

Makromolekulares Kolloquium

Das Makromolekulare Kolloquium fand vom 9. bis zum 11. März. 1967 in Freiburg/Brsg. statt.

Über den Einfluß der Kettensteifheit auf den Kristallisationsprozeß bei Makromolekülen

Von H. Bittiger (Vortr.) und E. Husemann^[*]

Der molekulare Mechanismus des Kristallisationsvorganges von Polymeren, d.h., der Übergang der Molekülkäuel in geordnete Festkörper, wurde an Cellulosetricarbanilat und Polyäthylen elektronenmikroskopisch verfolgt. An polymerhomologen Reihen des sehr steifen Cellulosetricarbanilates und des flexiblen Polyäthylen wurde der Einfluß der Eigenschaften der Moleküle (Molekulargewicht, Kettensteifheit, Knäuelausdehnung, Kettendurchmesser) auf das Kristallisationsverhalten (Bildung von Keimen, Einkristallen und Fibrillen usw.) verglichen mit dem Ziel, die Ursache für die Faltung von Kettenmolekülen aufzuklären.

Beim sehr steifen Cellulosetricarbanilat gelang es, einzelne geordnete Moleküle, Keime, Einkristalle sowie Fibrillen abzubilden und die Bedingungen für ihre Entstehung zu ermitteln. Dagegen wurden beim flexiblen Polyäthylen trotz extremer Variationen von Molekulargewicht und Kristallisationsbedingungen weder einzelne Moleküle noch Fibrillen erhalten. Die experimentellen Ergebnisse, insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Längen der gefalteten Kettenabschnitte und der Keimgrößen, werden mit den Voraussagen der kinetischen Theorie der Kettenfaltung von Lauritzen und Hoffman^[1] verglichen. Die Abweichungen von der Theorie ließen sich unter Berücksichtigung der Kettenflexibilität diskutieren.

[*] Dr. H. Bittiger und Prof. Dr. E. Husemann
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

[1] J. J. Lauritzen u. J. D. Hoffman, J. Res. nat. Bureau Standards 64 A, 73 (1960); 65 A, 297 (1961).

Zum Einfluß des Ordnungszustandes polymerer Lösungen auf die Lichtstreuung

Von W. Burchard^[*]

Bei Makromolekülen, die in Lösung ein statistisches Knäuel bilden, erhält man bei Auftragung von $c/i(\Theta)$ gegen $\sin^2\Theta/2$ normalerweise Geraden (Θ = Streuwinkel, $i(\Theta)$ = Streuintensität).

Bei Lösungen von Polyvinylcarbanilat (PVCarb) in Diäthylketon wird dagegen bei kleinen Winkeln ein Abbiegen der Kurve nach oben beobachtet. Dies bedeutet, daß der Formfaktor $P(\Theta)$ bei $\Theta = 0$ nicht den Wert 1, sondern einen bis zu 60 % kleineren Wert annimmt. Dieses Verhalten zeigt, daß die Winkelabhängigkeit nicht allein durch innere Interferenzen an einem Makromolekül festgelegt ist, sondern auch durch äußere Interferenzen an Nachbarmolekülen.

Die Streulichtmessungen an PVCarb werden nach der Gleichung von Zernicke und Prins^[1] ausgewertet.

$$P'(\Theta) = P(\Theta) \left\{ 1 - 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [1 - \rho(r, c)] r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr \right\} \\ \approx P(\Theta) \cdot [1 + b \cdot c \frac{N_L}{M} \Phi(\Theta)]^{-1}$$

$P'(\Theta)$ durch äußere Interferenz gestörter Formfaktor; $P(\Theta)$ wahrer Formfaktor; $\Phi(\Theta)$ Formfaktor eines kugelsymmetrischen Teilchens; $\rho(r, c)$ Wahrscheinlichkeit, ein Makro-

molekül im Abstand r anzutreffen; M Molekulargewicht des Makromoleküls; c Konzentration; N_L Loschmidtzahl; b eine Konstante; N Teilchenzahl; V Volumen.

Bei einer Guinierauftragung von $[P(\Theta)/P'(\Theta)] - 1$ der PVCarb-Meßwerte erhält man Geraden, aus deren Steigung der mittlere Abstand berechnet wird, bis zu dem sich zwei PVCarb-Moleküle nähern können. Diese Ergebnisse lassen auf eine stark behinderte Durchdringung der PVCarb-Knäuel in Diäthylketon schließen. Als Ursache für die Behinderung wird eine sehr feste und ausgedehnte Solvathülle angenommen.

[*] Dr. W. Burchard

Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

[1] F. Zernicke u. J. A. Prins, Z. Physik 41, 184 (1927).

Isolierung und Charakterisierung von cyclischen Oligomeren des Formaldehyds

Von K. Burg und H. D. Hermann^[*]

Bei der Aufarbeitung von Rückständen aus der Polymerisation von Trioxan konnten neben Trioxan und Tetroxan auch höhere cyclische Oligomere des Formaldehyds isoliert werden. Das Pentamere wurde dabei mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie gewonnen, während zur Isolierung eines Ringes mit 15 Formaldehydeinheiten die Methode des Zonenschmelzens geeignet war.

Die durch saure Agenten katalysierte Pyrolyse von Polytrioxan führt ebenfalls zu höheren cyclischen Oligomeren des Formaldehyds. Durch pyrolysegaschromatographische Untersuchungen wurde die Bildung von Pentoxyan sichergestellt und das Entstehen von Hexoxan wahrscheinlich gemacht.

Zur Charakterisierung der isolierten ringförmigen Acetale wurden ihre Polymerisierbarkeit, ihre Schmelzpunkte und ihre IR-, Kernresonanz- und Massenspektren herangezogen.

[*] Dr. K. Burg und Dr. H. D. Hermann
Farbwerke Hoechst AG.
6230 Frankfurt/M.-Höchst

Zur Sekundär- und Tertiärstruktur von Transfer-Ribonucleinsäure

Von F. Cramer^[*]

Transfer-Ribonucleinsäuren, welche die Aminosäuren vor dem Einbau in die genetisch determinierten Positionen bringen, sind mit 70 bis 80 Nucleotideinheiten die kürzesten bekannten definierten Nucleinsäuren. Die Sequenz von vier Transfer-Ribonucleinsäuren wurde bisher aufgeklärt. Zum Verständnis der Funktion dieses Moleküls ist die Kenntnis der Sekundär- und Tertiärstruktur notwendig.

Früher war gefunden worden, daß Monoperoxyphthalsäure Adenineinheiten in Nucleinsäure nur dann oxidiert, wenn diese nicht in basengepaarten Regionen (Watson und Crick) vorliegen.

Transfer-Ribonucleinsäure wurde mit Monoperoxyphthalsäure bei pH = 7 oxidiert. Die Reaktion kann entweder durch die mit der Oxidation verbundene Änderung des Absorptionsspektrums verfolgt werden oder durch Abbau der Nucleinsäure und anschließende Bestimmung der AMP-1-N-oxid-Einheiten.

Auf diese Weise läßt sich die Zahl der nicht basengepaarten A-Reste pro Molekül RNS bestimmen. Die lineare Beziehung zwischen der Oxidierbarkeit und der thermischen Hyperchromie bestätigt, daß die A-Reste in Transfer-RNS infolge der Sekundärstruktur (Watson-Crick'sche Basenpaarung) vor Oxidation geschützt werden. Auf diese Weise kann man die thermische Hyperchromie mit Hilfe einer chemischen Reaktion eichen. Bei Annahme einer statistischen Verteilung der A-Reste kann man die Zahl der Basenpaare in Transfer-RNS aus der Hyperchromie berechnen. Für die Gesamt-sRNS aus Hefe und *Coli* ergeben sich 28 bzw. 23 Basenpaare pro Molekül bei 20 °C. Von den 28 Basenpaaren in Hefe-sRNS verschwinden fünf bei 40 °C. Diese fünf Basenpaare werden einer Tertiärstruktur (zusätzliche Faltung) zugeordnet.

[*] Prof. Dr. F. Cramer
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

Dynamische Untersuchungen an Oligo- und Polynukleotiden

Von M. Eigen, G. Maass (Vortr.) und D. Pörschke[*]

Durch die Untersuchungen von Watson, Crick, Nirenberg, Khorana und vielen anderen ist bekannt, daß das Programm für die Proteinsynthese in der Sequenz der Purin- und Pyrimidinbasen A, G, T(U) und C in der doppelsträngigen Desoxyribonucleinsäure-(DNS)-helix der Zelle festgelegt ist. Die Grundlage für die Code-Ablesung ist die Komplementarität zwischen diesen Nucleobasen. Diese Komplementarität beruht auf der spezifischen Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Basen. Die Stabilität der doppelsträngigen Nucleinsäurehelix wird neben der Wasserstoffbrückenwechselwirkung im wesentlichen durch die „stacking“-Wechselwirkung der planaren Basenpaare in Richtung der Helixachse bestimmt. Um die Elementarprozesse bei der Bildung der Doppelstranghelix oder die Natur der komplementären Wechselwirkung in kleineren Code-Einheiten (z.B. die Codon-Anticodon-Wechselwirkung) zu verstehen, untersuchten wir das dynamische Verhalten von synthetischen Polynukleotiden und Oligonukleotiden verschiedener Kettenlängen (vom Trimeren bis zum Nonameren). Als Modellsystem wählten wir die Adenylsäuredoppelhelix.

Die Messungen der Hypochromie als Funktion der Temperatur sind in Einklang mit einer von Applequist und Damle entwickelten statistisch-thermodynamischen Theorie zur Helix-Knäuel-Umwandlung kurzkettiger Adenylsäuren. Aus den Steigungen der Schmelzkurven im T_m -Wert sowie aus der Konzentrationsabhängigkeit der T_m -Werte werden Reaktionsenthalpien pro mol Basenpaar von -7 bis -8 kcal abgeleitet.

Mit Hilfe des Temperatursprungrelaxationsverfahrens^[1] wird gezeigt, daß die Helix-Knäuel-Umwandlung von Oligoadenylsäuren als Reaktion zweiter Ordnung verläuft. Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten für die Helixbildung liegen bei $3 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und sind im großen und ganzen von der Kettenlänge unabhängig. Die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation sind bei konstantem Schmelzbereich von der Kettenlänge unabhängig, wachsen aber mit zunehmendem Helix-Knäuel-Umwandlungsgrad an. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der Denaturierungskinetik hochpolymerer DNS und unspezifischer Transfer-RNS diskutiert. Die Elementarschritte der Helix-Knäuel-Umwandlung von Adenylsäuren, d.h. die Bildung und Lösung von Basenpaaren, benötigen 10^{-6} bis 10^{-7} sec.

[*] Prof. Dr. M. Eigen, Dr. G. Maass und
Dipl.-Chem. D. Pörschke
Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10
[1] Veröffentlichung in J. molecular Biol. in Vorbereitung.

Assoziation von Makromolekülen

Von H.-G. Elias, H. Dietschy, J. Gerber und H. Lys[*]

Unter Assoziation wird eine reversible Aneinanderlagerung gleicher Moleküle verstanden. Grenzfälle sind die offene Assoziation ($2 M_1 \rightleftharpoons M_{II}$, $M_{II} + M_1 \rightleftharpoons M_{III}$ usw.) und die geschlossene Assoziation ($N M_1 \rightleftharpoons M_N$). Für beide Grenzfälle werden Gleichungen für die Beziehung zwischen scheinbarem Molekulargewicht, Molekulargewicht des Unimeren, Gleichgewichtskonstante der Assoziation, Zähligkeit N und Konzentration c für Theta-Lösungen abgeleitet. Für beliebige Lösungsmittel sind keine geschlossenen Gleichungen angebar. Die Bestimmung des Molekulargewichtes des Unimeren ist hier vor allem bei der Assoziation in guten Lösungsmitteln (2. Virialkoeffizient positiv) schwierig. Offene Assoziationen treten bei den Polyäthylenglykolen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und bei „amorphem“ Polypropylen z.B. in Benzol, Toluol und Cyclohexan auf. Die Assoziation des Polypropylens ist wahrscheinlich durch eine Desolvatation bedingt. Sie nimmt bei den ätherlöslichen Polypropylenen in CCl_4 mit zunehmendem Anteil an isotaktischen Triaden ab. Poly- γ -benzyl-L-glutamat gehorcht in mehreren Theta-Lösungsmitteln den Gesetzen der geschlossenen Assoziation.

[*] Prof. Dr. H.-G. Elias, Dr. H. Dietschy,
Dipl.-Ing. Chem. J. Gerber und Dr. H. Lys
Technisch-chemisches Laboratorium der ETH
CH- 8006 Zürich, Universitätstraße 6

Einfluß der anomalen Kettenwachstumsreaktion auf die Copolymerisationskinetik

Von B. Erussalimsky, S. Lyubetzky, A. Goldenberg und F. Dunhoff[*]

Einige Äthylencopolymeren sind durch einen erheblichen Gehalt an anomalen Sequenzen $-CH_2CHX-CH_2CH_2-CHXCH_2-$ charakterisiert^[1]. Ein kinetisches Schema, das die Bildung und die Reaktionen der anomalen wachsenden Ketten berücksichtigt, führt zu einer modifizierten Mayo-Gleichung^[2], deren Parameter auf verschiedenen Wegen festgestellt werden können. Gemessene und berechnete Werte stimmen befriedigend überein.

Die Existenz der anomalen Wachstumsreaktion kann als einer der Gründe der Abhängigkeit des φ -Faktors (Kreuzabbruchkonstante) vom Mengenverhältnis der beiden Monomeren angesehen werden.

[*] Dr. B. Erussalimsky, Dr. S. Lyubetzky, Dr. A. Goldenberg und Dr. F. Dunhoff
Institut für Hochmolekulare Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Leningrad (UdSSR)

[1] B. Erussalimsky, N. Tumarkin, F. Dunhoff, S. Lyubetzky u. A. Goldenberg, Makromolekulare Chem., im Druck.

[2] S. Lyubetzky, B. Erussalimsky u. A. Goldenberg, Doklady Akad. Nauk SSSR, im Druck; Internat. Symposium on Macromolecular Chem., Tokyo, 1966, Preprint 1. 1. 10.

Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Struktur verstrecker Hochpolymerer

Von E. W. Fischer (Vortr.), H. Goddar und G. F. Schmidt[*]

Die mechanischen Eigenschaften verstrecker, teilkristalliner Hochpolymerer hängen weitgehend von der gegenseitigen Anordnung der Kristallite und von der Konformation der Ketten in den fehlgeordneten Bereichen ab. Diese beiden Strukturmerkmale wurden an Polyäthylen-, Polyoxymethylen- und Polyäthylenterephthalat-Proben elektronenmikroskopisch und mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht und mit verschiedenen Modellen verglichen, die für