term die Energie eines einzelnen Spins, der mit dem lokalen magnetischen Feld wechselwirkt. Bei Polyisocyanaten entspricht der Spin σ_i der lokalen Helixgängigkeit, der erste Term des Hamilton-Operators dem Energieaufwand eines Wendepunkts und der zweite Term dem lokalen Chiralitätsbeitrag. In der üblichen Ising-Notation hat der erste Term den Koeffizienten J und der zweite den Koeffizienten h . Wir ersetzen diese Koeffizienten hier durch $\frac{1}{2}\Delta G_r$, bzw. ΔG_h , um die Verwendung dieser Koeffizienten für Polyisocyanate zu betonen.

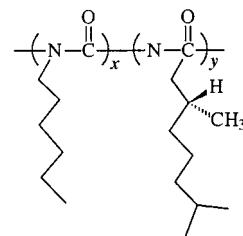
Die Verschiebung des Terms ΔG_h unter die Summe in den Gleichungen (3) und (4) spiegelt die Natur der chiralen Information wider. In Gleichung (3) für ein einheitliches Chiralitätsfeld wird auf alle Monomereinheiten in der Kette der gleiche Einfluß ausgeübt. Im Fall von Gleichung (4) kann jede Einheit der Kette jedoch einem anderen chiralen Einfluß ausgesetzt sein. Deshalb wird der Term $\Delta G_{h,i}$ verwendet, der in der Summation erscheinen muß. Leider erfordert die Bestimmung der aus Gleichung (4) abgeleiteten Zustandssumme die präzise Kenntnis der chiralen Information, die von der Verteilung der Chiralitätsbeiträge entlang der Kette abhängt. Dies wird als gelöschtes statistisches Feld („quenched random field“) bezeichnet. Beispielsweise würde in einem aus chiralen und achiralen Bausteinen statistisch zusammengesetzten Copolymer jedes unterschiedliche Kettenmolekül eine eigene Zustandssumme erfordern. Die für ein einheitliches Chiralitätsfeld entwickelte Theorie [Gl. (1) – (3)] ist für diese Systeme daher nicht anwendbar. Wie können aber nun solche statistisch zusammengesetzten Polymere, die

synthetisch zugänglich sind (siehe unten), theoretisch behandelt werden?

Analog zu den Arbeiten der italienischen Forscher, die Copolymeren von Enantiomeren und von chiralen und achiralen Monomeren synthetisierten (Abbildungen 3 und 4),^[1, 4, 7-9] wurden gemischte Polyisocyanate hergestellt. Bei diesen Copolymeren, bei denen ein gelöschtes statistisches Feld vorliegt, bestimmen die mechanistischen Details der Copolymerisation die resultierende chirale Information (Abbildung 12,^[35] Tabelle 3).^[40, 41] Die Charakteristika kooperativen Verhaltens werden auch hier anhand der nichtlinearen Beziehungen zwischen dem Enantiomerengehalt der eingesetzten Monomere und den chiroptischen Eigenschaften des Polymers sichtbar.

Die Daten in Tabelle 3 zeigen qualitativ, daß ein kleiner Teil chiraler Monomere, die in der Kette statistisch zwischen achirale Einheiten eingebaut sind, zu einem weit überproportionalen Überschuß einer Helixgängigkeit führt. Schon ein Anteil chiraler Monomere von nur 15 % führt praktisch zur gleichen optischen Aktivität wie eine nur aus chiralen Ein-

Tabelle 3. Spezifische optische Drehung von Polyisocyanat-Copolymeren.^{[a, b][35]}



| x | y | $[\alpha]_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{+20}$ |
|------|-----|-------------------|--------------------|
| 100 | 0 | 0 | 0 |
| 99.5 | 0.5 | -140 | -66 |
| 97.7 | 2.3 | -379 | -231 |
| 85 | 15 | -532 | -480 |
| 0 | 100 | -514 | -500 |

[a] In CHCl_3 ($c = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$). [b] $x = \text{Mol-\% } n\text{-Hexylisocyanat}, y = \text{Mol-\% 2,6-Dimethylheptylisocyanat}$.

heiten aufgebaute Kette. Sogar bei einem Gehalt an chiralen Monomeren von nur 0.5 % ist die optische Aktivität bereits groß. Ferner tritt bei Polymeren, deren optische Aktivität auf das Vorliegen nicht nur einer Helixgängigkeit hinweist, eine starke Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität auf. Dies steht in Einklang mit der exponentiellen Abhängigkeit der Zahl der Wendepunkte von der Temperatur. Wie oben für das einheitliche Chiralitätsfeld geschildert, ist die Zahl der Wendepunkte bei niedrigerer Temperatur kleiner. Daher ist die Länge homogener Domänen dann größer und die Kooperativität sowie der Einfluß der chiralen Einheiten stärker. Diese Untersuchungen wurden als „Sergeants-and-Soldiers“-Experimente bezeichnet, wobei mit „Sergeants“ die chiralen und mit „Soldiers“ die achiralen Einheiten gemeint sind.^[35]

Abbildung 12 zeigt die überraschenden Ergebnisse der Untersuchung eines Polyisocyanats, dessen Monomer aus einer Citronellinsäure, 3,7-Dimethyl-6-octensäure (Aldrich), synthetisiert wurde, die als fast vollständig racemisch beschrieben wird. Das CD-Spektrum des Polymers ist jedoch identisch mit dem eines aus fast enantiomerenreinen Monomeren synthetisierten. Der Enantiomerenüberschuß im „racemischen“ Monomer betrug in Wahrheit 12 %. Schon ein Enantiomerenüberschuß von 2 % liefert ein CD-Signal mit einem Drittel der Intensität derjenigen für ein Polymer mit nur einer Helixgängigkeit. Dieses Phänomen wird als Mehrheitsregel („majority rule“) bezeichnet. Es läßt sich durch die Übernahme der Gängigkeit der vorherrschenden Monomere durch die in Unterzahl vorhandenen Einheiten erklären, wodurch die Zahl der Wendepunkte verringert wird.^[40]

Die theoretische Analyse der Ergebnisse geht vom Ising-Modell in Form der Gleichung (4) aus. Für die Anwendung der Theorie der Kooperativität sind daher spezielle Verfahren notwendig. Die gewonnenen Einblicke in die Natur der Kooperativität stehen in völligem Gegensatz zur Intuition.

Eine Möglichkeit zur Anwendung des Ising-Modells auf das gelöschte statistische Feld besteht in einer numerischen Transfer-Matrix-Rechnung.^[42, 43] Dazu werden bestimmte Anordnungen der Monomere entlang des Kettenrückgrats spezifiziert, die die Randbedingung der „Zufälligkeit“ erfüllen. Da die Charakteristika des Chiralitätsfelds dabei mit-

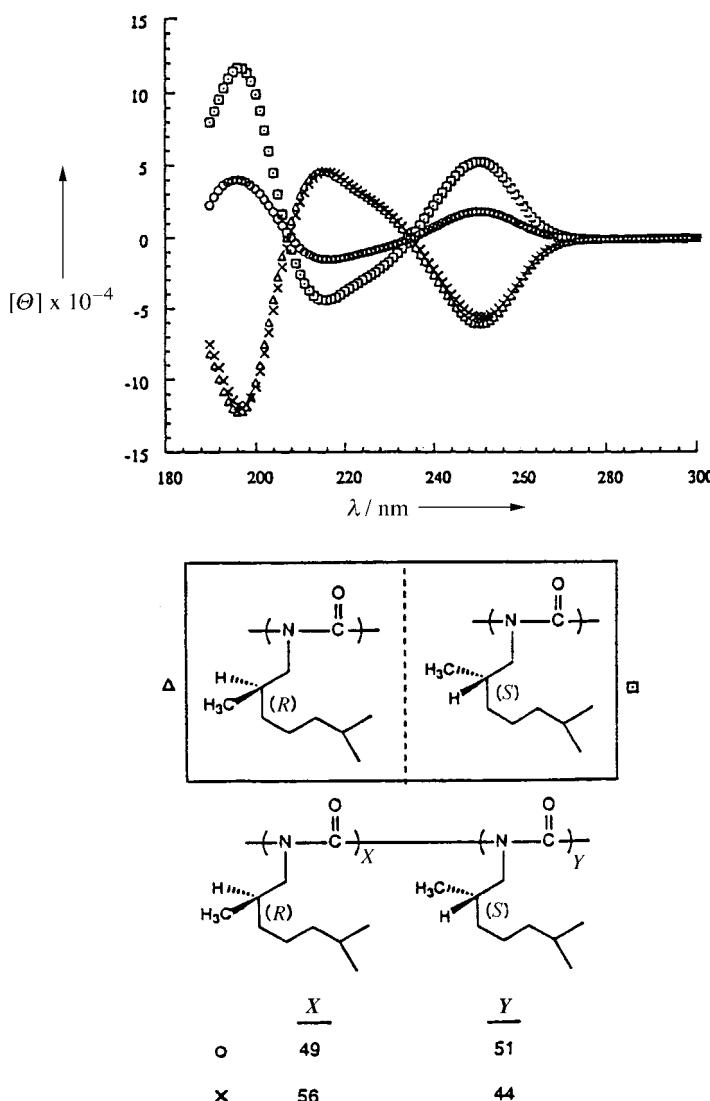


Abbildung 12. CD-Daten für statistische Copolymeren aus enantiomeren Monomeren. $\Theta \times 10^{-4}$ ist in der Einheit $\text{deg cm}^2 \text{dmol}^{-1}$ angegeben. (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [40].)

erfaßt werden, kann jede mögliche reale Anordnung theoretisch behandelt und anschließend der Mittelwert gebildet werden. Sofern eine zur realistischen Beschreibung des Systems ausreichende Zahl von Anordnungen berücksichtigt wurde, ist bei ausreichend zur Verfügung stehender Rechenzeit die optische Aktivität als Funktion der Energieparameter und des Polymerisationsgrads berechenbar. Die Rechnungen sind sehr aufwendig, die Ergebnisse lassen sich aber mit den Messungen der Beziehung zwischen N und $[\alpha]$ korrelieren und liefern präzise Werte für ΔG_r und ΔG_h . Die gewonnenen Informationen sind wichtig für die Arbeiten auf diesem Gebiet, tragen aber nicht zum qualitativen Verständnis der Wechselwirkung der unterschiedlichen Parameter miteinander oder ihrem Einfluß auf die Eigenschaften des kooperativen Systems bei.

Für den Spezialfall eines Copolymers mit den Anteilen r und $1 - r$ an chiralen bzw. achiralen Monomeren wurde ein analytisches Näherungsverfahren entwickelt (Tabelle 3). Für die chiralen und achiralen Einheiten gilt $\Delta G_{h,i} = \Delta G_h$ bzw. $\Delta G_{h,i} = 0$. Die charakteristische Domänengröße L wird auf die gleiche Weise bestimmt wie im Fall des deuterierten Polyisocyanats beim einheitlichen Chiralitätsfeld (siehe Abschnitt 3.2), also durch die Beziehung $L = \exp(\Delta G_r/RT)$. Ausgenommen davon sind kurze Polymerketten, in denen der Polymerisationsgrad N die Domänengröße begrenzt. Der Chiralitätsordnungsparameter M wird nun definiert als Anteil der optischen Aktivität einer helicalen Kette mit nur einer Gängigkeit. Für ein statistisch aufgebautes Copolymer aus chiralen und achiralen Monomeren kann M durch das gesamte Chiralitätsfeld ausgedrückt werden, das gemäß Gleichung (5) auf eine Domäne der Länge L wirkt.^[42]

$$M = \tanh(rL\Delta G_h/RT) \quad (5)$$

Wie oben gezeigt, können alle Energieterme in Gleichung (5) als Funktion von ΔG_r und ΔG_h ausgedrückt werden. Eine Abschätzung dieser Werte ermöglicht also eine Vorhersage der optischen Aktivität als Funktion des Anteils r an chiralen Einheiten. Dem Verlauf des Tangens hyperbolicus entsprechend wird sich die optische Aktivität bei kleinen Werten von r linear mit r ändern. Bei einem Wert von r , der von den Energieparametern abhängt, wird dann eine Sättigung eintreten. Dies geschieht bei den experimentellen Daten in Tabelle 3 schon bei kleinen r -Werten. In einer numerischen Analyse wurde Gleichung (5) an diese Daten angepaßt. So wurde eine Punktwolke in der $(\Delta G_h, \Delta G_r)$ -Ebene erhalten, die den experimentellen Ergebnissen entspricht. Setzt man für ΔG_r den Wert ein, der für das einheitliche Chiralitätsfeld ermittelt wurde, kann ΔG_h bestimmt werden.^[42] Gleichung (5) liefert eine genaue Beschreibung der Kooperativitätsfaktoren für Copolymere aus chiralen und achiralen Monomeren. Über die qualitative Aussage hinaus, daß eine Zunahme von L oder ΔG_h und eine Abnahme der Temperatur zur Zunahme des Überschusses einer Helixgängigkeit und damit von M und der optischen Aktivität führen muß, vermittelt Gleichung (5) keine tieferen Einblicke.

Dieses „Sergeants-and-Soldiers“-System^[35] wurde zusätzlich mit den oben beschriebenen numerischen Transfer-Matrix-Rechnungen untersucht. Ferner wurde eine große

Bandbreite von Proben mit enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt; beides zusammen lieferte genaue Werte für die Energieparameter.^[43] Die theoretischen Arbeiten lassen wenig Zweifel an der Genauigkeit des Konformationsmodells dieses Polymers.

Wir analysierten das gelöste statistische Feld eines Copolymers aus enantiomeren Einheiten (Abbildung 12) mit dem analytischen Näherungsverfahren. Dabei traten zwei überraschende Fakten über die Wirkung der Kooperativität zutage, die das experimentelle Vorgehen stark beeinflußten. In einem Copolymer aus enantiomeren Monomeren seien p und $1 - p$ die Anteile an statistisch verteilten Enantiomeren. Für die rechtsgängigen Monomere gelte $\Delta G_{h,i} = +\Delta G_h$, für die linksgängigen $\Delta G_{h,i} = -\Delta G_h$, und ΔG_r sei wieder die Energie des Wendepunkts. Eine analytische Näherung ergibt dann, daß die Domänengröße L einer Helixgängigkeit nicht nur durch ΔG_r und die Temperatur bestimmt wird, sondern in interessanter Weise auch von ΔG_h abhängt. Dies wird in den Gleichungen (6) – (8)^[44] quantifiziert. Wie erwartet nimmt der Chiralitätsordnungsparameter M , d.h. der Überschuß einer Gängigkeit und damit die optische Aktivität, mit der Domänengröße L und dem Enantiomerenüberschuß $p - \frac{1}{2}$ zu.

$$L_{rf} = (\Delta G_r / 2\Delta G_h)^2 \quad (6)$$

$$1/L = 1/L_{rf} + 1/L_{th} + 1/N \quad (7)$$

$$M = \operatorname{erf}[(2L)^{1/2}(p - \frac{1}{2})] \quad (8)$$

Die Fehlerfunktion ($\operatorname{erf} = \text{error function}$) kann wie folgt beschrieben werden: Liegt eine Gauß-Verteilung um den Nullpunkt vor, wird eine Bewegung entlang der Abszisse durch die rechte Seite von Gleichung (8) beschrieben. Kleine Verschiebungen überstreichen am Nullpunkt eine viel größere Fläche unter der Kurve als weiter außen. Die überstrichene Fläche entspricht M . Je steiler die Gauß-Verteilung ist, desto schneller wächst M bei kleinen Zunahmen des Enantiomerenüberschusses. Die Fehlerfunktion liefert bei kleinen Änderungen des Enantiomerenüberschusses im Bereich des racemischen Gemisches also weit größere Änderungen der optischen Aktivität als äquivalente Änderungen bei höheren ee -Werten. Die optische Aktivität sollte sich also nur im Bereich des racemischen Gemisches stark ändern und schon weit vor Erreichen eines enantiomerenreinen Systems den Wert für eine Helix mit nur einer Gängigkeit annehmen.

Der Term L_{rf} beschreibt die Domänengröße in einem statistischen Feld, die durch die Konkurrenz zwischen den Enantiomeren bezüglich der Helixgängigkeit des Rückgrats beeinflußt wird. Diese Konkurrenz, die weder in Systemen mit einheitlichem Feld noch beim gelösten Feld chiraler und achiraler Einheiten auftritt, ist einer der faszinierenden Aspekte enantiomerer Copolymere. Zunächst aber wollen wir darauf eingehen, wie die Domäne, die schließlich die Kooperativität determiniert, selbst bestimmt wird. In „Sergeants-and-Soldiers“-Copolymeren, in deuterierten Polyisocyanaten oder bei der chiralen Solvatation wird der kooperative Abschnitt durch ΔG_r und T bestimmt (siehe oben), sofern er nicht durch den Polymerisationsgrad N begrenzt wird. Bei Copolymeren aus Enantiomeren sind die Zusammenhänge wesentlich komplexer [Gl. (7)].

Gemäß Gleichung (7) wird die Domänengröße L in Gleichung (8) unter Bedingungen, unter denen der Polymerisationsgrad und die thermisch bestimmte Domäne groß sind, durch die Domänengröße im statistischen Feld dominiert. Dies trifft für alle Daten in Abbildung 12 zu.^[44] Daher kann L in Gleichung (8) durch die rechte Seite von Gleichung (6) ersetzt werden. Weil ΔG_r durch ΔG_h dividiert und dann quadriert wird, folgt, daß eine *Zunahme* des Chiralitätsbeitrags innerhalb gewisser Grenzen den Einfluß des vorherrschenden Enantiomers *verringern* wird; die optische Aktivität wird also abnehmen. Dies wird anhand der Symmetrieeigenschaften des Systems verständlich. Jede Änderung von ΔG_h wird die mehrheitlich und die in Unterzahl vorliegenden Monomere gleich stark, aber entgegengesetzt beeinflussen, so daß der Minderheitseinfluß zusammen mit der Stärke der Bevorzugung einer bestimmten Helixgängigkeit durch die vorherrschenden Monomere wächst. Aus physikalischen Gründen ist zu erwarten, daß die Stärke des „Minderheitsvotums“ die „Mehrheitsmeinung“ überstimmen sollte, indem die Kooperativität eingeschränkt wird. Dieser bei menschlichem Verhalten nur allzu bekannte Faktor tritt hier also in völlig anderem Zusammenhang bei der Kooperativität in einer eindimensionalen Polymerkette auf.

Die Theorie wurde auf die optische Aktivität von Polymeren angewandt, die durch eine Copolymerisation von Enantiomeren erhalten wurden. Die Enantiomerenüberschüsse variierten, einige sind in Abbildung 12 angegeben. Mit dem Wert von ΔG_r für deuterierte Polyisocyanate im einheitlichen Chiralitätsfeld und dem von ΔG_h für die chirale Gruppe in Abbildung 12, abgeschätzt durch eine Kraftfeldrechnung,^[27] wurde die Änderung der optischen Aktivität in Abhängigkeit vom Enantiomerenüberschuß berechnet. Die Vorhersage entspricht den experimentellen Daten, empirische Parameter sind nicht erforderlich (Abbildung 13).^[44]

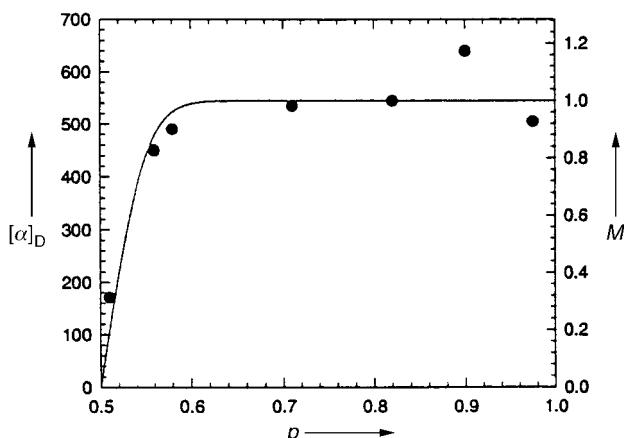


Abbildung 13. Anpassung der Theorie für das Ising-Modell des statistischen Felds an die Daten der optischen Aktivität, beide aufgetragen gegen den Enantiomerenüberschuß für ein statistisches Copolymer aus Enantiomeren. $[\alpha]_D$ ist die optische Aktivität für das statistische Copolymer bei der Wellenlänge der Natrium-D-Linie als Funktion der Enantiomerkonzentration p . Durchgezogene Linie: theoretische Vorhersage für den Chiralitätsordnungsparameter M aus Gleichung (8), die Domänengröße beträgt $L = 164$. Die Vorhersage stimmt ohne Anpassung von Parametern mit den Daten überein, nur der relative Maßstab der Ordinaten mußte angepaßt werden. (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit. [44].)

Obwohl gegenwärtig Experimente durchgeführt werden, die die Vorhersage bezüglich der Größe des Chiralitätseinflusses ΔG_h überprüfen sollen, wird die Aussage, daß ein abnehmender Minderheitseinfluß auf die Helixgängigkeit der im Überschuß vorhandenen Monomere die Domänengröße und die optische Aktivität vergrößert, auf anderem Wege getroffen. Anhand der Terpolymerisation nahezu racemischer Gemische spiegelbildlicher Enantiomere mit einem achiralen Monomer kann die Theorie^[45] so modifiziert werden, daß die Gleichungen (9) und (10) erhalten werden, die analog zu den

$$L_{rf} = 1/r(\Delta G_r/2\Delta G_h)^2 \quad (9)$$

$$M = \text{erf}[(2rL)^{1/2}(p - \frac{1}{2})] \quad (10)$$

Gleichungen (6) und (8) sind. r ist hier der Anteil chiraler Comonomere im Terpolymer. Wenn die Domäne mit statistischem Feld den Term L dominiert, kann die rechte Seite von Gleichung (9) in Gleichung (10) eingesetzt werden, und r fällt heraus. Sofern N und die thermisch bestimmte Domänengröße L_{th} also groß genug sind, um L_{rf} in der Fehlerfunktionsgleichung einzusetzen, verändert eine Verdünnung der konkurrierenden chiralen Monomere mit achiralen Einheiten nicht die optische Aktivität. Qualitativ resultiert das entscheidende Herausfallen von r daraus, daß die Verdünnung die Zahl chiraler Einheiten innerhalb einer einzelnen kooperativen Domäne nicht ändert. Dieser Verdünnungseffekt durch achirale Monomere wurde jetzt experimentell nachgewiesen, und es besteht eine exakte Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen.^[46]

Neuartige Stoffe wurden auch durch die statistische Copolymerisation enantiomerenreiner Isocyanate unterschiedlicher Struktur erhalten und untersucht. Dabei wurden die Reste so gewählt, daß entgegengesetzte Helixgängigkeiten begünstigt werden. Da die Chiralitätseinflüsse der konkurrierenden Reste unterschiedlich sind, im Gegensatz zu Enantiomeren, werden die beiden Helixgängigkeiten im Polymer in einem Verhältnis vorliegen, das nicht 50:50 beträgt – ein pseudoracemischer Zustand. Da außerdem die Temperaturabhängigkeiten dieser Chiralitätseinflüsse unterschiedlich sind, wiederum im Unterschied zu Enantiomeren, wird dieses pseudoracemische Verhältnis temperaturabhängig sein. Daraus folgt, daß das Verhältnis chiraler Comonomere, das einfach variiert werden kann, die Temperatur bestimmt, bei der die optische Aktivität verschwindet. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur jedoch nimmt die optische Aktivität mit entgegengesetzten Vorzeichen zu. Dieser ungewöhnliche Effekt, der ebenfalls durch die oben beschriebenen Methoden der statistischen Physik beschrieben werden kann, wurde kürzlich nachgewiesen.^[47]

4. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Untersuchung der hier beschriebenen Phänomene haben biogene helicale Systeme den Nachteil einer gegebenen nichtracemischen Chiralität. Für spezielle Zwecke können zwar „falsche“ Enantiomere an bestimmten Stellen eingebaut werden,^[48] insgesamt ist die Beobachtung einiger faszinierender Aspekte kooperativer Effekte in natürlichen, helicalen Strukturen aber erschwert. In artifiziellen Systemen

ist hingegen die Einführung der nichtracemischen Chiralität eine zusätzliche Erschwerung. Unsere Arbeiten zeigen, daß dieses Problem beträchtlich verringert werden kann, indem die Verstärkung der inhärenten Chiralität helicaler Verbindungen genutzt wird. Ist es vielleicht möglich, ein katalytisch wirksames, helicales Polymer für die asymmetrische Synthese zu entwerfen, bei dem der Enantiomerenüberschuß der Produkte in einem weiten Bereich vom Enantiomerenüberschuß der Monomere im Polymer unabhängig ist?^[49] Könnten analog hierzu die Eigenschaften eines chiralen Polymers, weitgehend unabhängig vom Enantiomerenverhältnis seiner Bausteine, eine chromatographische Enantiomerentrennung ermöglichen?^[50]

Helicale Anordnungen sind von beträchtlichem Interesse,^[51] und einige davon weisen Parallelen zu den oben diskutierten Ergebnissen auf. Wir hoffen daher, daß unsere Bemühungen, die theoretische Basis und die Grenzen dieser Effekte zu verstehen, auf anderen Gebieten hilfreich sein werden. Das Auftreten ähnlicher Effekte bei so unterschiedlichen Materialien wie Vinyl-Polymeren und Nylon-Analoga ist ermutigend, ebenso wie die Tatsache, daß die Mehrheitsregel auch für künstliche Polypeptide aus Enantiomerengemischen gilt.^[52] Schließlich könnten die Lamellargrenzen helicaler Polymerkristalle die Rolle der Wendepunkte spielen. Durch Tempern wäre die Verstärkung durch stereospezifisch plazierte Deuteriumatome z.B. an der 3-Position von Poly(1-butene) bestimbar. Eine Helixgängigkeit könnte im Kristall dadurch begünstigt werden.^[53]

Die hier zutage getretenen Charakteristika der Verstärkung verdeutlichen schlaglichtartig die Untauglichkeit der Strukturtheorie bei sehr kleinen Energiebeträgen, die gänzlich die chiralen Eigenschaften dieser helicalen Polymere bestimmen. Derart kleine Kräfte sind überall in der Chemie vorhanden und werden wahrscheinlich in vielen Fällen verstärkt.^[54] In Systemen, in denen die Gleichgewichtslage von stärkeren Kräften bestimmt wird (beispielsweise in Kristallen oder bei der Proteinfaltung), ist ihr Verständnis aber von geringerer Bedeutung. Dies gilt nicht nur für die Stereochemie. Solche kleinen, strukturell wenig faßbaren Kräfte können auch die Mischbarkeit von Polymeren, z.B. die von Polystyrol mit Poly(vinylmethylether), vollständig steuern. Ein Austausch aller Aren-Wasserstoffatome gegen Deuterium führt zu einer signifikant verbesserten Mischbarkeit.^[55] Sind C-H···O-R-Wasserstoffbrückenbindungen^[56, 57] zwischen Aren-Wasserstoffatomen und den Ether-Sauerstoffatomen, anziehende Wechselwirkungen, die ohne die Verstärkung durch eine große Zahl von Monomeren kaum Einfluß hätten, der Grund hierfür?

Unsere Arbeiten könnten relevant für die These sein, daß das zirkular polarisierte Licht im Weltraum durch bevorzugte photolytische Spaltung eines Enantiomers zu kleinen Enantiomerenüberschüssen führte, die zur Basis der Homochiralität irdischen Lebens wurden. Die Grundvoraussetzung dafür ist die Chiralitätsverstärkung, die ja eine stabile Helix erfordert, wie sie in biologischen Systemen häufig auftritt.^[58]

Dabei gibt es einen evolutionären Aspekt: In einem derartigen Polymer sind die in geringerer Zahl anwesenden Monomere, die sich in einem Helixabschnitt befinden, dessen Gängigkeit von den in Überzahl vorhandenen Monomeren

bestimmt ist, energiereicher; dasselbe gilt im umgekehrten Fall. Selbst ein kleiner Überschuß der vorherrschenden Monomereinheiten könnte daher die Epimerisierung der in Unterzahl vorliegenden Einheiten zur Konfiguration der vorherrschenden Monomereinheiten begünstigen. Dadurch wird der Überschuß der von den vorherrschenden Einheiten bewirkten Helixgängigkeit noch größer, und es entsteht ein Kreislauf, bei dem der Enantiomerenüberschuß entlang der Kette wächst. Das Ergebnis dieses Kreislaufs sowie der für die Auslösung des evolutionären Prozesses minimal erforderliche Überschuß einer Sorte von Monomereinheiten würden von denselben Parametern abhängen, die auch die in diesem Aufsatz diskutierte eindimensionale Kooperativität bestimmen, und sie könnten auch mit einem Modell aus der statistischen Physik theoretisch beschrieben werden. Die verringerte Entropie des enantiomerenangereicherten Systems wirkt diesem Prozeß entgegen und bestimmt seine Grenzen. Innerhalb dieser Grenzen könnte es selbst in einem Ensemble von Ketten mit insgesamt exakt gleichen Anteilen von entgegengesetzten Enantiomeren einen Überschuß eines Monomers oder seines Spiegelbild-Isomers innerhalb einzelner Ketten geben, so daß ein Epimerisierungsmechanismus es dem Ensemble ermöglichen würde, sich in Richtung eines wirklich racemischen Gemisches von Ketten zu entwickeln. Die Gültigkeit der Mehrheitsregel in bestimmten DL-Peptiden^[52] und die Vielzahl der Epimerisierungsmechanismen für die Aminosäurebestandteile legen nahe, daß diese Überlegungen auch für ein biologisch relevantes System gelten könnten.^[59, 60]

Das Zusammenspiel von klassischen stereochemischen Prinzipien und Kooperativität, die ein Kennzeichen großer molekularer Systeme ist, bietet nach wie vor ein reichhaltiges Potential für Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.

Die Arbeiten an der Polytechnic University wurden durch die Chemistry and Polymers Programs der National Science Foundation, vom Office of Naval Research sowie vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, die auch die Arbeiten an der Catholic University unterstützte, gefördert. Die Untersuchungen an der Osaka University wurden von der Mitsubishi Chemical Company (früher Mitsubishi Yuka Co.), durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research des japanischen Ministry of Education, Science, Sport and Culture sowie von der Osaka University gefördert. Außerdem wurden die Professoren Sato und Teramoto im Rahmen von CREST von Japan Science and Technology gefördert. Die Arbeiten am Naval Research Laboratory wurden durch dieses Labor und das Office of Naval Research gefördert. Schließlich danken wir Professor Kurt Mislow (Princeton University) und Professor Herbert Morawetz (Polytechnic University) herzlich für ihre Anleitung, die zu diesen Untersuchungen der Verbindung zwischen Stereochemie und Polymerwissenschaft inspirierte. Unser Dank gilt den vielen in den Literaturzitaten genannten Mitarbeitern, die am Fortschreiten dieses Projekts beteiligt waren.

Eingegangen am 4. August,
veränderte Fassung am 25. November 1998 [A 294]

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Griesheim
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3138–3154

- [1] M. Farina, *Topics in Stereochemistry* **1987**, *17*, 1–111.
- [2] a) K. Mislow, P. Bickart, *Israel J. Chem.* **1976/1977**, *15*, 1; b) Zur optischen Aktivität stereoirregulärer Polymere siehe: M. M. Green, B. A. Garetz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2831.
- [3] Für maßgebliche Arbeiten und einen Gesamtüberblick über Polyisocyanate siehe: M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, *268*, 1860.
- [4] a) P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, G. Montagnoli, *Makromol. Chem.* **1963**, *61*, 207; b) P. Pino, *Adv. Polym. Sci.* **1965**, *4*, 393; c) P. Pino, G. P. Lorenzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4745; d) P. L. Luisi, P. Pino, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2400–2405; für verwandte Arbeiten siehe: e) P. L. Luisi, O. Bonsignori, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4298; f) W. J. Bailey, E. T. Yates, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1800.
- [5] a) Siehe M. Farina in Lit. [1], S. 56–58; b) G. Allegra, P. Corradini, P. Ganis, *Makromol. Chem.* **1966**, *90*, 60–65.
- [6] a) P. Pino, *Polym. Prepr.(ACS)* **1989**, *30*(2), 433–434; b) P. Neuenschwander, P. Pino, *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 1075–1079; c) W. Hug, F. Ciardelli, I. Tinoco Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3407–3410; d) E. Klesper, IUPAC International Symposium on Macromolecules (SIM), Rio de Janeiro, **1974**, B-1, 3, 77.
- [7] a) P. Pino, C. Carlini, E. Chiellini, F. Ciardelli, P. Salvadori, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5025–5027; b) für einen anderen Ansatz zur Stützung der Hypothese siehe: I. W. Bassi, O. Bonsignori, G. P. Lorenzi, P. Pino, P. Corradini, P. A. Temussi, *J. Polym. Sci. A-2* **1971**, *9*, 193–208; moderne Methoden der CD-Spektroskopie könnten für die Lösung dieses Problems geeignet sein; siehe: *Circular Dichroism – Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody), überarb. Aufl., Wiley, New York, im Druck.
- [8] P. Pino, F. Ciardelli, G. Montagnoli, O. Pieroni, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **1967**, *5*, 307–311.
- [9] C. Carlini, F. Ciardelli, P. Pino, *Makromol. Chem.* **1968**, *119*, 244–248.
- [10] Für maßgebliche Arbeiten siehe: S. M. Aharoni, *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*, Wiley, New York, **1997**, Kap. 2.1.
- [11] U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheck, *J. Polym. Sci. A-2* **1969**, *7*, 515.
- [12] Zu den Dimensionen siehe: a) H. Murakami, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* **1980**, *13*, 345; b) M. Kuwata, H. Murakami, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2731; c) T. Itou, H. Chikiri, A. Teramoto, S. M. Aharoni, *Polym. J.* **1988**, *20*, 143; für den ersten Bericht über die Flüssigkristall-Eigenschaften siehe: d) S. M. Aharoni, *Macromolecules* **1979**, *12*, 94; weitere Beispiele und maßgebliche Arbeiten siehe: e) T. Sato, Y. Sato, Y. Umemura, A. Teramoto, Y. Nagamura, J. Wagner, D. Weng, Y. Okamoto, K. Hatada, M. M. Green, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4551.
- [13] V. E. Shashoua, W. Sweeney, R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 866.
- [14] a) M. L. Mansfield, *Macromolecules* **1986**, *19*, 854; b) A. E. Tonelli, *Macromolecules* **1974**, *7*, 628; c) T. C. Troxell, H. Scheraga, *Macromolecules* **1971**, *4*, 528; d) A. J. Bur, D. E. Roberts, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 406.
- [15] Zur ersten Synthese eines optisch aktiven Polyisocyanats am Polytechnic Institute of Brooklyn siehe: a) M. Goodman, S. Chen, *Macromolecules* **1970**, *3*, 398; b) M. Goodman, S. Chen, *Macromolecules* **1971**, *4*, 625.
- [16] M. M. Green, R. A. Gross, C. Crosby III, F. C. Schilling, *Macromolecules* **1987**, *20*, 992.
- [17] a) R. Cook, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1961; b) R. Cook, R. D. Johnson, C. G. Wade, D. J. O'Leary, B. Munoz, M. M. Green, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3454.
- [18] H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, *Polymer* **1999**, *40*, 849.
- [19] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063.
- [20] F. A. Loewus, F. H. Westheimer, B. J. Vennesland, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5018; A. Streitwieser Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5014. Für eine Übersicht siehe: D. Arigoni, E. L. Eliel, *Topics in Stereochemistry* **1969**, *4*, 127.
- [21] Strukturelle Isotopeneffekte wurden in anderen Systemen mit unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen erklärt, siehe: a) F. A. L. Anet, M. Kopelevich, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1355; b) D. A. Forsyth, J. A. Hanley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7930.
- [22] S. Lifson, C. Andreola, N. C. Peterson, M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850.
- [23] a) H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, S. Lifson, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1016; b) N. Okamoto, F. Mukaida, H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, S. Lifson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2878.
- [24] M. M. Green, C. Khatri, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4941.
- [25] C. A. Khatri, Y. Pavlova, M. M. Green, H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *30*, 6991.
- [26] Wichtige Beispiele: a) W. L. Jorgenson, *Chemtracts: Org. Chem.* **1991**, *4*, 91; b) D. C. Lakin, N. S. Chandrasekaran, S. N. Rao, D. P. Spangler, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3356.
- [27] S. Lifson, C. E. Felder, M. M. Green, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4142.
- [28] J. M. Guenet, H. S. Jeon, C. Khatri, S. K. Jha, N. P. Balsara, M. M. Green, A. Brulet, A. Thierry, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4590.
- [29] a) M. M. Green, C. A. Khatri, M. P. Reidy, K. Levon, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4723. In anderen chiralen Systemen kann eine Aggregation aus mehreren Gründen zu großen chiroptischen Änderungen führen, siehe: b) M. M. Bouman, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 385; c) S. Yue, G. C. Berry, M. M. Green, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6175.
- [30] J. M. Guenet, *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers*, Academic Press, New York, **1992**.
- [31] Wichtige Beispiele: A. M. Donald, A. H. Windle, *Liquid Crystalline Polymers*, Cambridge University Press, **1992**, S. 81.
- [32] Wichtige Beispiele: a) A. M. Gupta, S. F. Edwards, *Polymer* **1993**, *34*, 3112; b) P. Pincus, P. G. de Gennes, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1978**, *65*, 85; c) D. J. Photinos, E. T. Samulski, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10009; d) J. L. Wu, S. I. Stupp, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1994**, *32*, 285.
- [33] A. R. Khokhlov, A. N. Semenov, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2678.
- [34] a) H. Murakami, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* **1980**, *13*, 345; b) G. Conio, E. Bianchi, A. Ciferri, W. R. Krigbaum, *Macromolecules* **1984**, *17*, 856; c) T. Itou, A. Teramoto, *Macromolecules* **1988**, *21*, 2225.
- [35] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452–6454.
- [36] M. M. Green, S. Zanella, H. Gu, T. Sato, G. Gottarelli, S. K. Jha, G. P. Spada, A. M. Schoevaars, B. Feringa, A. Teramoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9810.
- [37] Für ein anderes Verfahren zur Verringerung der Zahl der Wendepunkte siehe: J. L. Baumgarten, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 175. Für eine Arbeit über die dynamischen Eigenschaften von Helixwendepunkten siehe: K. Ute, Y. Fukunishi, S. K. Jha, K. S. Cheon, B. Muñoz, K. Hatada, M. M. Green, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1304.
- [38] C. A. Khatri, M. M. Vaidya, K. Levon, S. K. Jha, M. M. Green, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4719.
- [39] a) B. T. Muellers, M. M. Green, M. Brookhart, *Polym. Prepr.(ACS)* **1998**, *39*(2), 709; J. W. Park, M. M. Green, *Polym. Prepr. (ACS)* **1998**, *39*(2), 707; b) J. W. Park, M. M. Green, *Polym. Prepr. (ACS)* **1999**, *40*(1), 532; J.-W. Park, M. D. Ediger, M. M. Green, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181–4182.
- [41] S. H. Hoke II, R. G. Cooks, B. Munoz, H. Chang, M. M. Green, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2955.
- [42] J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 1728.
- [43] H. Gu, T. Sato, A. Teramoto, L. Varichon, M. M. Green, *Polym. J.* **1997**, *29*, 77; H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, S. K. Jha, C. Andreola, M. P. Reidy, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6362.
- [44] J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 58.
- [45] J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2488.
- [46] S. K. Jha, K. S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1665.
- [47] K. S. Cheon, J. V. Selinger, M. M. Green, *Angew. Chem.*, eingereicht. Wir danken Professor K. Matyjaszewski (Carnegie Mellon University) für hilfreiche Diskussionen zu diesem Ansatz.
- [48] a) G. Kreil, *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, *66*, 337; b) G. Kreil, *Science* **1994**, *266*, 996.

- [49] Zur Chiralitätsverstärkung in der asymmetrischen Synthese aus einer gänzlich anderen Quelle siehe: M. Kitamura, S. Suga, H. Oka, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9800; C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2922.
- [50] Für eine exzellente, neue Übersicht mit wichtigen Beispielen siehe: Y. Okamoto, E. Yashima, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1072–1095; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1020.
- [51] Für wichtige Beispiele bis ca. 1995 siehe Lit. [47] in Lit. [3]. Für jüngere Beispiele siehe: a) K. Tasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8459; b) E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6345; c) C. De Rosa, D. Scaldarella, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4153; d) C. De Rosa, D. Capitani, S. Cosco, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8322; e) A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2763–2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2648; f) D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korbova, D. M. Walba, *Science* **1997**, *278*, 1924; g) S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173; h) H. S. Kim, J. D. Hartgerink, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4417; i) J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science* **1998**, *280*, 1427; j) V. Percec, C.-H. Ahn, G. Ungar, D. J. P. Yeadley, M. Möller, S. S. Sheiko, *Nature* **1998**, *391*, 161–164; k) D. S. Schlitzer, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2196; l) M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7424, zit. Lit.; m) E. Yashima, K. Maeda, Y. Okamoto, *Nature* **1999**, *399*, 449.
- [52] A. R. Downie, A. Elliott, W. E. Hanby, B. R. Malcom, *Proc. R. Soc. (London) A* **1957**, *242*, 325; H. Morawetz, *Macromolecules in Solution*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1975**, S. 250–251; siehe auch: F. Heitz, G. Spach, *Macromolecules* **1971**, *4*, 429; *Macromolecules* **1975**, *8*, 740.
- [53] M. Scheinfeld, BSc Thesis, Polytechnic University, New York, **1998**.
- [54] Für ein exzellentes Beispiel siehe: R. P. Rand, V. A. Parsegian, *Biochimica Biophysica Acta* **1989**, *988*, 351.
- [55] a) J. L. Halary, J. M. Ubrich, L. Monnerie, H. Yang, R. S. Stein, *Polym. Commun.* **1985**, *26*, 73; b) F. B. C. Larbi, S. Leloup, J. L. Halary, L. Monnerie, *Polym. Commun.* **1986**, *27*, 23.
- [56] M. M. Green, *Current Polym. Research (Japan)* **1990**, *36*; M. Scheinfeld, BSc Thesis, Polytechnic University, New York, **1998**, in Zusammenarbeit mit N. P. Balsara.
- [57] Für wichtige Beispiele zu dieser Art von Wechselwirkung siehe: T. Steiner, B. Lutz, J. van der Maas, N. Veldman, A. M. M. Schreurs, J. Kroon, J. A. Kanter, *Chem. Commun.* **1997**, *191*; b) T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, *727*.
- [58] M. M. Green, J. V. Selinger, *Science* **1998**, *282*, 879.
- [59] Übersichtsartikel: W. A. Bonner, *Topics in Stereochemistry* **1988**, *18*, 1. Für wichtige Beiträge zur Epimerisierung von Aminosäuren (in Proteinen oder frei) und ihren Nutzen für die Geochronologie siehe: K. M. Williams, G. G. Smith, *Origin Life* **1977**, *8*, 91; J. L. Bada in *Chemistry and Biochemistry of Amino Acids* (Hrsg.: G. C. Barrett), Chapman and Hall, New York, **1985**, Kap. 13, S. 399 ff.
- [60] Für eine neuere Übersicht über die Ideen zum Ursprung der Homochiralität und andere Aspekte von in diesem Bereich wichtigen Polymeren siehe: J. S. Siegel, *Chirality* **1998**, *10*, 24; Lit. [2b].

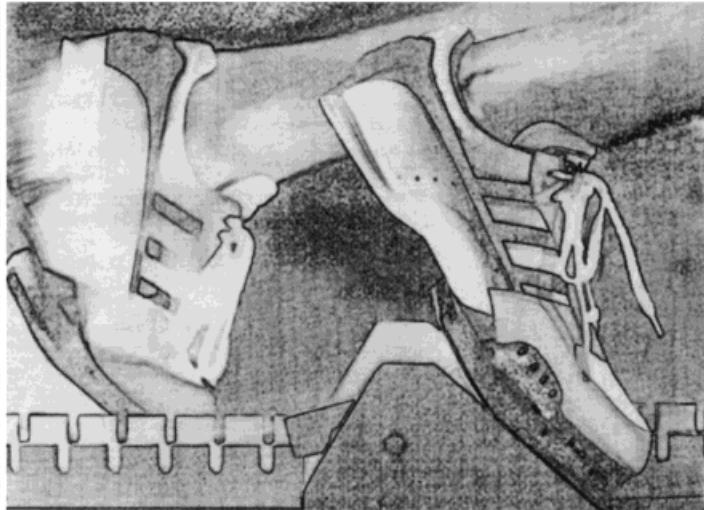
JETZT DURCHSTARTEN!

ANGEWANDTE CHEMIE

zum Studentenpreis*

- * DM 211,23 / € 108,00 für studentische GDCh-Mitglieder. Bitte fordern Sie weitere Informationen zur GDCh an.
- * DM 250,35 / € 128,00 für alle anderen Studenten. Bescheinigung erforderlich.

Weitere Infos und Bestellung unter:
Tel. (06201) 606-147 · Fax (06201) 606-117
WILEY-VCH-Leserservice
Postfach 10 11 61 · 69451 Weinheim



WILEY-VCH