

Lichtstreuungsmessungen an hochmolekularen Lösungen im Druckbereich 1–1000 atm

Von M. Lechner (Vortr.) und G. V. Schulz^[*]

Für makromolekulare Lösungen liegt ein sehr umfangreiches Material über Lichtstreuungsmessungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur vor, wobei der Druck im allgemeinen konstant gehalten wurde. Zur vollständigen Kenntnis derartiger Systeme ist es daher notwendig, die zufällige äußere Bedingung des Atmosphärendrucks aufzugeben und den Druck als verfügbare unabhängige Variable ins Spiel zu bringen. Wir haben daher ein Photometer konstruiert, das die Streuintensität bei einem Beobachtungswinkel von 90° bis zu Drucken von etwa 1000 atm zu messen erlaubt^[1]. Zur Bestimmung der räumlichen Dimensionen der gelösten Moleküle wurde statt der Winkelabhängigkeit die Wellenlängenabhängigkeit des Streulichts gemessen.

Auf diese Weise haben wir den 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks A_2 und den Trägheitsradius \bar{r} in Abhängigkeit vom Druck zwischen 15 und 50 °C für folgende Systeme gemessen^[2–4]: die beiden endothermischen Systeme Polystyrol/*trans*-Dekalin ($\Theta = 20^\circ\text{C}$ bei 1 atm) und Polystyrol/Cyclohexan ($\Theta = 36^\circ\text{C}$ bei 1 atm), das athermische System Polystyrol/Toluol und das exothermische System Polystyrol/Chloroform. Wir erhielten folgende Resultate:

1. Alle untersuchten Lösungsmittel werden mit steigendem Druck thermodynamisch schlechter, d.h. der Θ -Punkt ($A_2 = 0$) steigt, und alle geprüften Systeme werden endothermischer.
2. Der Trägheitsradius, gemessen an den Systemen Polystyrol/*trans*-Dekalin und Polystyrol/Toluol, fällt zwischen 15 und 40 °C für beide Systeme kontinuierlich mit steigendem Druck.
3. Das Modell des ausgeschlossenen Volumens gibt das beobachtete Verhalten der Systeme in der Nähe des Θ -Temperatur gut wieder. In größerem Abstand vom Θ -Punkt werden die Abweichungen größer, d.h. Übereinstimmung mit den Experimenten kann nur dann erzielt werden, wenn die ungestörten Dimensionen mit steigendem Druck abnehmen.
4. Die Theorie des freien Volumens gibt die Temperatur- und Druckabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften auch für athermische und exothermische Systeme recht genau wieder.

[*] Dr. M. Lechner und Prof. Dr. G. V. Schulz
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Saarstraße 21

[1] G. V. Schulz u. M. Lechner, *J. Polymer Sci. B*, im Druck.
[2] G. V. Schulz u. M. Lechner, IUPAC-Symposium, Toronto 1968, A 1.2.
[3] M. Lechner u. G. V. Schulz, *European Polymer J.*, im Druck.
[4] G. V. Schulz u. M. Lechner in M. B. Huglin: *Light Scattering from Polymer Solutions*. Academic Press, London 1970.

Anmerkungen zur Ermittlung der Heterogenität der chemischen Zusammensetzung von Copolymerisaten mit der Lichtstreuungsmethode

Von Pavel Kratochvíl und Zdeněk Tuzar^[*]

Das Molekulargewicht (M_w) und die die chemische Heterogenität binärer Copolymerisate charakterisierenden Parameter Q und P können durch Messung der Streulichtintensität in wenigstens drei Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Brechungsindizes ermittelt werden^[1]. Dabei müssen sich die Komponenten A und B des Copolymerisats in ihren Brechungsindizes möglichst stark unterscheiden.

Wir untersuchten die Frage nach den Optimalbedingungen zur Bestimmung von M_w , P und Q. Es ergab sich, daß die drei Lösungsmittel die folgenden Bedingungen erfüllen sollten: Erstes Lösungsmittel: beide Brechungsindexinkremente (v_A , v_B) sollen große Absolutwerte und das gleiche Vorzeichen haben; zweites Lösungsmittel: $|v_A|$ groß, $v_B = 0$; drittes Lösungsmittel: $v_A = 0$, $|v_B|$ groß.

Im allgemeinen ist es schwierig, die Optimalbedingungen mit Einkomponenten-Lösungsmitteln zu verwirklichen. Wenn v_A und v_B praktisch gleich sind, ist die Analyse unmöglich. Man kann aber Lösungsmittelgemische^[2] mit verschiedenen Werten von v_A und v_B erhalten, vorausgesetzt, daß sie nach der Einstellung des Dialysengleichgewichtes zwischen Lösungsmittel und Lösung gemessen werden. Dieser Effekt beruht auf der unterschiedlichen selektiven Sorption der Komponenten des Lösungsmittelgemisches an den Komponenten A und B des Copolymerisats. Dementsprechend sollte es im Prinzip möglich sein, auch die chemische Heterogenität von solchen Copolymerisaten zu charakterisieren, deren Komponenten sehr ähnliche Brechungsindizes haben.

Unsere Untersuchungen der Lichtstreuung aus Lösungen von Copolymerisaten in Lösungsmittelgemischen haben gezeigt, daß auch für derartige Systeme die klassischen, für einfache Lösungsmittel abgeleiteten Beziehungen von Bushuk und Benoit^[1] gelten; nur muß man die nach der Dialyse ermittelten v -Werte benutzen, um den optischen Effekt der selektiven Sorption zu berücksichtigen.

Diese Vorstellungen wurden an Modellgemischen aus Polymethylmethacrylat, Polyäthylenglykolmonomethacrylat und ihren Copolymerisaten in Methylcellosolve/α-Bromnaphthalin getestet. Bei diesem System haben die Polymerkomponenten sehr ähnliche Brechungsindizes. Die befriedigende Übereinstimmung der berechneten und experimentell ermittelten M_w -, P- und Q-Werte bestätigt die Bedeutung von Lösungsmittelgemischen bei der Charakterisierung der chemischen Heterogenität von Copolymerisaten.

[*] Dr. P. Kratochvíl und Z. Tuzar
Institut für makromolekulare Chemie
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
Prag 6 (Tschechoslowakei)

[1] W. Bushuk u. H. Benoit, *Canad. J. Chem.* 36, 1616 (1958).
[2] Z. Tuzar u. P. Kratochvíl, *Polymer Letters* 7, 825 (1969).

Synthese und Konformation von Kollagenmodellen

Von Manfred Rothe (Vortr.), Rainer Theysohn, Klaus-Dieter Steffen, Hans-Jürgen Schneider, Mohamed Zamani, Michael Kostrzewska und Wolfgang Schindler^[*]

Kollagen hat in seinen nichtpolaren Bereichen eine geordnete Struktur mit den regelmäßig wiederkehrenden Tripeptideinheiten -Glycin-Prolin-X-. Poly-tripeptide dieser Sequenz mit verschiedenem X können als Modelle dazu beitragen, die molekularen Grundlagen der biologischen Funktion des Kollagens aufzuklären.

Da die bisher untersuchten Poly-tripeptide wegen meist nur geringer Molekulargewichte, teilweisem Einbau des Kondensationsmittels und breiter Verteilungen nicht immer geeignet waren, wurden definierte Oligo-tripeptide der Sequenz $H(\text{Pro-Gly-Gly})_n\text{OH}$ (1) mit einheitlicher Molekülgröße bis $n = 8$ nach Merrifield chromatographisch rein synthetisiert.

Konformationsuntersuchungen mit CD-Messungen zeigten, daß in Trifluoräthanol mindestens ab dem Heptameren (1), $n = 7$ geordnete Strukturen wie im Polymeren auftreten [drei Cottoneffekte bei 203–205 (schwach positiv), 223 (schwach negativ) und knapp unter 185 nm (stark negativ), Poly-tripeptid: 206, 230, <185 nm]. Jedoch treten erste Effekte schon beim Tetrameren (1), $n = 4$ auf. In Hexafluoraceton lassen die CD-Kurven dagegen auf fehlende Sekundärstruktur schließen.

Bei den steifkettigen Oligoprolinen $H(\text{Pro})_n\text{OH}$, die auf gleichem Wege bis $n = 17$ elektrophoretisch einheitlich gewonnen wurden, treten Helices bei noch kürzeren Ketten auf. Wie beim Prolin sind schon vom Tripeptid an in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zwei Konformationen mit *cis*- oder *trans*-Peptidbindungen, verschiedenem Helixsinn und verschiedener Identitätsperiode vorhanden. Hierfür sprechen die molaren Drehwerte, UV-, NMR- und CD-Spektren in Lösung sowie die IR-Spektren im festen Zustand. Beide Helices lassen sich durch Wechsel des Lösungsmittels inein-

ander überführen, erkenntlich an starken Drehwertänderungen (Mutarotation).

Weitere Modelle für die Polymeren sind Cyclo-peptide mit starrer Anordnung der Aminosäuren, z.B. Cyclo-tri-L-prolyl und Cyclo-(Pro- ϵ -aminocaproyl), wie sich aus den optischen Daten ergibt.

[*] Prof. Dr. M. Rothe, Dipl.-Chem. R. Theysohn,
Dr. K.-D. Steffen, Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. M.
Zamani, Dipl.-Chem. M. Kostrzewska und
Dipl.-Chem. W. Schindler
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

Über einige polymere Komplexbildner

Von Georg Manecke, Hans-Uwe Schenck (Vortr.) und
Hans-Peter Aurich [*]

Das komplexchemische Verhalten von 3(5)-Pyrazol-carbonsäure, 3(5),4-Pyrazol-dicarbonsäure, ihren Estern, 3(5)-Pyrazolyl-alkyl(aryl)-ketonen und 3(5)-Pyrazolcarbaldehydohim wurde untersucht. Es konnten mit Cu²⁺ und anderen Übergangsmetallionen 1 : 1- oder 1 : 2-(M²⁺ : Pyrazolderivat)-Komplexe erhalten werden.

Durch 1,3-dipolare Addition von Vinyldiazomethan an genügend aktivierte Acetylenderivate wie etwa Propiolsäure-ester und Äthynyl-alkyl(aryl)-ketone ließen sich 3(5)-Vinyl-pyrazolderivate in guten Ausbeuten darstellen. Soweit diese Vinylverbindungen im Dimethylformamid gut löslich waren, konnten sie darin radikalisch homopolymerisiert werden.

Es wurden sowohl das Copolymer des 3(5)-Vinyl-5(3)-pyrazol-carbonsäure-äthylesters mit 2.5 Mol-% Bis[3(5)-vinyl-5(3)-pyrazolyl]keton als auch das des 3(5)-Vinyl-5(3)-pyrazolyl-methyl-ketons dargestellt. In beiden Fällen bildeten sich vernetzte, nur begrenzt quellbare Produkte. Durch alkalische Verseifung des polymeren Vinyl-pyrazol-carbonsäure-esters entstand ein chelatbildender Ionenaustauscher mit hoher Kapazität.

Aus 5-Acetyl-8-alkyloxy-chinolin und -chinaldin ließen sich durch Reduktion der Acetylgruppe die Alkohole und durch anschließende Dehydratisierung am Al₂O₃-Kontakt polymerisierbare 5-Vinyl-derivate darstellen. Das durch Verseifung des Phenolesters erhältene 8-Hydroxy-5-vinyl-chinolin polymerisierte nicht.

Von Copolymerisaten des 8-Benzylxyloxy-5-vinyl-chinolins und -chinaldins mit Divinylbenzol wurde der Benzylrest mit 5 N HCl quantitativ abgespalten. Am Chinaldinharz konnten Peptide synthetisiert werden.

Chinaldin- und Chinolinharz sowie die an C-7 bromierten Harze wurden auf ihre Komplexbildungseigenschaften mit Cu, Ni, Zn untersucht. Die Harze hatten höhere Kapazitäten als aufgrund des Heterocyclengehalts bei einer Bildung von 2 : 1-(Ligand : Metall)-Komplexen zu erwarten war. Es wird angenommen, daß sich 1 : 1-Komplexe bilden. Das Copolymerisat von 8-Äthoxy-5-vinyl-chinaldin(-chinolin polymerisierte schlecht) mit Divinylbenzol nimmt Brom als Addukt aus wäßriger Lösung auf.

[*] Prof. Dr. G. Manecke, Dr. H.-U. Schenck und
Dipl.-Chem. H.-P. Aurich
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63–67

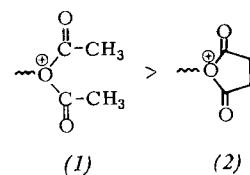
Untersuchungen zum Ablauf der kationischen Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit Dicarbonsäureanhydriden

Von Waldemar Öchsner (Vortr.) und Karl-Heinz Reichert [*]

Die kationisch initiierte Reaktion von Tetrahydrofuran mit Dicarbonsäureanhydriden führt unter ringöffnender Copolymerisation zu Polyestern mit Ätherbausteinen in der Polymerkette [1]. Die Reaktion wurde am System Tetrahydro-

furan (THF)/Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und an einem niedermolekularen Modellsystem THF/Acetanhydrid (AA), meist mit PF₅ als Initiator, untersucht. Die bei der Homopolymerisation von THF mit Lewisäuren ohne Cokatalysator bekannte Induktionsperiode konnte durch Vorpolymerisation von THF und Zugabe des Comonomeren nach anschließender Depolymerisation des gebildeten Polytetrahydrofurans vermieden werden.

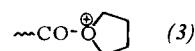
Kinetische Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der Ausgangsmonomeren in Dichloräthan bei 80 °C zeigten, daß an der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion nur THF, nicht jedoch das Anhydrid beteiligt ist. Erst aus einem Vergleich der Bruttogeschwindigkeiten der Copolymerisation und der Modellreaktion konnte dieser langsamste Teilschritt als nucleophiler Angriff des THF an ein Oxoniumion des Anhydrids identifiziert werden. Aus dem Verhältnis der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten wurden ferner die relativen Reaktivitäten der Anhydrid-Oxoniumionen (1) und



(2) gegenüber THF ermittelt, die mit der sterisch erschwerten sauren Hydrolyse von Butyrolacton und mit ähnlichen Reaktionen an fünfgliedrigen Ringen in Einklang sind [2].

Für eine genaue Strukturanalyse wurden die alkalischen Verseifungsprodukte der Copolymeren zu den gleichen Oligo-ätherdiacetaten CH₃CO-[O(CH₂)₄-]_nOCOCH₃ acetyliert, die bei der Modellreaktion direkt entstehen. Die Verteilung der Diacetate zeigte entsprechend den Konsequenzen aus dem Polymerisationsgleichgewicht von THF, daß oberhalb der Ceiling-Temperatur von THF (84 °C) im wesentlichen das Diacetat mit n = 2 (BÄDA) neben dem mit n = 1 (BDA) gebildet wird. Diacetate mit längeren Äthersequenzen (n ≥ 3) entstehen nur unterhalb dieser Temperatur.

Aus dem Molverhältnis BÄDA/BDA sind oberhalb der Ceiling-Temperatur unter Berücksichtigung des Verhältnisses der eingesetzten Monomeren außerdem Schlüssefolgerungen über die relativen Reaktivitäten der beiden Monomeren (THF und Anhydrid) in einem konkurrenden Anlagerungsschritt an das Oxoniumion (3) möglich. Eine Bausteinanalyse



der oligomeren Diacetate eines Copolymerisations- und eines Modellreaktionsproduktes, hergestellt in Dichloräthan bei 80 °C, ergab im Modellsystem THF/AA höhere Werte für BÄDA/BDA als bei der Copolymerisation von THF/BSA. Demnach ist Bernsteinsäureanhydrid beim Angriff an dem Oxoniumion (3) reaktiver als Acetanhydrid, wie es auch aufgrund der Carbonylabsorptionsfrequenzen von 1865 und 1782 cm⁻¹ (BSA) sowie 1825 und 1748 cm⁻¹ (AA) erwartet werden konnte.

[*] Dr. W. Öchsner und Dr. K.-H. Reichert
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10

[1] J. Habermeier, K.-H. Reichert u. K. Hamann, J. Polymer Sci. C 16, 2131 (1967); A. Hilt, K.-H. Reichert u. K. Hamann, Makromolekulare Chem. 101, 246 (1967).

[2] H. L. Brown, J. H. Brewster u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 (1954).

Über optisch aktive Poly- β -amide

Von Erwin Schmidt [*]

Optisch aktive β -Lactame mit einem und mit zwei Asymmetrienzentren im Lactamring wurden für sich allein und als Enantiomerenmischungen unterschiedlicher optischer Reinheit polymerisiert.