

Asymmetrisch-Selektive Polymerisation von Nicht-Olefinischen Monomeren*

H. G. BÜHRER

Midland Macromolecular Institute, 1910 West St. Andrews Drive, Midland, Michigan 48640, USA**

Summary

Among the various methods of preparing optically active polymers the so-called asymmetric-selective (stereoselective) polymerization of racemic monomers is particularly attractive. Racemic compounds such as propylene oxide, propylene sulfide and α -amino acid NCA have thus been polymerized with optically active initiators to high-molecular weight optically active polymers. The interrelations between the structures of monomer and initiator on the one hand, and the stereoselectivity of the process on the other are discussed, together with some quantitative models. For highly stereoselective systems, e. g. propylene sulfide / ZnEt_2 / optically active α -glycol, this type of polymerization is also an elegant way of separating racemic mixtures kinetically.

Einleitung

In den vergangenen siebenzig Jahren wurden verschiedentlich optisch aktive Polymere hergestellt, doch eine systematische Untersuchung der Synthesemöglichkeiten und der Eigenschaften begann erst vor etwa zwanzig Jahren. Seitdem wurde erkannt, daß viele Zusammenhänge zwischen Konfiguration und Konformation von natürlich vorkommenden Makromolekülen (z. B. Polypeptiden) durch die Untersuchung von optisch aktiven Modellpolymeren aufgedeckt werden können. Neuere Untersuchungen über die selektive Adsorption und Polykondensation von Aminosäuren an Kaolinit^{1,2} deuten möglicherweise das erstmalige Auftreten von optisch aktiven Biopolymeren. Von mehr technischem Nutzen sind in vielen Fällen die Unterschiede in den Eigenschaften (Schmelzpunkt, Kristallinität, Löslichkeit usw.) zwischen optisch aktiven Polymeren und den entsprechenden inaktiven Produkten. So lassen sich beispielsweise aus Poly-L-leucin gute Fasern verspinnen, während das optisch inaktive Polymer ungenügende Fasereigenschaften zeigt³. Optisch aktive Polymere können weiter als Trägermaterialien für die chromatographische Racematspaltung⁴ und als Katalysatoren für asymmetrische Synthesen⁵ verwendet werden.

Folgende Synthesewege führen zu optisch aktiven Polymeren:

- Die Polymerisation von optisch aktiven Monomeren.
- Die polymeranaloge Umsetzung von optisch inaktiven Polymeren mit optisch aktiven niedermolekularen Verbindungen.

- Die Polymerisation von racemischen Monomeren zu optisch aktiven Polymeren, z. B. mittels optisch aktiver Initiatoren (asymmetrisch-selektive⁶ oder stereoselektive⁷ Polymerisation).
- Die Polymerisation von nicht-asymmetrisch gebauten Verbindungen, z. B. vom Typ Benzofuran⁸, Sorbinsäureester⁹ oder *cis*-2-Butenepisulfid¹⁰ mit optisch aktiven Initiatoren (asymmetrisch-induktive Polymerisation)¹¹. Hierbei entstehen während der Polymerisation asymmetrische C-Atome.
- Die Auftrennung von racemischen Polymergemischen, die aus RRRR...- und SSSS...-Makromolekülen zusammengesetzt sind. Derartige Polymere lassen sich durch eine sogenannte stereoselektive¹² (gelegentlich auch stereospezifisch oder isotaktisch genannte) Polymerisation von racemischen Monomeren mit optisch inaktiven Initiatoren herstellen.
- Der asymmetrische Abbau von racemischen Polymeren mit optisch aktiven Katalysatoren zu optisch aktiven Polymeren mit entsprechend verringertem Polymerisationsgrad¹³.

Der vorliegende Artikel gibt eine Übersicht über die asymmetrisch-selektive Polymerisation. Die Diskussion

* Eingegangen am 10. Juli 1972.

** Neue Adresse für Korrespondenz: Schüpbach AG, CH-3400 Burgdorf.

¹ T. A. JACKSON, *Experientia* 27 (1971) 242.

² T. A. JACKSON, *Chem. Geol.* 7 (1971) 295.

³ R. N. McDONALD, Inv., US Pat. 2789973 (1957).

⁴ G. MANECKE und G. GÜNZEL, *Makromol. Chem.* 51 (1962) 199.

⁵ S. TSUBOYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 35 (1962) 1004; 38 (1965) 354; 39 (1966) 698.

⁶ S. INOUE, T. TSURUTA und N. YOSHIDA, *Makromol. Chem.* 79 (1964) 34.

⁷ P. PINO, F. CIARDELLI und G. P. LORENZI, *Makromol. Chem.* 70 (1964) 182.

⁸ G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO und G. BRESSAN, *Makromol. Chem.* 43 (1961) 68.

⁹ M. FARINA, M. MODENA und W. GHIZZONI, *Rend. Acc. Naz. Lincei* 32 (1962) 91.

¹⁰ E. J. VANDENBERG, *J. Polymer Sci. A-1*, 10 (1972) 329.

¹¹ Y. TAKEDA, Y. HAYAKAWA, T. FUENO und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 83 (1965) 234.

¹² M. L. HUGGINS, G. NATTA, V. DESREUX und H. MARK, *Makromol. Chem.* 82 (1965) 1.

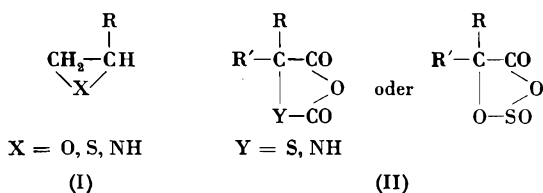
¹³ I. P. SOLOMATINA, A. D. ALIEV, B. A. KRENTSEL, *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, 13 (1971) 252.

wurde dabei auf nicht-olefinische Monomeren beschränkt, da optisch aktive Poly- α -olefine bereits ausführlich besprochen wurden¹⁴.

Die Konfigurationsbezeichnungen (R, S und D, L) wurden aus der Originalliteratur übernommen, außer für Verbindungen vom Typ (I), denen die absoluten Konfigurationssymbole R bzw. S zugeordnet wurden.

Grundlagen der asymmetrisch-selektiven Polymerisation

Um aus einem racemischen Monomer ein optisch aktives Polymer zu erhalten, ist ein dissymmetrischer Reaktionspartner erforderlich. Außer einem optisch aktiven Initiator wäre auch ein optisch aktives Lösungsmittel denkbar oder eine Fotopolymerisation mit zirkular polarisiertem Licht. Entsprechende Versuche wurden unseres Wissens nur für optisch aktive Initiatoren durchgeführt, und hier vor allem bei zwei Monomergruppen, nämlich bei zyklischen Äthern, Thioäthern und Iminen (I) und bei zyklischen Anhydriden (II):



Bei der asymmetrisch-selektiven Polymerisation dieser Verbindungen treten zwei verschiedene Mechanismen auf, nämlich der endkontrollierte¹⁵ und der katalysator-kontrollierte¹⁶ Mechanismus. Beim ersterwähnten bestimmt die Konfiguration des wachsenden Kettenendes, welcher Monomerantipode bevorzugt eingebaut wird. Wird bei einer solchen Polymerisation ein racemisches Monomeres mit einem optisch aktiven Initiator polymerisiert, so wird dieser mit den Monomerenantiomeren mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten reagieren. Die so in ungleichen Mengen entstehenden diastereomeren Produkte können nun im Prinzip je mit R- oder S-Monomeren mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten reagieren usw. Bei einem solchen Mechanismus nehmen wegen der sogenannten «Crossover»-Reaktion (S-Enden reagieren mit R-Monomer und umgekehrt) die anfänglich ungleichen Konzentrationen an R- und S-Enden mit wachsendem Abstand von der Initiator-Endgruppe, d. h. mit steigendem Polymerisationsgrad, gleiche Werte an, so daß auf diese Weise keine optisch aktiven Hochpolymeren erzeugt werden können¹⁷. Erfolgen die Wachstumsschritte jedoch stereoselektiv (Homo-propagation; R-Enden lagern nur R-Monomer an und S-Enden nur S-Monomer), so können auch durch diesen Mechanismus optisch aktive Polymere hohen Molekulargewichtes erhalten werden.

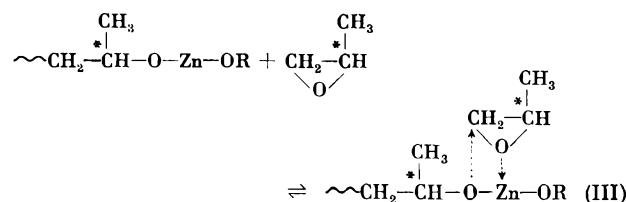
Der katalysator-kontrollierte Mechanismus spielt bei der Insertionspolymerisation eine Rolle. Hier unterliegt jeder einzelne Wachstumsschritt – nicht nur der Initia-

tionsschritt – einer direkten Stereokontrolle durch den Katalysator. Selbst bei einer nicht-stereoselektiven Polymerisation (mit «Crossover») kann hier ein optisch aktives Hochpolymer erzeugt werden. Katalysator-kontrollierte und endkontrollierte Mechanismen sollen nun am Beispiel der asymmetrisch-selektiven Polymerisation von Propylenoxid bzw. α -Aminocarbonsäure-N-carboxyanhydrid (NCA) eingehend diskutiert werden.

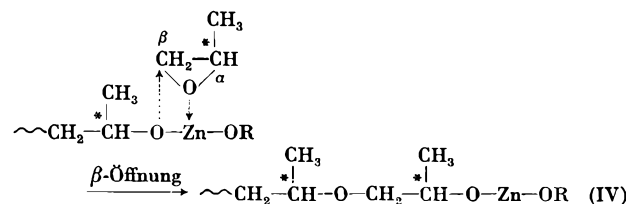
Katalysator-kontrollierter Mechanismus

Dieser Mechanismus wurde für die Propylenoxidpolymerisation erstmals von TSURUTA *et al.*¹⁶ postuliert (zur Polymerisation von Propylenoxid vgl. auch¹⁸⁻²⁰). Propylenoxid wird in Gegenwart von meist heterogenen oder mikroheterogenen Katalysatorsystemen wie $\text{ZnEt}_2/\text{Alkohol}$ nach einem Insertionsmechanismus polymerisiert⁶, wobei dem eigentlichen Wachstumsschritt (IV) eine Koordination des Monomeren (III) vorgelagert ist:

Koordination:



Insertion:



Wahrscheinlich liegt der Katalysator bei den gewählten Reaktionsbedingungen als über $\text{Zn}-\text{O}$ -Brücken verknüpftes Assoziat vor¹⁶. Diese Polymerisation verläuft weitgehend stereoselektiv, d. h. es wird ein Gemisch von RRRR...- und SSSS...-Ketten gebildet. Röntgenaufnahmen von so hergestellten Polypropylenoxiden sind praktisch identisch mit denjenigen von optisch aktiven Polypropylenoxiden²¹; außerdem läßt sich so hergestelltes Polypropylenoxid an optisch aktiven Trägermaterialien in Fraktionen mit entgegengesetztem Vorzeichen der optischen Drehung spalten^{22, 23}. TSURUTA *et al.* nahmen deshalb an, daß der Katalysator (im Falle von $\text{ZnEt}_2/\text{Alkohol}$ ist Zinkdialkoxid die aktive Spezies¹⁶) R- bzw. S-bevorzugende Stellen in gleicher Zahl besitzt, die zu einem racemischen Gemisch von kristallinem R- und S-Polymer führen. Diese Selektivität kann prinzipiell im Koordinationsschritt (III) und/oder im Insertionsschritt (IV) erfolgen, doch scheint Reaktion (III) für die Stereokontrolle maßgebend zu sein²⁴.

Bei einem β -Angriff am Propylenoxid bleibt die Konfiguration des Monomeren erhalten. Amorphes Polymer wird an nicht-selektiven Stellen gebildet und besitzt R- und S-Bausteine in derselben Kette. An solchen Stellen kann ein α -Angriff stattfinden, durch den Kopf/Kopf-Strukturen entstehen. Beim α -Angriff kann sowohl Retention als auch Inversion am asymmetrischen C-Atom auftreten. Die gebräuchlichen Insertionskatalysatoren führen bei der Propylenoxidpolymerisation zu etwa 10% Kopf/Kopf- und Schwanz/Schwanz-Strukturen²⁵.

Ist nun der Katalysator selber optisch aktiv, so wird die symmetrische Verteilung der R- und S-Stellen gestört, und es werden beispielsweise RRRR...-Ketten bevorzugt aufgebaut (asymmetrisch-selektive Polymerisation). Daß tatsächlich die Konfiguration des Katalysators und nicht etwa die des letzten Kettengliedes bei der Propylenoxidpolymerisation bestimmend ist, wird durch folgende Befunde gezeigt:

- Das System ZnEt₂/Oligo-R-propylenoxid polymerisiert bevorzugt S-Propylenoxid ein²⁶. Bei einem endgruppenkontrollierten, stereospezifischen Wachstum müßte jedoch R-Propylenoxid bevorzugt polymerisiert werden.
- Copolymerisation von R- und S-Propylenoxid mit verschiedenen Katalysatorsystemen gibt nicht umgesetztes Monomer mit gleicher optischer Drehung wie die Ausgangsmischung²⁷ [vgl. Gl. (3)].
- Copolymerisation von Äthylenoxid und RS-Propylenoxid mit optisch aktiven Katalysatoren führt zu optisch aktivem nicht umgesetzten Propylenoxid²⁸. Bei dem endgruppenkontrollierten Mechanismus würde durch den Einbau von Äthylenoxideinheiten die Stereoselektivität verloren gehen. Die alternierende Copolymerisation von RS-Propylenoxid mit einem zyklischen Anhydrid führte zu ähnlichen Ergebnissen²⁹.

Daß ferner nicht die Endgruppen für das Auftreten von optischer Aktivität im Polymeren verantwortlich sein können, wird einerseits durch das hohe Molekulargewicht der kristallinen Fraktion bewiesen; andererseits zeigen durch asymmetrisch-selektive Polymerisation hergestellte Polypropylenoxide das typische Verhalten von optisch aktivem Polypropylenoxid, nämlich verschiedene Vorzeichen der optischen Drehung in Benzol und Chloroform (Poly (R-(+)-propylenoxid) ist linksdrehend in Benzol und rechtsdrehend in Chloroform³⁰).

Bei der Betrachtung der Polymerisationskinetik sind demnach folgende Fälle zu unterscheiden:

- Bei einer vollständig stereospezifisch, aber nicht asymmetrisch-selektiv verlaufenden Polymerisation besitzt der (optisch inaktive) Katalysator aktive Stellen K_R und K_S in gleicher Zahl, die jeweils nur R- bzw. S-Monomer einbauen. Es gilt

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_R [K_R] [R] \quad (1)$$

und

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_S [K_S] [S] \quad (2)$$

wobei k_R bzw. k_S die Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von R- bzw. S-Monomer an R- bzw. S-aktiven Stellen bedeuten. Mit $[K_R] = [K_S]$ und $k_R = k_S$ erhält man

$$\frac{d[R]}{d[S]} = \frac{[R]}{[S]}, \quad (3)$$

eine der idealen, azeotropen Copolymerisation entsprechende Gleichung.

- In den meisten Fällen wird nun nicht eine vollständige Stereoselektivität auftreten, so daß auch der Einbau von z. B. R-Monomer an einer S-aktiven Stelle zu berücksichtigen ist. Man erhält so anstelle von Gl. (1) und (2)

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{RR} [K_R] [R] + k_{SR} [K_S] [R] \quad (4)$$

und

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{SS} [K_S] [S] + k_{RS} [K_R] [S], \quad (5)$$

wobei z. B. k_{SR} die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation von R-Monomer an einer S-aktiven Stelle bedeutet, usw. Mit $[K_R] = [K_S]$, $k_{RR} = k_{SS}$ und $k_{RS} = k_{SR}$ erhält man wieder Gl. (3).

- Bei Verwendung eines optisch aktiven Katalysators ist $[K_R] \neq [K_S]$, aber $k_{RR} = k_{SS}$ und $k_{RS} = k_{SR}$ und damit

$$\frac{d[R]}{d[S]} = \frac{[R](k_{RR}[K_R] + k_{SR}[K_S])}{[S](k_{SS}[K_S] + k_{RS}[K_R])} \quad (6)$$

¹⁴ P. PINO, *Adv. Polymer Sci.* 4 (1965) 393.

¹⁵ K. MATSUURA, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 85 (1965) 284.

¹⁶ T. TSURUTA, S. INOUE, M. ISHIMORI und N. YOSHIDA, *J. Polymer Sci. C*, 4 (1963) 267.

¹⁷ H. L. FRISCH, C. SCHUERCH und M. SZWARC, *J. Polymer Sci.* 11 (1953) 559.

¹⁸ J. FURUKAWA und T. SAEGUSA, *Polymerization of Aldehydes and Oxides*, *Polymer Reviews* 3, Interscience, 1963.

¹⁹ T. TSURUTA, in *The Stereochemistry of Macromolecules*, Vol. 2, A. D. KETLEY, ed., M. Dekker, New York 1967, S. 177.

²⁰ Y. ISHII und S. SAKAI, in *Ring-Opening Polymerization*, K. C. FRISCH und S. L. REEGER, ed., M. Dekker, New York 1969, S. 13.

²¹ C. C. PRICE und M. OSGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4787.

²² T. TSURUTA, S. INOUE und I. TSUKUMA, *Makromol. Chem.* 84 (1965) 298.

²³ J. FURUKAWA, S. AKUTSU und T. SAEGUSA, *Makromol. Chem.* 94 (1966) 68.

²⁴ C. C. PRICE und R. SPECTOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2069.

²⁵ S. INOUE, I. TSUKUMA, M. KAWAGUCHI und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 103 (1967) 151.

²⁶ S. INOUE, Y. YOKOTA, N. YOSHIDA und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 90 (1966) 131.

²⁷ T. TSURUTA, S. INOUE, N. YOSHIDA und Y. YOKOTA, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 191.

²⁸ Y. KUMATA, J. FURUKAWA und T. SAEGUSA, *Makromol. Chem.* 105 (1967) 138.

²⁹ K. MATSUURA, T. TSURUTA, Y. TERADA und S. INOUE, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 258.

³⁰ S. INOUE, T. TSURUTA und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 53 (1962) 215.

Mit $[K_R]/[K_S] = B$ und $k_{RR}/k_{RS} = k_{SS}/k_{SR} = C$ erhält man

$$\frac{d[R]}{d[S]} = \frac{[R]}{[S]} \left(\frac{CB + 1}{C + B} \right) \quad (7)$$

Sofern sowohl das Verhältnis der Konzentrationen der R- und S-aktiven Stellen als auch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten zeitunabhängig ist, kommt man zu der Beziehung

$$\frac{d[R]}{d[S]} = \text{const} \frac{[R]}{[S]} = r \frac{[R]}{[S]} \quad (8)$$

Gl. (8) gibt integriert

$$\frac{[R]}{[R]_0} = \left(\frac{[S]}{[S]_0} \right)^r \quad (9)$$

Statt der Konzentrationen [R] und [S] setzt man den Umsatz x und die optische Drehung α des nichtreagierten Monomeren (α_0 ist die optische Drehung des reinen R- oder S-Monomeren):

$$\alpha = \alpha_0 \frac{[S] - [R]}{[R] + [S]} \quad (10)$$

$$x = \frac{([R]_0 - [R]) + ([S]_0 - [S])}{[R]_0 + [S]_0} = 1 - \frac{[R] + [S]}{[R]_0 + [S]_0} \quad (11)$$

Mit $[R]_0 = [S]_0$ (racemische Monomermischung) und Gl. (10) und (11) folgt

$$\frac{[R]}{[R]_0} = (1 - \alpha/\alpha_0)(1 - x) \quad (12)$$

und

$$\frac{[S]}{[S]_0} = (1 + \alpha/\alpha_0)(1 - x) \quad (13)$$

Eingesetzt in Gl. (9) ergibt sich die erstmals von FURUKAWA *et al.*³¹ für die asymmetrische Adsorption von RS-Propylenoxid am Katalysatorsystem $\text{FeCl}_3/\text{Propylenoxid}/\text{Wasser}/(+)\text{-Bornyläthyläther}$ abgeleitete Beziehung

$$(1 - x)^{1-r} = \frac{(1 + \alpha/\alpha_0)^r}{1 - \alpha/\alpha_0} \quad (14)$$

bzw.

$$\ln [(1 - x)(1 - \alpha/\alpha_0)] = [r/(1 - r)] \ln \frac{1 + \alpha/\alpha_0}{1 - \alpha/\alpha_0} \quad (15)$$

Für $\alpha \ll \alpha_0$ erhält man die oft verwendete Formel

$$\alpha = -\alpha_0 \frac{r-1}{r+1} \ln(1 - x) \quad (16)$$

Durch Auftragen von α als Funktion von $\ln(1 - x)$ sollte man eine Gerade erhalten, aus deren Neigung bei Kenntnis von α_0 die Konstante r berechnet werden kann.

r aus Gl. (8) wurde von verschiedenen Autoren verschieden interpretiert; so als Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten k_R/k_S ³², als Produkt aus dem Verhältnis von Geschwindigkeitskonstanten und dem Verhältnis von Adsorptionsgleichgewichtskonstanten $(k_R/k_S) \cdot (K_R/K_S)$ ³¹ und als zusammengesetzte Größe entsprechend Gl. (7)³³. r kann jedoch nur dann mit dem Verhältnis k_R/k_S identisch sein, wenn die Reaktion voll-

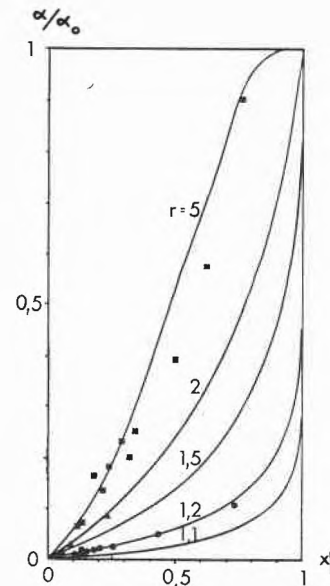


Abb. 1: Abhängigkeit der optischen Reinheit α/α_0 des Monomeren vom Umsatz x der Monomeren bei der Polymerisation verschiedener racemischer Monomere. Die eingezeichneten Kurven wurden über Gl. (14) mit r -Werten von 5, 2, 1,5, 1,2 und 1,1 berechnet

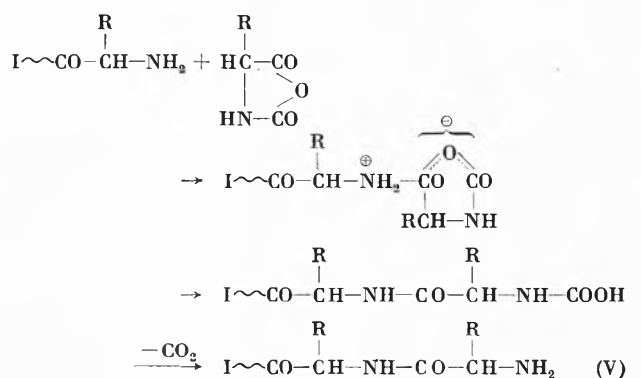
- (■) Propylensulfid/R-(−)-3,3-Dimethylbutandiol-1,2; $r = 3,5^{32}$
- (▲) Propylenoxid/ZnEt₂/(+)-Borneol; $r = 1,9^6$
- (●) Propylenoxid/ZnEt₂/L-Phenylalanin; $r = 1.19^{50}$

ständig stereoselektiv verläuft, was im Einzelfall zu überprüfen wäre.

In Abb. 1 wurde die Funktion $\alpha/\alpha_0 = f(x)$ für verschiedene Werte von r aufgetragen und mit experimentellen Werten für die Polymerisation von Propylensulfid und Propylenoxid verglichen. Die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut, was die Zeitunabhängigkeit von B und C aus Gl. (7) bestätigt.

Endkontrollierter Mechanismus

Der endkontrollierte Mechanismus wurde von MATSUURA, INOUE und TSURUTA¹⁵ erstmals bei der Copolymerisation von D- und L-Alanin-NCA mit Methanol als Initiator diskutiert. Es handelt sich hier, wie auch bei der Initiation mit primären Aminen, nicht um einen Insertionsmechanismus, sondern um eine durch die jeweils am Kettenende gebildeten NH_2 -Gruppen initiierte Wachstumsreaktion³⁴:



usw.

Tabelle 1. Einige Spezialfälle von Gl. (18)

Modell	$[P_L^*]/[P_D^*]$	k_{LL}/k_{DD}	k_{DL}/k_{LL}	k_{LD}/k_{DD}	R	Bemerkungen
Ia	1	const	0	0	k_{LL}/k_{DD}	vgl. ³²
Ib	const	1	0	0	$[P_L^*]/[P_D^*]$	vgl. ⁴⁰
Ic	const	const	0	0	$(k_{LL}/k_{DD})([P_L^*]/[P_D^*])$	-
II	const	const	const = k_{LD}/k_{DD}	const = k_{DL}/k_{LL}	$\frac{1 + (k_{DD}/k_{LD})([P_L^*]/[P_D^*])}{k_{DD}/k_{LD} + ([P_L^*]/[P_D^*])}$	vgl. ³³

Bei der oben erwähnten Polymerisation ist die optische Aktivität des Polymeren bei nicht vollständigem Umsatz nicht proportional der optischen Drehung des Ausgangsmonomeren³⁵ [vgl. Gl. (3)]. Die grundmolare Drehung des Polymeren geht für diesen Fall durch ein Maximum, d. h. das im Überschuß vorliegende Monomer wird zu Beginn der Polymerisation bevorzugt eingebaut, was für einen endkontrollierten Mechanismus spricht¹⁵.

Die oben erwähnten Untersuchungen wurden für die Copolymerisation von nicht-racemischen NCA-Gemischen durchgeführt, wobei die Initiation mit optisch inaktiven Verbindungen erfolgte. Vereinzelt zeigen jedoch, daß auch aus einem racemischen NCA optisch aktive Polyaminosäuren hergestellt werden können, sofern der Initiator optisch aktiv ist³⁶⁻³⁹. Die optische Aktivität nimmt in diesen Fällen langsamer ab, als einem endkontrollierten Mechanismus mit nicht-stereoselektivem Wachstum (Heteropropagation möglich) entspräche.

Quantitative Untersuchungen am System DL-Leucin-NCA/optisch aktives Amin wurden unlängst von BÜHRER und ELIAS⁴⁰ durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß solche Polymerisationen durch die allgemeine Gleichung

$$d[L]/d[D] = R([L]/[D]) \quad (17)$$

beschrieben werden können. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß diese formal mit Gl. (8) identische Gleichung sowohl für katalysator kontrollierte als auch endkontrollierte Mechanismen mit einer Vielzahl von möglichen Modellen erhalten werden kann, sofern dabei bestimmte Voraussetzungen über die Konzentrationen der aktiven Spezies mit L- bzw. D-Konfiguration ($[P_L^*]$ bzw. $[P_D^*]$), über die Art des Wachstums (stereoselektiv oder nicht) sowie über das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion getroffen werden⁴⁰. Die allgemeine Gleichung für den relativen Verbrauch von D- und L-Monomeren lautet

$$\begin{aligned} d[L]/d[D] &= (v_{LL} + v_{DL})/(v_{DD} + v_{LD}) \\ &= ([L]/[D]) \left(\frac{k_{LL}[P_L^*] + k_{DL}[P_D^*]}{k_{DD}[P_D^*] + k_{LD}[P_L^*]} \right). \quad (18) \end{aligned}$$

Einige Spezialfälle von Gl. (18), die alle ein zeitunabhängiges R ergeben, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die experimentell gefundene Zeitunabhängigkeit von R bedingt eine Konstanz der individuellen Konzentrationen der aktiven Spezies P_D^* und P_L^* mit der Zeit. Dies kann jedoch für einen endkontrollierten Mechanismus nur dann der Fall sein, wenn das betreffende System erstens «lebend» ist (keine Abbruchsreaktionen) und zweitens D-Enden (die aktive Spezies ist im Falle der NCA-Polymerisation mit primären Aminen die endständige Aminogruppe) nur D-Monomer anlagern (nur Homopropagation). Dasselbe muß natürlich für L-Enden gelten. Der Fall einer vollständigen Heteropropagation wäre zwar physikalisch denkbar, widerspricht jedoch der chemischen Erfahrung⁴¹.

Für die Beschreibung der asymmetrisch-selektiven Polymerisation von racemischen NCA kommen deshalb nur die Modelle Ia, Ib und Ic in Frage. Da höchstwahrscheinlich die Geschwindigkeitskonstanten der Homopropagation gleich sind ($k_{LL} = k_{DD}$), bleibt somit Modell Ib mit $R = [P_L^*]/[P_D^*]$ als wahrscheinlichstes Modell übrig. Die Stereokontrolle einer solchen Polymerisation wird also durch die Konzentration der aktiven D- und L-Spezies bestimmt, im Gegensatz zu Modell Ia, wo das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten maßgebend für den Einbau der Monomerantipoden ist. Die verschiedenen großen Konzentrationen an D- und L-Spezies werden, wie schon früher erwähnt, durch die Reaktion des optisch aktiven Initiators mit den Monomerantipoden erzeugt.

Die geforderte Stereoselektivität einer solchen Reaktion (keine Heteropropagation) kann auf zwei Ursachen

³¹ J. FURUKAWA, S. AKUTSU und T. SAEGUSA, *Makromol. Chem.* 81 (1965) 100.

³² M. SEPULCHRE, N. SPASSKY und P. SIGWALT, *Macromolecules* 5 (1972) 92.

³³ T. MAKINO, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 150 (1971) 137.

³⁴ D. G. H. BALLARD und C. H. BAMFORD, *Proc. Roy. Soc. A* 223 (1954) 495.

³⁵ T. TSURUTA, S. INOUE und K. MATSUURA, *Biopolymers* 5 (1967) 313.

³⁶ T. TSURUTA, S. INOUE und K. MATSUURA, *Makromol. Chem.* 63 (1963) 219.

³⁷ K. MATSUURA, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 80 (1964) 149.

³⁸ S. MAKISHIMA, H. HIRAI und T. HIRANO, *Inv.*, Jap. Pat. 6882877 (1968).

³⁹ R. WAKASA, S. ISHIDA und J. TAKEDA, *Inv.*, US Pat. 3350365 (1967).

⁴⁰ H. G. BÜHRER und H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* (im Druck).

⁴¹ M. SZWARC, *Adv. Polymer Sci.* 4 (1965) 1.

zurückgeführt werden. Einerseits können zwischen dem aktiven Kettenende und den Monomerantipoden Adsorptionskomplexe⁴² auftreten, wobei möglicherweise eine Homoadsorption bevorzugt wird (Adsorption eines D-Monomeren an ein D-Ende). Andererseits verläuft die meist heterogene Polymerisation solcher Systeme mit großer Wahrscheinlichkeit in einer Helix, so daß selbst der gelegentliche Einbau eines «falschen» Monomerantipoden die Stereoselektivität nicht wesentlich beeinflussen kann⁴³. Es muß jedoch betont werden, daß sowohl selektive Adsorption als auch helicogenes Wachstum Sekundäreffekte darstellen, die zwar die Polymerisationsgeschwindigkeit ändern können, auf die Größe von R aus Modell Ib jedoch keinen Einfluß haben. Im allgemeinen Fall der Gl. (18) ist das helicale Wachstum bereits in den Geschwindigkeitskonstanten implicit enthalten, die dann natürlich anders sind als beim nicht-helicalem Wachstum. Falls dem Wachstumsschritt eine reversible Adsorption des Monomeren an das aktive Ende vorangeht, können ähnliche Gleichungen wie Gl. (18) geschrieben werden⁴⁰, bei denen dann die Gleichgewichtskonstanten der Adsorption im R enthalten sind.

Monomere und Katalysatoren bei der asymmetrisch-selektiven Polymerisation

Von besonderem Interesse sind hier selbstverständlich die Zusammenhänge zwischen der Struktur von Monomer und Katalysator einerseits und der Stereoselektivität der Polymerisation andererseits. In den folgenden

Abschnitten sollen diese Zusammenhänge nach Monomertypen aufgeschlüsselt behandelt werden.

Propylenoxid

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Propylenoxidpolymerisation mit verschiedenen Katalysatoren wiedergegeben. Mit Abstand am meisten wurden Polymerisationen mit Zinkverbindungen durchgeführt, die im allgemeinen zu einem Gemisch aus amorphem (nicht stereospezifisch gebautem) und kristallinem (stereospezifisch gebautem) Polypropylenoxid führten. Bei Verwendung von $ZnEt_2$ /optisch aktiver Alkohol-Kombinationen wurden in einigen Fällen optisch aktive Polymere erhalten. Dabei scheint ein starrer Bau des Alkohols (Borneol, Isoborneol, Menthol) Voraussetzung zu sein, zeigen doch azyklische Alkohole (2-Butanol, 3-Oktanol, Amylalkohol, Citronellol) keine asymmetrisch-selektive Wirkung²⁶. Leider sind die untersuchten Alkohole relativ kompliziert gebaute Verbindungen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen, die alle die Stereoselektivität beeinflussen können, so daß keine Beziehung zwischen der Konfiguration des Initiators und dem Drehsinn des Polymeren gefunden werden konnte²⁶ (s. Tabelle 3).

Die von FURUKAWA *et al.*⁵⁰ untersuchten Polymerisationen mit $ZnEt_2$ /L-Aminocarbonsäure ergab eindeutige Resultate. In allen Fällen wurde das S-Monomere bevorzugt eingebaut. Weiter konnte gezeigt werden, daß r nach Gl. (16) mit zunehmender Größe des Alkylsubstituenten der Aminosäure zunimmt, so daß hier also die

Tabelle 2. Einige Katalysatoren für die Propylenoxid-Polymerisation

Typ	stereospezifisch oder partiell stereospezifisch	asymmetrisch- selektiv	Bemerkung	Ref.
KOH	—	—	—	21
(+)-Na-borneolat	—	+	Nur geringe Elektivität, die mit steigendem MG rasch abnimmt (Endgruppeneffekt?)	26
(+)-Mg-tartrat	+	+	—	44
MgEt ₂	+	+ ^a	Das Reaktionsprodukt aus MgEt ₂ und Propylenoxid bildet den eigentlichen Katalysator	45
Mg(OR) ₂	+	—	—	45
FeCl ₃ /RS-Propylenoxid	+	—	—	46, 47
FeCl ₃ /RS-PO/Wasser/(+)-Bornyläthyläther	+	—	Das nicht umgesetzte Monomer war optisch aktiv, das Polymer nicht: asymmetrische Adsorption, gefolgt von Racemisierung	31
Al-L-propylenglykolat/ZnCl ₂	+	—	—	47
AlEt ₃ /L-Alanin-NCA	+	+	—	48
ZnEt ₂ /Wasser oder ZnEt ₂ /NH ₂ Et	+	+ ^a	Bei der Polymerisation mit optisch aktivem PO wird ein optisch aktiver Katalysator gebildet	25
ZnEt ₂ /Methanol	+	—	—	27
ZnEt ₂ /optisch aktiver Alkohol	+	+	Je nach Struktur des Alkohols verschieden große Elektivität	6, 16, 26, 29, 30, 49
ZnEt ₂ /L-Aminosäure	+	+	Je nach Aminosäure verschieden große Elektivität	50

^a außer bei der Polymerisation von RS-Propylenoxid.

Tabelle 3. Stereoelektivität bei der Polymerisation von RS-Propylenoxid mit diversen Katalysatoren

Katalysator	r nach Gl.(15) bzw.(16)	Polymer an-gereichert an	Ref.
FeCl ₃ /PO/Wasser/(+)-Bornyläthyläther ^a	1,71	inaktiv	31
AlEt ₃ /L-Alanin-NCA	1,17	S	48
Mg-(+)-tartrat	1,41 ^b	R	44
ZnEt ₂ /(+)-Borneol	1,56	R	16
	1,90	R	6
ZnEt ₂ /(-)-Isoborneol	1,25 ^b	S	26
ZnEt ₂ /(-)-Menthol	1,04 ^b	R	26
ZnEt ₂ /(+)-Neomenthol	~1 ^b	-	26
ZnEt ₂ /R-(PO) _{x=8} -OH	1,01 ^b	S	26
ZnEt ₂ /D-Diäthylglutamat	1,19	S	51
ZnEt ₂ /L-Diäthylglutamat	1,18	R	51
ZnEt ₂ /L-Phenylalanin	1,19	S	50
ZnEt ₂ /L-Leucin	1,16	S	50
ZnEt ₂ /L-Isoleucin	1,13	S	50
ZnEt ₂ /L-Valin	1,03	S	50
ZnEt ₂ /L-Alanin	1,02	S	50
Zn-(+)-(2-methylbutyl) ₂ /Wasser	1,04	S	52

^a Fe/Wasser/(+)-BEE = 1/1,5/0,5.

^b Diese Werte wurden aus einer einzigen Messung berechnet.

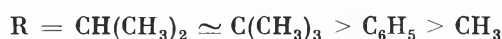
Raumerfüllung des Substituenten am asymmetrischen C-Atom des Katalysators die Stereoelektivität bestimmt.

Propylensulfid

Die mit diesem Monomeren durchgeführten Polymerisationen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Es fällt auf, daß die erstmals von SIGWALT *et al.*^{32, 56} verwendete Katalysatorkombination ZnEt₂/optisch aktives α-Glykol zu außerordentlich hohen Stereoelektivitäten führt (vgl. Abb. 1). Die absolute Konfiguration des α-Glykols stimmt dabei mit derjenigen des schneller verbrauchten Monomerantipoden überein. Mit dem System ZnEt₂/R-(-)-3,3-Dimethylbutandiol-1,2 wurde bei 70% Umsatz das nicht umgesetzte Monomer in 90prozentiger optischer Reinheit erhalten³². Bei derart hohen r-Werten nach Gl. (15) stellt demnach die asymmetrisch-selektive Polymerisation ein außerordentlich wirksames Mittel zur kinetischen Racematspaltung dar. Die optische Ausbeute an Polypropylenoxid als Funktion des Umsatzes ging in diesem Fall durch ein – allerdings sehr wenig ausgeprägtes – Maximum, was von den Autoren³² als Hinweis gedeutet wurde, daß konformative Effekte bei dieser Polymerisation mitspielen.

In der Reihe der α-Glykole *CHOH-CH₂OH als Katalysatoren nimmt r folgendermaßen ab:



Die Katalysatorkombination ZnEt₂/(-)-Menthol scheint ebenfalls zu hohen Stereoelektivitäten zu führen, wenn auch hier keine systematischen Untersuchungen vorliegen^{54, 55}. Dagegen war das mit BuLi/(-)-Menthyläthyläther hergestellte Polypropylensulfid optisch inaktiv⁵⁵.

Tabelle 4. Stereoelektivität bei der Polymerisation von RS-Propylensulfid mit diversen Katalysatoren

Katalysator	r nach Gl.(15) bzw.(16)	[α] _D ²⁰ Polymer	Polymer angereichert an	Ref.
ZnEt ₂ /(+)-Borneol	1,16	-	S	53.
ZnEt ₂ /(+)-Borneol	1,33	-	S	54
ZnEt ₂ /(-)-Menthol	4,7 ^a	-	R	54
ZnEt ₂ /(-)-Menthol	-	55,0 ^b	R	55
ZnEt ₂ /(-)-Menthyläthyläther	-	0 ^b	-	55
BuLi/Li-(-)menthylat	-	-63,7 ^b	-	55
ZnEt ₂ /(-)-2-Methylbutan-1-ol	1,20 ^a	-	S	56
ZnEt ₂ /L-Leucin	1,58	-	S	53
ZnEt ₂ /R-(-) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1,40 ^a	-	R	56
ZnEt ₂ /S-(+) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1,34 ^a	-	S	56
ZnEt ₂ /R-(-) $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	4,0	-	R	56
ZnEt ₂ /R-(-) $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{cases} 3,9 \\ 3,5 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} \text{R} \\ \text{R} \end{cases}$	$\begin{cases} 56 \\ 32 \end{cases}$
ZnEt ₂ /R-(-) $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	2,2 ^a	-	R	56
ZnEt ₂ /S-(+) $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	2,1 ^a	-	S	56

^a Diese Werte wurden aus einer einzigen Messung berechnet.

^b in Benzol.

α-Aminocarbonsäure-NCA

Die Messung der optischen Drehung des nicht umgesetzten Monomeren ist hier wegen der Unstabilität der NCA's schwierig oder unmöglich. Die Bestimmung der optischen Ausbeute muß deshalb über die optische Dre-

⁴² H. WEINGARTEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 352.

⁴³ S. INOUE, K. MATSUURA und T. TSURUTA, *J. Polymer Sci. C* 23 (1968) 721.

⁴⁴ O. V. KRYLOV und V. S. LIVSHITS, *Tetrahedron Letters* 17 (1965) 1181.

⁴⁵ T. TSURUTA, S. INOUE und Y. YOKOTA, *Makromol. Chem.* 103 (1967) 164.

⁴⁶ M. E. PRUITT und J. M. BAGGETT, Inv., US Pat. 2706182 (1955).

⁴⁷ N. S. CHU und C. C. PRICE, *J. Polymer Sci. A1* (1963) 1105.

⁴⁸ K. MATSUURA, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 86 (1965) 316.

⁴⁹ T. TSURUTA, S. INOUE, N. YOSHIDA und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 55 (1962) 230.

⁵⁰ J. FURUKAWA, Y. KUMATA, K. YAMADA und T. FUENO, *J. Polymer Sci. C* 23 (1968) 711.

⁵¹ J. FURUKAWA, T. SAEGUSA, S. YASUI und S. AKUTSU, *Makromol. Chem.* 94 (1965) 74.

⁵² M. NAKANIWA, I. KAMEOKA, K. OZAKI und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 138 (1970) 209.

⁵³ J. FURUKAWA, N. KAWABATA und A. KATO, *J. Polymer Sci. B* 5 (1967) 1073.

⁵⁴ N. SPASSKY und P. SIGWALT, *C. R. Acad. Sc. Paris C* 265 (1967) 624.

⁵⁵ A. D. ALIEV, B. A. KRENTSEL, G. M. MAMED'YAROV, I. P. SOLOMATINA und E. P. TYURINA, *Kinet. Mech. Polyreactions, Int. Symp. Macromol. Chem., Preprint* (1969), S. 359.

⁵⁶ N. SPASSKY und P. SIGWALT, *European Polymer J.* 7 (1971) 7.

Tabelle 5. Asymmetrisch-selektive Polymerisation von racemischen α -Aminosäure-NCA's

DL-NCA von	Initiator	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Umsatz (%)	$[M]_0^{\circ C}$	optische Ausbeute p (%)	Ref.
Alanin	(+) -Borneol	THF	30	a 38,4	+ 0,3 ¹⁰⁻¹⁵ (DCA)	< 1	36
				b 10,6	+ 0,9 ¹⁰⁻¹⁵ (DCA)	< 1	
„	(-) -Menthol	THF	30	79,4	+ 0,4 ¹⁰⁻¹⁵ (DCA)	< 1	36
				AlEt ₃ / (+) -Borneol ^c	THF	30	
„	AlEt ₃ / (+) -Borneol ^d	THF	30	b 29,5	+ 1,3 ^{RT} (DCA)	1,5	37
				a 12,8	+ 0,4 ^{RT} (DCA)	~ 1	
„	AlEt ₃ / (-) -Menthol	THF	15	b 9,9	+ 1,4 ^{RT} (DCA)	1,7	39
				28	- 1,6 ²⁵ (DCA)	1,9	
„	optisch aktives α -Phenyl- äthylamin ^e	THF	25	17-90	f	f	57
				Phenylalanin	Brucin · 4 H ₂ O	THF	
„	„	THF	25	25,0	+ 6,0 ²⁰ (THF)	?	38
				„	Nikotin	THF	
„	Cinchonidin	THF	25	30,4	+ 6,0 ²⁵ (THF)	?	38
				„	N,N-Dimethyl-L- α - phenyläthylamine	THF	
„	N,N-Dimethyl-L-glutamin- säuredimethylester	THF	25	32,7	+ 4,1 ²⁵ (THF)	?	38
				„	Brucin · 4 H ₂ O	CHCl ₃	
γ -Methylglutamat	„	Dioxan	25	43,0	+ 8,0 ²⁰ (80% CHCl ₃ / 20% DCA; v/v)	?	38
				„	Zn-di-(+) -bornylat	Benzol/Dioxan	
β -Methylasparat	AlEt ₃ / (-) -Nikotin	Dioxan/CHCl ₃	50	42	- 14,6 ²⁵ (DCA)	?	39

a wasserlöslicher Teil.

b wasserunlöslicher Teil.

c hergestellt bei Raumtemperatur.

d hergestellt bei 50°C.

e Initiatorkonzentration 1,25 bis 2 Mol%. Bei kleineren Initiatorkonz. nahm die Stereoelektivität rapid ab.

f umsatzabhängig; nach Gl. (17) ergibt sich $R = 1,65 \pm 0,08$.

hung des Polymeren als Funktion des Umsatzes verfolgt werden⁴⁰ (vgl. Tabelle 5).

In denjenigen Fällen, wo die optische Drehung der optisch reinen Polyaminosäure in einem helixsprengenden Lösungsmittel (um konformative Beiträge zur optischen Aktivität zu vermeiden) bekannt war, wurden in Tabelle 5 die Werte für die optische Ausbeute *p* an Polymer mit aufgenommen. Diese sind meist in der Größenordnung von 1%. Bei so geringen optischen Ausbeuten ist es nicht leicht zu entscheiden, ob nicht ein reiner Endgruppeneffekt vorliegt.

Von BÜHRER und ELIAS⁴⁰ liegen systematische Untersuchungen zur asymmetrisch-selektiven Polymerisation von DL-Leucin-NCA vor (siehe Tabelle 6). Als Initiatoren wurden primäre und sekundäre Amine sowie eine Anzahl α -Aminosäureester verwendet. Alkylamine waren nicht stereoelektiv, ebenso nicht das sekundäre Amin N, α -Dimethyl- β -phenyläthylamin. Die R-Werte nach Gl. (17) nehmen für Amine vom Typ CH₃*CH(NH₂)-R' ab in der Reihe

R' = Phenyl > Carboxymethyl > Benzyl > 1-Naphthyl
= Alkyl

Alle L-Aminosäureester als Initiatoren mit Ausnahme von L-Phenylalaninmethylester ergaben an L-Grundbausteinen angereichertes Polyleucin. Die Stereoelektivität nimmt ab in der Reihe

Alanin > Valin > Phenylalanin

= Leucin (-methylester),

d. h. mit zunehmender Größe des α -Substituenten am Initiator.

Tabelle 6. Asymmetrisch-selektive Polymerisation von DL-Leucin-NCA⁴⁰ (2 Mol% Initiator, 25°C, etwa 3prozentige Dioxanlösung)

Initiator	R nach Gl. (17)	Polymer angereichert an
(+) -Butylamin	1	inaktiv
(-) -Oktylamin	1	inaktiv
(+) - α -Phenyläthylamin	1,26 \pm 0,02	D
(+) - α -Naphthyläthylamin	1	inaktiv
(+) - α -Methylphenethylamin	1,04 \pm 0,01	D
L-(+) -Alaninmethylester	1,15 \pm 0,01	D
L-(+) -Valinmethylester	1,09 \pm 0,02	D
L-(+) -Leucinmethylester	1,07 \pm 0,01	D
L-(+) -Leucinäthylester	1,14 \pm 0,01	D
L-(+) -Leucin- <i>n</i> -propylester	1,15 \pm 0,01	D
L-(+) -Leucin- <i>tert.</i> -butylester	1,07 \pm 0,01	D
L-(+) -Phenylalaninmethylester	1,07 \pm 0,03	L
L-(+) -Methioninmethylester	1,09 \pm 0,02	D
L-(-) -Prolinmethylester	1,30 \pm 0,03	D
(+) -N, α -Dimethyl- β -phenyläthylamin	1	inaktiv

Andere Monomere

In Tabelle 7 sind einige weitere nicht-olefinische Monomere aufgeführt, bei denen eine asymmetrisch-selektive

Tabelle 7 Asymmetrisch-selektive Polymerisation von racemischen Monomeren, die nicht in Tab. 3-6 aufgeführt sind

Monomer	Initiator	Lösungsmittel	Temp. (°C)	Umsatz (%)	$[\alpha]_D$ Polymer	p Polymer	$[\alpha]_D$ Monomer n. umges.	p Monomer n. umges.	Ref.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CO} \\ \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{SO} \end{array}$	Brucin	Benzol	30	44	-2,5 ^a	-	-	-	58, 59
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CO}^b \\ \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$	(+)-N, α -Dimethyl- β -phenyläthylamin	Dioxan	25	0,1	-548 ^a	0,68	-	-	60
"	(+)- α -Phenyläthylamin	Dioxan	25	< 1	-314 ^a	0,41	-	-	60
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	ZnEt ₂ /(-)-Menthol	Benzol	80	45	+2,3 ^a	-	-	-	61
"	AlCl ₃ /L- β -Phenylalanin	Toluol	-78	7	0 ^c	-	-	-	61
"	AlEt ₂ Cl/(-)-Menthyl-äthyläther	Toluol	-78	51	-0,41 ^c	-	-	-	61
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	AlEt ₃ /H ₂ O/(-)-Menthyl-äthyläther	Benzol	30	78	0	-	-	-	61
"	AlEt ₃ /Poly[(-)-Menthylglycidyläther]	"	30	29	-0,18 ^d	-	+0,02 ⁱ	-	61
"	ZnEt ₂ /Poly[(S-Isobutyl-äthylenimin)]	"	80	?	-	-	+0,015 ⁱ	0,002 ^f	61
"	ZnEt ₂ /(+)-Borneol	"	80	7	+0,17 ^d	-	-0,028 ⁱ	0,002 ^f	61
"	ZnEt ₂ /(-)-Menthol	"	80	34	+0,26 ^e	-	-0,018 ⁱ	0,002 ^f	61
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	ZnEt ₂ /(-)-Menthol	Toluol	70	13,2	-4,0 ^e	-	0	0	63
"	"	"	70	17,7	-2,9 ^e	-	-0,48 ⁱ	0,014	63
"	"	"	70	25,7	-2,8 ^e	-	-1,2 ⁱ	0,035	63
"	"	"	70	37,9	-3,7 ^e	-	-5,0 ⁱ	0,144	63
"	ZnEt ₂ /(+)-Borneol	"	80	12 ^g	-7,0 ^e	-	-	-	62
"	"	THF	80	8 ^g	-5,3 ^h	-	-	-	62
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	"	Toluol	30	11,8	-	-	-0,7 ⁱ	-	62
"	"	Cyclohexan	80	17,1	-	-	-0,03 ⁱ	-	62
"	ZnEt ₂ /(-)-Menthol	"	30	5,2	-	-	+0,22 ⁱ	-	62
"	"	"	80	9,1	-	-	+0,07 ⁱ	-	62
"	"	THF	30	36,1	-	-	+0,1 ⁱ	-	62
"	AlEt ₃ /(+)-Borneol	Cyclohexan	30	47,0	-	-	-0,05 ⁱ	-	62
"	AlEt ₃ /(-)-Menthol	Cyclohexan	30	10,4	-	-	+0,2 ⁱ	-	62
"	AlEt ₃ /(-)-Menthol	THF	30	6,4	-	-	0 ⁱ	-	62
"	Al(i-bu) ₃ /(-)-Menthol	Cyclohexan	30	23,4	-	-	+0,17 ⁱ	-	62
"	ZnEt ₂ /(+)-Borneol	Toluol	20-40	75,0	+7,0 ^a	-	-	-	64
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	BF ₃ /(-)-Menthol	-	-80	23,3	-2,8 ^c	-	-	-	55
"	BF ₃ /2·(-)-Menthol	-	-80	20	-3,2 ^c	-	-	-	55
"	(+)-Weinsäure	-	80	24	-4,5 ^c	-	-	-	55

^a in CHCl₃.^b aus 29% D- und 71% L-Monomer bestehend, optische Reinheit des Ausgangsmonomeren 42%.^c in Benzol.^d in Methanol.^e in Ameisensäure.^f Schätzung über Messung der optischen Reinheit der Abbauprodukte.^g ätherunlösliche Fraktion.^h in THF.ⁱ in Substanz.⁵⁷ J. J. FALCETTA, Dissertation, Polytechnic Inst., Brooklyn 1969.⁵⁸ S. INOUE, K. TSUBAKI und T. TSURUTA, *J. Polymer Sci. B* 6 (1968) 733.⁵⁹ S. INOUE, K. TSUBAKI und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 125 (1969) 170.⁶⁰ H. G. BÜHRER und H.-G. ELIAS, *Makromol. Chem.* 140 (1970) 41.⁶¹ P. H. KHANH, H. KOINUMA, S. INOUE und T. TSURUTA, *Makromol. Chem.* 134 (1970) 253.⁶² M. ISHIMORI und T. TSURUTA, *Kogyo Kagaku Zasshi* 69 (1966) 2310.⁶³ Y. KUMATA, N. ASADA, G. M. PARKER und J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.* 136 (1970) 291.⁶⁴ T. TSURUTA und M. ISHIMORI, Inv., Jap. Pat. 18343 (1967).

Tabelle 8. Lösungsmiteleinflüsse auf die Stereoelektivität bei der Polymerisation von nicht-olefinischen Verbindungen

Monomer	Initiator	Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	r nach Gl. (8)	R nach Gl. (17)	Polymer angereichert an	Ref.	
RS-Propylensulfid	ZnEt ₂ /(-)	$\begin{array}{c} \text{C(CH}_3\text{)}_3 \\ \\ \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Toluol	2,4 ²⁵	3,4	—	R	56
"	"	"	n-Heptan	4,3	2,4	—	R	56
"	"	"	THF	7,6 ²⁰	1,1	—	R	56
DL-Leucin-NCA	(+)- α -Phenyläthylamin	"	Dioxan ^a	2,2 ²⁵	—	1,26 \pm 0,02	D	40
"	"	"	Benzol	2,3 ²⁵	—	1,14 \pm 0	D	40
"	"	"	THF ^a	7,6 ²⁰	—	1,07 \pm 0,01	D	40
"	"	"	Butanon ^a	18,9 ²⁰	—	1,07 \pm 0,01	D	40
"	"	"	DMF ^a	37,6 ²⁰	—	1,08 \pm 0,02	D	40

^a Fällungspolymerisation; THF = Tetrahydrofuran; DMF = Dimethylformamid.

Polymerisation versucht wurde, so ein α -Hydroxycarbonsäure-O-anhydrosulfid^{58,59} und das D₂₉L₇₁- α -Merkaptopropionsäure-S-carboxyanhydrid⁶⁰. Bei letzterem wurde gefunden, daß bei der Polymerisation mit (+)- α -Phenyläthylamin als Initiator das Polymer die gleiche optische Zusammensetzung hatte wie die Ausgangsmonomermischung, während bei Verwendung von (+)-N, α -Dimethyl- β -phenyläthylamin ein an L-Bausteinen angereichertes Polymer erhalten wurde.

RS-N-Butylpropylenimin wurde mit dem kationisch wirksamen Katalysatorsystem BF₃/(-)-Menthol polymerisiert⁵⁵. Das Polymer zeigte eine beträchtliche optische Aktivität, die bei Verwendung von (+)-Weinsäure als Initiator noch erhöht wurde.

Die Polymerisation von racemischen Epoxisilanen⁶¹ mit diversen optisch aktiven Katalysatoren ergab nur geringe optische Ausbeuten, wie aus der optischen Aktivität der Abbauprodukte der Polymeren geschlossen wurde; ebenso die asymmetrisch-selektive Polymerisation von RS-Epichlorhydrin⁶². Dagegen wurde bei der Polymerisation von Styroloxid mit ZnEt₂/(-)-Menthol ein r-Wert von 1,7 [nach Gl. (16)] berechnet⁶³. Erstaunlicherweise geht bei diesem System die spezifische Drehung des Polystyroloxids als Funktion des Umsatzes durch ein Minimum.

Physikalisch-chemische Einflüsse bei der asymmetrisch-selektiven Polymerisation

Zum Einfluß des Lösungsmittels auf die Stereoelektivität liegen nur wenige Untersuchungen vor (Tabelle 8). So fanden SPASSKY und SIGWALT⁵⁶, daß bei der Propylensulfidpolymerisation die Stereoelektivität mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels abnimmt. Zum gleichen Ergebnis kamen auch BÜHRER und ELIAS⁴⁰ bei der Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der DL-Leucin-NCA-Polymerisation. Eine Erklärung dafür

ist, daß im Übergangszustand polare Strukturen vorliegen, die in apolaren Lösungsmitteln bevorzugt in die sterisch reinen Produkte übergehen können (vgl. hierzu⁶⁵). Bei etwa gleicher Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels führte zudem die heterogen verlaufende Polymerisation von DL-Leucin-NCA in Dioxan zu optisch reineren Produkten als die homogene Polymerisation in Benzol⁴⁰.

Über die Temperaturabhängigkeit von asymmetrisch-selektiven Polymerisationen ist noch weniger bekannt, doch fanden BÜHRER und ELIAS⁴⁰, daß bei der Polymerisation von DL-Leucin-NCA mit α -Phenyläthylamin als Initiator R nach Gl. (17) mit steigender Temperatur abnimmt (Tabelle 9). Bei der Polymerisation von DL-Alanin-NCA mit α -Phenyläthylamin war R dagegen im Temperaturbereich 0 bis 25°C konstant⁵⁷.

Tabelle 9. Temperatureinfluß auf die Stereoelektivität bei der Polymerisation von racemischen α -Aminocarbonsäure-NCA mit α -Phenyläthylamin als Initiator

Monomer	Temperatur (°C)	R nach Gl. (17)	Ref.
DL-Leucin-NCA	10	1,30 \pm 0,04	40
"	25	1,26 \pm 0,02	40
"	40	1,20 \pm 0,01	40
"	55	1,12 \pm 0,01	40
DL-Alanin-NCA	0	1,71	57
"	25	1,71	57

Es ist mir ein Vergnügen, Herrn Dr. H.-G. ELIAS, Direktor des Midland Macromolecular Institute, für die Unterstützung dieser Arbeit und viele wertvolle Diskussionen an dieser Stelle herzlich zu danken.

⁶⁵ K. HARADA und K. MATSUMOTO, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4467.