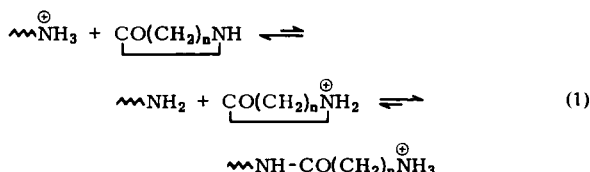


Kationische Polymerisation von Lactamen

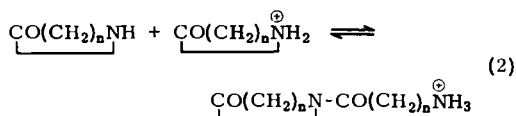
Von M. Rothe^[*]

Für die Polymerisation von Lactamen mit Brønstedt-Säuren (Protonsäuren, Ammoniumsalzen, H₂O) und Lewis-Säuren^[1,2] läßt sich ein gleichartiger Mechanismus angeben, bei dem das aktive Kettenende immer ein Ammoniumion^[3] ist. Kettenwachstum kann nach Protonenaustausch mit Lactam eintreten, wobei das gebildete Lactam-Kation die nunmehr freie Aminogruppe acyliert.



Unterschiede im Polymerisationsablauf bei den einzelnen Initiatoren lassen sich auf den Mechanismus der entsprechenden Startreaktion zurückführen, sowie auf Nebenreaktionen durch die dabei gebildeten verschiedenen Endgruppen [(a) Carboxyl-, (b) *N*-Acyllactam-, (c) Amidgruppen^[4]], die auf anderem Wege zum Kettenwachstum beitragen (a,b) oder zum Kettenabbruch führen können (c). Von Bedeutung sind außerdem Ringgröße und Substitution des Lactams: 5- und 6-gliedrige Lactame geben nur kurzkettige Oligomere; *N*-Methylcaprolactam reagiert nicht, vielmehr bildet *N*-Methylaminocapronsäure mit kationischen Initiatoren quantitativ das Lactam; 8- und höhergliedrige Lactame geben im Gegensatz zu Caprolactam fast quantitativ Polymere, da kein Abbruch unter Amidinbildung mehr stattfindet, der zu mittelgroßen Ringen führen müßte.

Die Polymerisation mit Protonsäuren (Halogenwasserstoffe, verschiedene Phosphor- und Sulfosäuren, Pikrinsäure, CF₃COOH) verläuft unter Acylierung des Lactams durch das betreffende Lactam-Salz zum *N*-(ω -Aminoacyl)lactam-Salz.



Dieses und die nächsthöheren Oligomeren wurden – wie früher^[1] bei Caprolactam – nunmehr bei den übrigen Lactamen IR-spektroskopisch und elektrophoretisch mit Hilfe der Hydroxamsäurereaktion nachgewiesen. Modellreaktionen an Oligomeren bestätigen den angegebenen Mechanismus. Daneben reagieren Acyllactam- mit Ammoniumgruppen unter Lactamabspaltung^[5] (Kettenwachstum am C-terminalen Ende). Dafür spricht die titrimetrisch und IR-spektroskopisch bestimmte Abnahme des Acyllactamgehalts der Polymeren während der Polymerisation.

Die Amidinbildung wurde chromatographisch im leichter zu untersuchenden Oligomerenbereich bei H₂N(CH₂)₅CO–[NH(CH₂)₅CO]₂–NHCH₂C₆H₅·HCl nachgewiesen, das oberhalb 190 °C unter Wasserabspaltung an der endständigen NH₂-Gruppe teilweise cyclisiert.

Lewis-Säuren (BF₃, P₂O₅) geben mit Lactamen Addukte, die auf die Monomeren nach Gl. (2) acylierend wirken. Polymerisation tritt aber nur in Gegenwart von Cokatalysatoren (H₂O) ein, wobei das gebildete H[BF₃OH] als Protonsäure wirkt.

[Makromolekulares Kolloquium, ETH Zürich, am 14. Dezember 1967]

[VB 117]

[*] Prof. Dr. M. Rothe

Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

[1] M. Rothe, G. Reinisch, W. Jaeger u. I. Schopov, Makromolekulare Chem. 54, 183 (1962); M. Rothe, H. Boenisch u. D. Essig, ibid. 91, 24 (1966).

[2] M. Rothe, D. Essig, G. Gabra u. J. Mazanek, unveröffentlicht.

[3] F. Wiloth, Makromolekulare Chem. 27, 37 (1958); D. Heikens, P. H. Hermans u. G. M. van der Want, J. Polymer Sci. 44, 437 (1960).

[4] P. Schlack, Vortrag, Berlin 1965.

[5] Vgl. S. Doubravsky u. F. Geleji, Makromolekulare Chem. 105, 261 (1967).

Quantenchemische Vorhersage der Existenz und der Eigenschaften des unbekannten BeH₂-Moleküls

Von W. Kutzelnigg (Votr.) und R. Ahlrichs^[*]

Quantitative Vorhersagen der Eigenschaften unbekannter Moleküle durch „ab-initio-Rechnungen“ scheiterten bisher an der außerordentlichen Kompliziertheit der zu lösenden quantenmechanischen Gleichungen (unter ab-initio-Rechnungen versteht man solche, bei denen nur die Art der Kerne und die Zahl der Elektronen sowie allgemeine Naturkonstanten eingegeben werden, wobei sich z.B. die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls aus der Rechnung ergibt). Fast alle ab-initio-Rechnungen basieren auf dem „Modell der unabhängigen Teilchen“. Dieses bedeutet anschaulich, daß man jedem Elektron genau ein Orbital (eine Einelektronenwellenfunktion) zuordnet und daß man die Wechselwirkung zwischen den Elektronen berechnet als die elektrostatische Abstoßung zwischen den Ladungswolken, die den Orbitalen entsprechen. Da aber die Elektronen tatsächlich nicht verschmierte Ladungsverteilungen sind, sondern nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung sämtlicher Elektronen einen physikalischen Sinn hat, kann diese Beschreibung, bei der man die „Elektronenkorrelation“ vernachlässigt, nicht ganz korrekt sein. Erstaunlicherweise erlaubt sie aber, bestimmte Eigenschaften (z.B. Dipolmomente, Gleichgewichtsabstände und Winkel, Kraftkonstanten) recht gut zu erfassen. Völlig unzureichend ist das Modell der unabhängigen Teilchen jedoch für die Berechnung von Bindungsenergien und Elektronenanregungsenergien.

Ein von uns entwickeltes Verfahren^[1] zur Erfassung des Hauptanteils der Elektronenkorrelation, der „Elektronenpaarkorrelation“, ermöglicht jetzt auch eine ab-initio-Rechnung von Bindungsenergien. Das Verfahren wurde mit Erfolg auf einige bekannte kleine Moleküle und anschließend auf das unbekannte BeH₂-Molekül angewendet.

Das BeH₂-Molekül ist im Grundzustand linear und symmetrisch. Der Be–H-Gleichgewichtsabstand (1,35 ± 0,01 Å) ist nahezu gleich groß wie im bekannten^[2] BeH-Molekül (1,343 Å), ebenso die Valenzkraftkonstante (f_r = 2,23 (BeH₂) und 2,26 (BeH) mdyne/Å). Das Be-Atom ist in beiden Molekülen praktisch im gleichen Valenzzustand. Im Einklang damit ist die Dissoziationsenergie für die Abtrennung eines H-Atoms aus dem BeH₂ (unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungen) mit 89 ± 6 kcal/mol deutlich größer als die für die Abtrennung des zweiten H-Atoms (53 ± 6 kcal/mol), weil die Bindung eines weiteren H-Atoms an das BeH keine zusätzliche „Promotionsenergie“ erfordert.

Die Fehlerbreite unserer Ergebnisse rührt wesentlich daher, daß die „Interpaarkorrelationsenergie“, die zwar klein, aber nicht vernachlässigbar ist, bisher nur abgeschätzt wurde.

BeH₂(gas) ist exotherm in Bezug auf BeH + 1/2 H₂ oder auf Be(gas) + H₂, jedoch endotherm (mit 38 ± 6 kcal/mol) in Bezug auf Be(fest) + H₂ oder (mit 48 ± 6 kcal/mol) auf das bekannte^[3,4] feste BeH₂, das aber offenbar nicht aus BeH₂-Molekülen besteht, sondern hochpolymer ist. BeH₂-Moleküle kann man nicht durch Erhitzen von festem BeH₂ gewinnen, da bei der Temperatur, bei welcher dieses in die Elemente zerfällt^[3] (etwa 400 °K) der BeH₂-Gleichgewichtsdruck nur 10–18 ± 3 atm beträgt. Zwischen 1000 und 1500 °K sollten