

wandlungsenthalpien eignen sich auch zur direkten Bestimmung des Umwandlungsgrades als Funktion der Temperatur.

Diese Verfahren werden im Zusammenhang mit den für die kooperativen Konformationsumwandlungen charakteristischen thermodynamischen Stabilitätsparametern diskutiert.

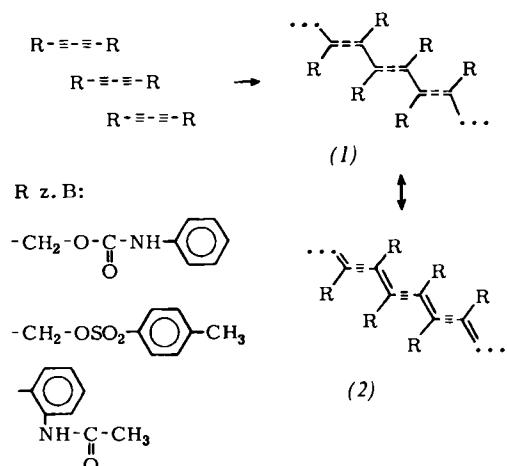
Die aus diesen thermodynamischen Messungen abgeleitete Umwandlungskurve wird für einige Beispiele (Polynucleotide, Polypeptide) mit den durch optische und spektroskopische Messungen ermittelten Umwandlungskurven verglichen.

Topochemische Polymerisation von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen

Von G. Wegner^[*]

Zahlreiche Monomere, die zwei konjugierte Dreifachbindungen enthalten, polymerisieren im kristallinen Zustand bei Erwärmung auf Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes sowie bei Belichtung mit sichtbarem Licht oder UV-Licht zu tiefroten kristallinen Polymeren.

Besonders reaktionsfähig sind solche Diacetylene mit Substituenten, welche zur Ausbildung gerichteter koordinativer Bindungen befähigt sind. Durch solche Substituenten wird eine Anordnung der Monomermoleküle im Kristallgitter begünstigt, bei der die Moleküle leiterartig zueinander stehen. Dabei werden die Sprossen der Leiter durch die konjugierten Dreifachbindungen und die Holme unter Beteiligung der koordinativen Bindungen zwischen den Substituenten gebildet. Bei einer derartigen Anordnung kommen sich je zwei Dreifachbindungen benachbarter Moleküle auf mindestens 3 Å nahe. Die Polymerisation findet entlang der Leiter durch sukzessive Drehung jeder einzelnen Sprosse oder durch Scherung der gesamten Leiter statt. Dabei entstehen aus den konjugierten Dreifachbindungen im Sinne einer 1,4-Addition Polymere mit drei kumulierten Doppelbindungen pro Grundbaustein und einer durchgehend konjugierten Hauptkette. Aufgrund von Röntgendiffraktionsdaten kann die Hauptkette entweder als ein substituiertes Poly-trans-butatrien (1) oder ein damit mesomeres Polybuten-in (2) beschrieben werden.



Bei der topochemischen Polymerisation von Diacetylenen ändert sich in der Regel weder die Gestalt noch das Gitter der Monomerkristalle. Es können Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht erhalten werden. Die Polymerkristalle „als polymerisiert“ zeigen starken Dichroismus bezüglich der Faserachse (Richtung stärkster Absorption) und besitzen elektrische Leitfähigkeit. Die spez. Widerstände liegen – in Abhängigkeit von den Substituenten an der Hauptkette – bei 10^9 – 10^{13} Ωcm ($E_a = \approx 0.8$ – 1.0 eV).

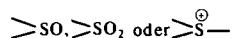
Die bei Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen zu linearen Hochpolymeren führende Reaktion kann auch auf kri-

stallisationsfähige Polymere mit konjugierten Dreifachbindungen im Grundbaustein übertragen werden. Sie wirkt dann als topochemische Vernetzungsreaktion.

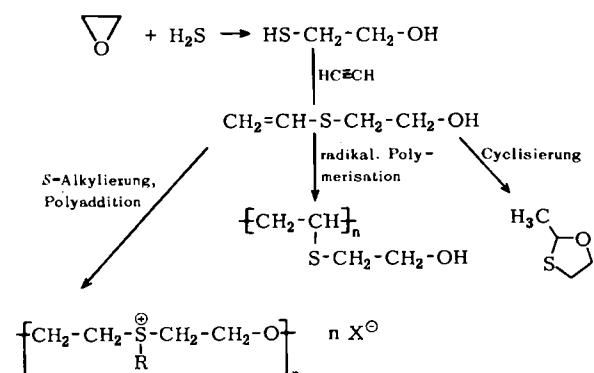
Reaktivität, Modifizierung und Polymerisationsverhalten S-enthaltender Monomeren

Von Herbert Naarmann (Vortr.) und F. J. Feichtmayr^[*]

Am Beispiel des 2-Hydroxyäthyl-vinyl-thioäthers, der durch Vinylierung von 2-Mercaptoäthanol bequem zugänglich ist, werden Abhängigkeiten zwischen der Reaktivität der C=C-Doppelbindung und der Schwefelbrücke, die in



überführt werden kann, aufgezeigt. Die Variationsbreite der Reaktionsmöglichkeiten des 2-Hydroxyäthyl-vinyl-thioäthers reicht von der Bildung fünfgliedriger Ringe über radikalische Polymerisation bis zur Polyaddition. Die experimentellen Befunde decken sich mit Berechnungen über die Elektronenverteilung an der Vinylgruppe nach der HMO-Methode.

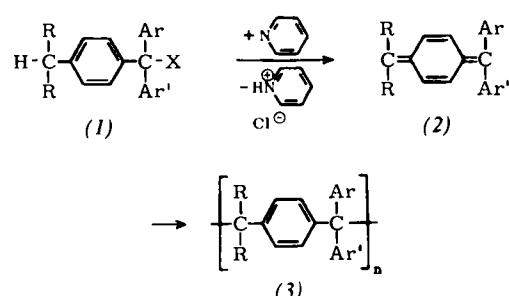


[*] Dr. Herbert Naarmann und Dr. F. J. Feichtmayr
Badische Anilin- und Soda-Fabrik
67 Ludwigshafen

Aromatisch substituierte Poly-p-xylylene

Von Dietrich Braun (Vortr.) und Ulrich Platzek^[*]

Im Rahmen der Arbeiten über stabile Polyradikale wurde die Darstellung und Polymerisation von 1,4- α,α -Diarylchinodimethanen untersucht.



$\text{Ar} = \text{Phenyl, } p\text{-Tolyl}$
 $\text{Ar}' = \text{Phenyl, } p\text{-Tolyl, } o\text{-Tolyl, } \alpha\text{-Naphthyl}$
 $\text{R} = \text{H, } \text{CH}_3$
 $\text{X} = \text{Cl, Br}$

[*] Prof. Dr. D. Braun und Dipl.-Chem. U. Platzek
Deutsches Kunststoff-Institut
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 6 R

[*] Dr. G. Wegner
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15