

Behinderte Rotation in makromolekularen Festkörpern, untersucht durch kernmagnetische Resonanz

Von R. Kosfeld^[*]

Kernmagnetische Resonanz und kernmagnetische Relaxation werden neben den mechanisch-dynamischen und den dielektrischen Verfahren zum Studium molekularer Bewegungen und deren Zusammenhang mit der Struktur amorpher und partiell-kristalliner makromolekulare Festkörper angewendet.

Die Auswertung derartiger Untersuchungen geschieht unter Beachtung der Tatsache, daß oberhalb des absoluten Nullpunkts immer eine thermische Molekularbewegung vorhanden ist. Diese Platzwechsel sind stark temperaturabhängig. Der komplizierte strukturelle Aufbau von Hochpolymeren bedingt nun, daß verschiedenartige Bewegungsvorgänge nebeneinander und in Abhängigkeit von der Temperatur auch nacheinander ablaufen können. So erlangen bei tiefen Temperaturen zunächst kleinere Gruppen wie etwa die CH₃-Gruppen eine deutlich feststellbare Beweglichkeit. Mit steigender Temperatur folgen größere Moleküle, und erst oberhalb der Glastemperatur T_g setzt die mikrobrownscche Bewegung ein.

Wir haben uns für das Einfrieren der Rotation von CH₃-Gruppen beim Polycarbonat (PC) und Poly- α -methylstyrol (PMSt) interessiert. Während die planare Rotation der CH₃-Gruppen beim PC zwischen 216 und 64 °K zum Erliegen kommt, friert die Rotation der CH₃-Gruppen im PMSt zwischen 320 und 80 °K ein.

Wird für die Rotation der CH₃-Gruppen ein klassischer Sprungprozeß vorausgesetzt, so erhält man aus NMR-Messungen als Aktivierungsenergie für die Rotation beim PC 1,2 kcal·mol⁻¹ und beim PMSt 1,5 kcal·mol⁻¹. Die Grenzfrequenzen für diesen Prozeß liegen dann im MHz-Bereich, also um den Faktor 10⁶ zu niedrig.

Anstelle einer klassischen Bewegung für die CH₃-Gruppen wird als weiteres Modell ein quantenmechanischer Rotator mit dreizähleriger Symmetriechse diskutiert, der durch Tunneleffekt das einer Rotation entgegenwirkende Potential überwinden kann. Mit diesem Modell erhält man als Potentialbarriere für tiefe Temperaturen bei beiden Hochpolymeren 5,4–5,5 kcal·mol⁻¹. Bei hohen Temperaturen weichen die Werte für die Korrelationsfrequenzen ν_c, die für den quantenmechanischen Rotator gleich den Tunnelfrequenzen sind, beträchtlich von den nach dem quantenmechanischen Modell erwarteten Werten ab. Dieses Verhalten ist verständlich, wenn berücksichtigt wird, daß die benachbarten Gruppen, durch die ja die eigentliche Behinderung der CH₃-Rotation erfolgt, mit steigender Temperatur ebenfalls beweglicher werden. Die Rotation der Methylgruppen wird sich daher mit steigender Temperatur einer klassisch beschreibbaren Rotationsdiffusion nähern. Dieses Ergebnis zeigt, daß das Bewegungsverhalten der Methylgruppen beim Übergang vom eingefrorenen in den „freibeweglichen“ Zustand nicht durch das Modell eines quantenmechanischen Rotators allein zu beschreiben ist, sondern weisen auf ein Korrelationsspektrum hin.

Die Bestimmung von Korrelationsfunktionen ist sehr schwierig. Durch Separation der kernmagnetischen Absorptionskurven wurde der Anteil N_{ME} an eingefrorenen zur Gesamtzahl N_M an CH₃-Gruppen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Hieraus kann dann die Anzahl der Methylgruppen, die bei einer Temperaturerhöhung δT vom eingefrorenen Zustand in die Rotationsbewegung übergeht, für

PC und PMSt berechnet werden. Es ist somit durch das Kernresonanzexperiment möglich, die Zahl an CH₃-Gruppen zu erfassen, die durch eine Temperaturänderung δT gezwungen werden, von einer Rotationsbewegung unterhalb ν_c in eine Rotationsbewegung oberhalb ν_c überzuwechseln. Diese Anzahl steht aber im Zusammenhang mit der Zahl an CH₃-Gruppen, die in einem Frequenzintervall δν um die durch die Temperatur T vorgegebene Frequenz ν_c anzutreffen sind.

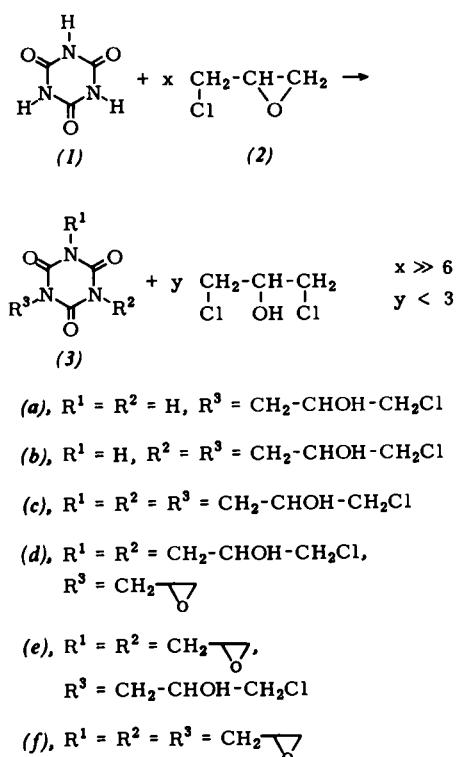
[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 14. Juni 1968]

[VB 166]

Herstellung und Eigenschaften der diastereomeren Triglycidylisocyanurate

Von M. Budnowski^[*]

Die Einwirkung von Epichlorhydrin (2) auf Cyanursäure (1) führt oberhalb 60 °C in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion zu den N-Alkylderivaten (3). Ein geringer Überschuß an (2) begünstigt die Bildung des Additionsproduktes (3c), ein großer Überschuß läßt (3c) zum gewünschten (3f) weiterreagieren. Die Zwischenstufen (3d) und (3e) wurden dünnenschichtchromatographisch nachgewiesen. Demnach wirkt Epichlorhydrin als Alkylierungsmittel und als Base.



Durch fraktionierende Kristallisation erhält man aus (3f) aufgrund der Chiralität der Glycidylgruppe zwei Stereoisomere α -(3f) und β -(3f), offenbar Racemate mit den Konfigurationen (R,R,R)/(S,S,S) oder (R,R,S)/(S,S,R) [Fp = 105 °C (α), 156 °C (β)].

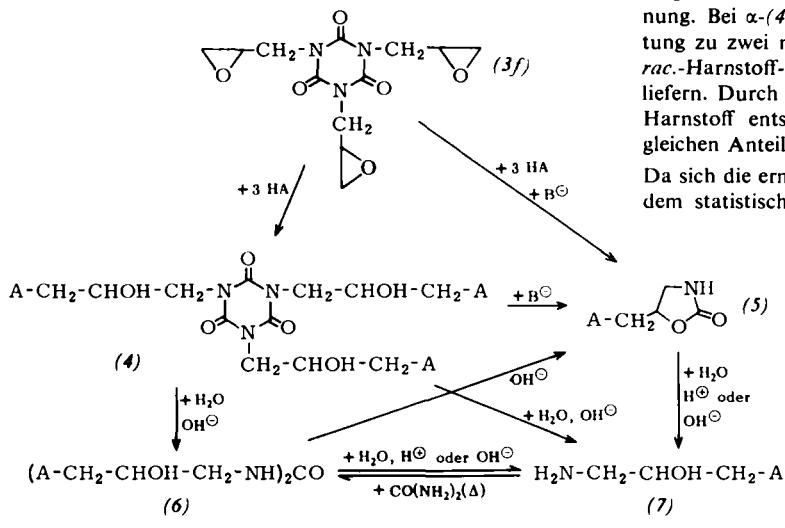
Gezielte Additions- und Abbaureaktionen sollten eine Konfigurationszuordnung für α -(3f) und β -(3f) sowie für die Folgeprodukte zulassen.

Bei den für Additionen verwendeten Partnern des Typs H⁺A⁻ fungierten O-Aryl, S-Aryl, S-Alkyl oder NR₂ als

[*] Dr. M. Budnowski
Wissenschaftliche Laboratorien der Henkel & Cie. GmbH.
4 Düsseldorf, Postfach 1100

[*] Doz. Dr. R. Kosfeld
Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 59

Anion. Zur partiellen oder totalen Hydrolyse diente die Behandlung mit wässrigem Alkali. Durch Addition von 3 mol HA an 1 mol (3f) entsteht das Addukt (4) in nahezu quantitativer Ausbeute. Gegenwart einer Base führt – ebenfalls fast quantitativ – zum Oxazolidon (5), das auch durch Erhitzen von (4) mit Basen zugänglich ist. α -(3f) und β -(3f) liefern verschiedene Addukte (4), aber das gleiche Oxazolidon (5).



(4) lässt sich durch partielle Hydrolyse zum Harnstoff-Derivat (6) abbauen, wobei α -(4) ein Gemisch von zwei isomeren (6) ergibt, während β -(4) nur ein Harnstoff-Derivat (6) liefert, das mit dem in kleinerer Ausbeute aus α -(4) entstehenden Produkt identisch ist.

Die totale Hydrolyse von (4), (5) und (6) führt zu 1-Amino-2-propanol-Derivaten (7), unabhängig davon, welches Iso-

mere von (4) und (6) vorlag. Die Acylierung von (7) mit Harnstoff liefert zwei isomere (6) in nahezu gleicher Menge zurück.

Diese Ergebnisse kennzeichnen α -(3f) bzw. β -(3f) als Racemate mit den Konfigurationen (*R,R,S*) und (*S,S,R*) bzw. (*R,R,R/S,S,S*) an den Asymmetriezentren. Die mit vollständiger Retention verlaufenden Ringöffnungsreaktionen verlangen für die Addukte (4) dieselbe Konfigurationszuordnung. Bei α -(4) führen die drei Möglichkeiten zur Ringspaltung zu zwei mol (*R,S*)-meso- und einem mol (*R,R*) (*S,S*)-rac.-Harnstoff-Derivaten (6). β -(4) kann nur (6)-Racemat liefern. Durch Resynthese von (6) aus racemischem (7) mit Harnstoff entstehen *meso*-(4) und *rac*-(4) zu annähernd gleichen Anteilen.

Da sich die ermittelte Produktverteilung der Diastereomeren dem statistisch berechneten Verhältnis nähert, dürften die

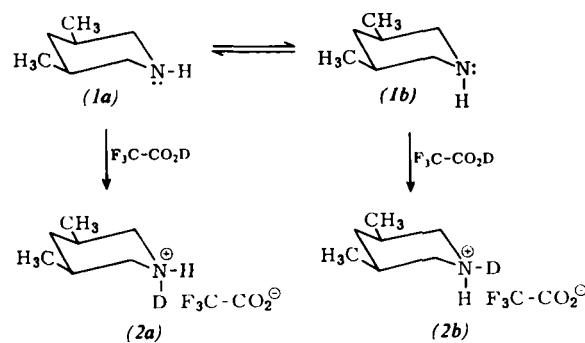
intramolekularen Wechselwirkungen der chiralen Gruppen gering sein. Durch Variation des Anions im Reaktionspartner HA ergeben sich auf diesem Weg neue Möglichkeiten zur Darstellung von Derivaten der beschriebenen Verbindungs klassen mit vorher bestimmbaren Konfigurationen.

[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 12. Juli 1968]

[VB 165]

RUNDSCHEAUS

Das Konformationsgleichgewicht in cis-3,5-Dimethylpiperidin (1) untersuchte *H. Booth* anhand der 1H -NMR-Spektren in Deuteriotrifluoroessigsäure und in Trifluoroessigsäure. Im Spektrum von *cis*-3,5-Dimethylpiperidinium-trifluoracetat, (1)·CF₃CO₂H, treten die 2,6-axialen Protonen bei $\tau = 7,30$ als Quartett auf. Das Spektrum der Mischung von (2a) und (2b) zeigt bei $\tau = 7,30$ ein Tripplett und ein Quartett (2,6-axiale Protonen von (2a) bzw. (2b)). Unter den Reaktionsbedingungen wird außerordentlich wenig H⁺ oder D⁺ aus



(2a) und (2b) abgespalten. Das Spektrum war nach zwei Tagen noch unverändert. Das Flächenverhältnis von Tripplett und Quartett zeigt, daß 54 % (2a) und 46 % (2b) vorliegen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen beträgt

nur 0,1 kcal/mol. Offenbar benötigen H-Atom und freies Elektronenpaar am Stickstoff etwa gleich viel Platz. / Chem. Commun. 1968, 802 / -Kr. [Rd 903]

Die photolytische Isomerisierung von Poly-tert.-butylfururanen untersuchten *E. E. van Tamelen* und *T. H. Whitesides*. Nach einstündigem Bestrahlen von (1) in Pentan ($1,2 \cdot 10^{-3}$ M) unter N₂, als sich etwa die Hälfte an (1) umgesetzt hatte, konnten (2), (3) und (4) isoliert werden (Rest: wahrscheinlich Oligomere). (2) geht beim Belichten in (1), (3) und (4) über, (3) bildet dagegen den Cyclopropencarbaldehyd (5). 2,3,5-

