

Bei cyclischen Peptiden interessiert besonders die Konformation mittelgroßer Ringe mit starrer Anordnung der Aminosäuren wie in den Cyclo-di-, Cyclo-tri- und Cyclo-tetrapeptiden c-Pro-Pro, c-Pro-Pro-Pro und c-Pro-Gly-Pro-Gly, im Vergleich mit der Konformation der stärker beweglichen Cyclo-hexapeptide c-Pro-Pro-Gly-Pro-Pro-Gly und c-Pro-Gly-Gly-Pro-Gly-Gly sowie der zugehörigen Polymeren, die ebenfalls geordnet und relativ starr vorliegen.

Dielektrizitätsmessungen zur Bestimmung von Aggregation und Helix-Knäuel-Umwandlung bei Polybenzyl-L-aspartat und Poly-DL-phenyl-alanin

Von Eve Marchal^[*]

Es wurde die dielektrische Absorption von Poly-DL-phenylalanin (PDLPA) und Polybenzyl-L-aspartat (PLAB) in sehr verdünnten Lösungen gemessen, um Assoziation und Helix-Knäuel-Übergang zu ermitteln. Beide Polypeptide liegen in Chloroform als assoziierte Helices vor; ihre Gestalt wurde durch Messungen des Dipolmoments und der kritischen Frequenz bestimmt. Bei PDLPA wurde auch der Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Aggregate untersucht.

Eine Zerstörung der Aggregate in Chloroform wird bei Zugabe von wenig Dichloressigsäure und ein Helix-Knäuel-Übergang bei höheren Konzentrationen an Dichloressigsäure beobachtet. Während der Helix-Knäuel-Umlagerung von PLAB tritt kein zweiter Bereich dielektrischer Absorption auf, der mit der Kinetik dieses Übergangs in Zusammenhang stehen könnte.

[*] Dr. E. Marchal
Centre de Recherches sur les Macromolécules
6, rue Boussingault
F-67 Strasbourg (Frankreich)

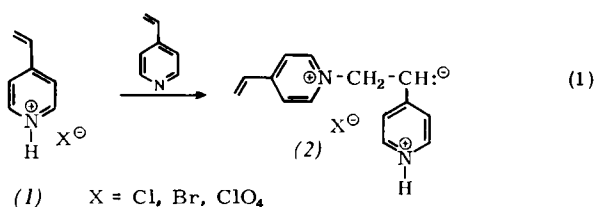
Über den Mechanismus der „spontanen Polymerisation“ von 4-Vinylpyridiniumsalzen

Von Ingolf Mielke und Helmut Ringsdorf (Vortr.)^[*]

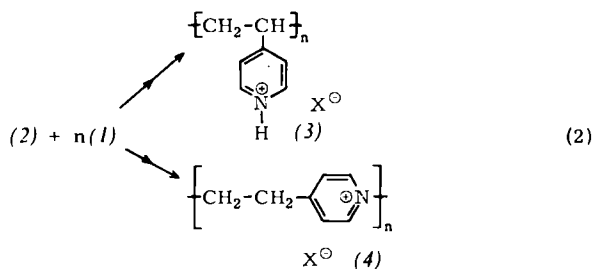
Wegen ihrer besonderen Polymerisationseigenschaften und der daran geknüpften Überlegungen zur Matrizenreaktion^[1,2] haben 4-Vinylpyridiniumsalze breites Interesse gefunden. Der Mechanismus, nach dem die monomeren Salze (1) während der Synthese oder in Lösung „spontan“ polymerisieren, ist von Kabanov et al.^[2,3] als nucleophiler Angriff des Gegenions an die stark aktivierte Vinylgruppe mit anschließendem anionischem Polymerisationsverlauf formuliert worden.

Durch IR- und NMR-spektroskopische sowie titrimetrische Verfolgung des Reaktionsverlaufes konnte gezeigt werden, daß die Polymerisation durch 4-Vinylpyridin als Nucleophil initiiert wird [Gl. (1)]^[4,5].

Der Wachstumsverlauf bei der Polymerisation hängt stark vom Gegenion, vom Lösungsmittel und von der Salzkonzentration ab^[6]. Er führt je nach Reaktionsbedingungen zu Vinylpolymerisaten der Struktur (3) oder zu Polyaddukten der Struktur (4), die den Pyridiniumkern in der Hauptkette tragen [Gl. (2)].



[*] Dipl.-Chem. I. Mielke und Prof. Dr. H. Ringsdorf
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 15



Diese Ergebnisse zwingen auch zu einer Überprüfung des Verlaufs der „Matrizenpolymerisation“ von 4-Vinylpyridin an Polysäuren^[1].

- [1] V. A. Kabanov, K. V. Aliev, O. V. Kargina, T. J. Patrikeeva u. V. A. Kargin, J. Polymer Sci. C 16, 1079 (1967).
[2] V. A. Kabanov, Pure Appl. Chem. 15, 391 (1967).
[3] V. A. Kabanov, V. A. Petrovskaja u. A. N. Gosdetsky, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest 1969, Preprints Vol. II, 381 (1969).
[4] I. Mielke, Diplomarbeit, Universität Marburg 1969; H. Mielke u. H. Ringsdorf, J. Polymer Sci. B, im Druck.
[5] J. C. Salamone, B. Snider u. L. Fitch, J. Polymer Sci. B, im Druck.
[6] I. Mielke u. H. Ringsdorf, Makromol. Chem., im Druck.

Synthese von Polymergelen mit kovalent eingebauten Nucleosidresten und ihre Anwendung zur Trennung von Nucleinsäurebausteinen

Von H. Schott (Vortr.) und Gerd Greber^[*]

Durch Acylierung der Nucleoside Uridin, Adenosin, Cytidin und Guanosen mit Methacrylsäurechlorid haben wir Nucleosid-derivate hergestellt, die im Zuckerrest durch eine oder zwei Methacryloylgruppen substituiert sind. Durch radikalische Copolymerisation dieser ein- und zweifach ungesättigten Nucleosid-derivate wurden vernetzte Gele mit kovalent eingebauten Nucleosidresten erhalten, die sowohl in Wasser als auch in DMSO/CHCl₃ (2:3) quellen. Mit Hilfe dieser U-, A-, C- und G-Gele war es möglich, Nucleosidgemische und Gemische anderer Nucleinsäurebausteine nach dem Prinzip der Affinitätschromatographie zu trennen, denn die Nucleinsäurebausteine treten mit den am Gel gebundenen Nucleosidresten über Basenpaarungsmechanismen in spezifische Wechselwirkung. Aufgrund der Trennergebnisse wird außerdem der Anteil der Wasserstoffbrücken und des Stapelleffekts am Zustandekommen der beobachteten spezifischen Basenpaarungen diskutiert.

[*] Dr. H. Schott und Doz. Dr. G. Greber
Institut für makromolekulare Chemie
der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Zur Thermodynamik der kooperativen Konformationsumwandlungen von gelösten Biopolymeren

Von Th. Ackermann^[*]

Typische Biopolymere sind unter anderem dadurch gekennzeichnet, daß der bei geeigneter Lösungsmittelzusammensetzung mögliche thermische Umwandlungsprozeß von einer hochgeordneten Sekundärstruktur in die Anordnung des statistischen Knäuels innerhalb eines verhältnismäßig eng begrenzten Temperaturintervalls nahezu vollständig abläuft. Manche kalorimetrischen Meßverfahren zur Bestimmung von Um-

[*] Prof. Dr. Th. Ackermann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
78 Freiburg, Hebelstraße 38