

Einflüsse von Strukturelementen auf das Fließen von Polymeren und ihren Lösungen

Von Martin Hoffmann^[*]

Viskositäten η bei kleinen und großen Schubspannungen τ , kritische Schubspannungen τ_w der Strukturviskosität, Gummimoduli verhakter Polymeren, Konzentrationen φ^+ beginnender Verhakung und Viskositätszahlen (η) werden zu Strukturparametern quantitativ (Molekulargewicht M , Uneinheitlichkeit, Konzentration, chemische Natur, und zwar besonders dem Grundmolvolumen \mathfrak{V}_g) oder qualitativ (verschiedene Verzweigung, chemische Uneinheitlichkeit, Sequenzstruktur, Phasentrennung und Kristallisation) in Beziehung gesetzt. So ist für $M < M_c$ die Viskosität bei hohen Temperaturen proportional $M^{1.45}/\mathfrak{V}_g^3$ und für $M > 2 M_c$ $\eta_{\tau=\infty}$ eine Fortsetzung des Verhaltens kleinerer Moleküle, während $\eta_{\tau=0}$ proportional $M^{3.45}/\mathfrak{V}_g^7$ ist. τ_w ist proportional $\varphi^2/\mathfrak{V}_g^2$.

Diese Beziehungen und ihre Konzentrationsabhängigkeiten sind miteinander über das Netzbogengewicht M_c verknüpft, wobei M_c proportional \mathfrak{V}_g^2/φ ist. In Mischungen gleichartiger Moleküle mit gleichem freiem Volumen und den Molekulargewichten M_1 und M_2 verwendet man besser anstelle von φ_2 und M_2 einen Mittelwert M_v in den oben erwähnten Beziehungen. Der Exponent a in M_v hat für $M_v \ll 2 M_c$ einen Wert um 0.72, für $M_v \gg 2 M_c$ einen um 0.87. Hieraus folgt direkt die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität solcher Gemische. (η) ist proportional $(M_2/M_1)^a - 1$, was im Gegensatz zu bisherigen Annahmen auf $h \sim M^a$ schließen läßt (h ist der Fadenendenabstand).

[GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 11. Februar 1971] [VB 290]

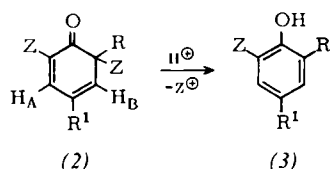
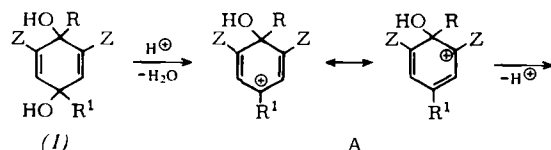
[*] Dr. M. Hoffmann

Farbenfabriken Bayer AG, wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

Ein neuer Weg zum Oxepinsystem

Von Anton Rieker^[*]

Cyclohexadiendiole des Typs (1) ($R = \text{CH}_3$, C_6H_5 , p -Tolyl, m -Tolyl, p -(CH_3)₂NC₆H₄; $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, tert.-Butyl, Mesityl, p -CH₃OC₆H₄; $Z = \text{CH}_3$, C_6H_5 , tert.-Butyl) spalten mit Säure Wasser ab, wobei sich durch 1,2-Wanderung des Restes R im mesomeren Kation A die o -Cyclohexadienone (2) bilden.

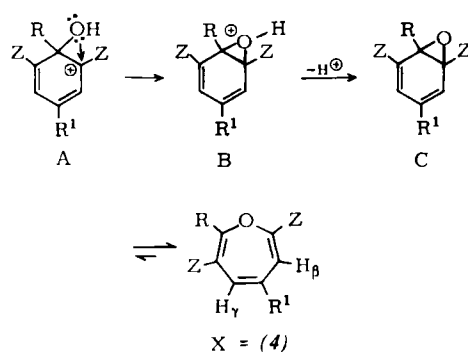


[*] Doz. Dr. A. Rieker

Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Bei Verwendung dosierter Mengen Trifluoressigsäure in Methanol und bei tiefer Temperatur [für $Z = \text{C}(\text{CH}_3)_3$] können die Verbindungen (2) in Substanz isoliert werden [NMR: AB-System der Protonen H_A/H_B mit charakteristischer Kopplung (2.5 Hz); IR: intensive Carbonylbande bei 1650–1670 cm^{-1} ; UV: $\lambda_{\text{max}} = 305$ bis 330 nm, $\epsilon = 2500$ bis 7000; meist tritt um 380 nm noch eine ausgeprägte Schulter auf ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe)]. Mit überschüssiger Säure fragmentieren die o -Dienone (2), $Z = \text{tert.-Butyl}$, zu den Phenolen (3) (Ausbeute > 90%) und Isobutylen.

Wählt man R und Z derart, daß die o -Dienonstruktur (2) sterisch benachteiligt wird (R : substituiertes Phenyl; $Z = \text{tert.-Butyl}$) und verringert man die Nucleophilie und damit die Wanderungsfähigkeit des Restes R gegenüber $R = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (also $R = \text{C}_6\text{H}_5$, p -Tolyl, m -Tolyl; R^1 wie oben), so kann NMR-spektroskopisch bei der sauren Umlagerung der Diole (1) ein neues Zwischenprodukt X festgestellt werden, das mit weiterer Säure in (2) und schließlich in (3) übergeht. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sind auch die Verbindungen X in



kristalliner Form isolierbar (für $R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $R^1 = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $Z = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ in CH_3OH bei -50°C mit 1 Äquiv. F_3CCOOH in 70-proz. Ausbeute; $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$).

Die NMR-Spektren (Kopplung der β, γ -Protonen: 0.7–1 Hz). IR-Spektren ($\text{C}=\text{C}$ -Schwingung bei ca. 1635. Ätherbande bei 1080 cm^{-1}) und UV-Spektren ($\lambda_{\text{max}} = 310$ bis 330 nm, $\epsilon = 3300$ bis 8000) bestätigen für X die Oxepinstruktur (4). Einen zusätzlichen Strukturbeweis liefern die ^{13}C -Fourier-Transform-NMR-Spektren. Die Photolyse der Oxepine (4) führt zu 2-Oxa-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dienen. Die Oxepine (4) müssen sich durch 1,2-Wanderung der Hydroxygruppe in A zu B und dessen Deprotonierung zum Benzoloxid C gebildet haben.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg-Hohenzollern, am 12. Februar 1971 in Tübingen] [VB 291]

Wasserstoffbrücken mit Stickstoff als Donor und Acceptor

Von Gerhard Schwenker^[*]

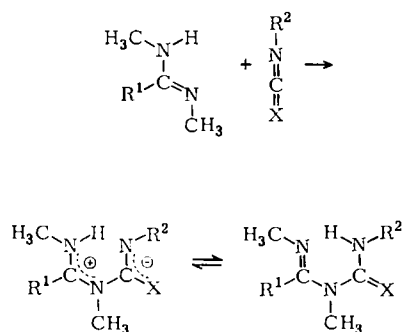
Reaktionen zwischen Amidinen und Heterokumulenen (Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten) führen je nach Substitutionstyp des Amidins, der Reaktionsfähigkeit des

[*] Prof. Dr. G. Schwenker

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

Heterokumulens und den Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Produkten^[1]. Amidine mit Wasserstoff an N-1 bilden ein Dipolmolekül (1), das durch Protonenübergang die Carbamoyl- bzw. Thiocarbamoylamidine (2a) bzw. (2b) ergibt.

In (2a) liegen starke intramolekulare Wasserstoffbrücken vor – erkennbar an der bathochromen Verschiebung der NH-Banden bis um oder unter 3000 cm⁻¹ – in (2b) dagegen nicht. Der Grund hierfür wird in folgendem gesehen: In einem ungestörten System aus fünf sp²-hybridisierten Atomen kämen sich in dem für die intramolekulare Wasserstoffbrücke geeigneten Konformer Donor und Acceptor bis auf etwa 2.4 Å nahe. Dies bedingte eine extrem starke symmetrische Brücke, die aber unwahrscheinlich ist. Man muß daher eine erhebliche Aufweitung der betroffenen Winkel und als Folge ein Zusammenrücken der peripheren Substituenten annehmen. Der Existenzbereich dieses Konformers ist daher begrenzt durch die sterischen Ansprüche der peripheren Substituenten und durch die Größe der notwendigen Winkelaufweitung, die mit wachsender Polarität der N—H-Bindung und damit wachsender Bildungsenthalpie der Brücke abnimmt. In (2b) tritt durch das Schwefelatom, das größer als das Sauerstoffatom ist, bereits eine so starke sterische Hinderung auf, daß eines der anderen Konformere thermodynamisch günstiger wird.



(1a), X = O; (1b), X = S (2a), X = O; (2b), X = S

Experimentelle Befunde stützen diese Ansicht. Die systematische Vergrößerung der Substituenten R¹ in (2a) (H, CH₃, C₂H₅) ergibt zunächst eine Zunahme der bathochromen Verschiebung der NH-Banden, was mit einem Zusammenpressen der Brücke erklärt wird; für iso-C₃H₇ und tert.-C₄H₉ ist jedoch kein Hinweis mehr auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke vorhanden, so daß für (2a) mit Substituenten ab dieser Größe ein Umklappen in eine andere Konformation angenommen wird. Zunehmend stärker elektronenabziehende Substituenten R² (CH₃, C₆H₅, *p*-C₆H₄Cl, *p*-C₆H₄NO₂) ermöglichen über eine Vergrößerung des N—H-Bindungsmomentes eine Näherung von Donor und Acceptor. Dies läßt sich an der zunehmenden bathochromen Verschiebung der NH-Bande erkennen. Bei den Schwefelverbindungen (2b) genügt jedoch bereits C₆H₅ als R², um die Acidität der N—H-Bindung soweit zu steigern, daß es nicht mehr zum Protonenübergang (1) → (2) kommt, sondern stattdessen zu Austauschreaktionen.

[Landesgruppe Hamburg der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, am 16. Februar 1971] [VB 292]

[1] G. Schwenker u. R. Kolb, Tetrahedron 25, 5437, 5549 (1969).

Genauere Bestimmung von zwischenmolekularen Potentialen

Von Bernhard Schramm^[*]

Zur statistischen Berechnung makroskopischer Eigenschaften der Materie ist die Kenntnis des zwischenmolekularen Potentials notwendig. Aussagen über den Potentialverlauf kann man z. B. aus der Temperaturabhängigkeit der Virialkoeffizienten oder der Transportphänomene von Gasen sowie aus Messungen des Streuquerschnittes mit Hilfe von Molekularstrahlen erhalten.

Wir wollen annehmen, daß die potentielle Energie zwischen zwei Teilchen nur von ihrem gegenseitigen Abstand *r* abhängt. Sie muß aus einem weitreichenden Anziehungsteil (der für die Kondensation von Gasen verantwortlich ist) und einem weniger weit reichenden Abstoßungsteil (der den Abstand im Kristallgitter bestimmt) zusammengesetzt sein. Deren Überlagerung führt zu einem Potentialminimum, dessen Koordinaten wir mit *r*_{min} und *ε* bezeichnen. Das bekannteste Potential, das nur diese beiden freien Parameter enthält, ist das Lennard-Jones-Potential mit der Formel:

$$\varphi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right]$$

Es gestattet bei geeigneter Wahl von *r*_{min} und *ε* die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten und der Transportgrößen von Gasen über weite Temperaturbereiche. Bei genaueren Messungen zeigen sich allerdings Abweichungen, die außerhalb der Fehlergrenze der Messungen liegen. Außerdem muß man zur Berechnung der Virialkoeffizienten einen anderen Satz von Potentialparametern wählen als zur Berechnung der Transportgrößen.

Diese Mängel lassen sich verringern, indem man einen dritten Parameter, etwa den Abstoßungsexponenten, frei wählbar läßt. Man gelangt so zu den *n*-6-Potentialen mit der Gleichung:

$$\varphi(r) = \epsilon / n - 6 \left[6 \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right]$$

Eine Vergrößerung des Exponenten *n* macht den Potentialverlauf insgesamt steiler und die Potentialmulde damit schmaler, doch reicht diese Variationsmöglichkeit des Potentialverlaufs zur richtigen Wiedergabe des Virialkoeffizienten und der Viskosität in einem großen Temperaturbereich nicht aus. Dazu muß man mindestens noch die Möglichkeit haben, die weitreichenden Anziehungskräfte und die Abstoßungskräfte getrennt zu verändern.

Tabelle. Potentialparameter und Potential für Argon.

Potentialparameter <i>r</i> _{min} (Å)	Potential <i>ε</i> /k[a](°K)	Potential
3.84	119	Lennard-Jones-12-6-Potential
3.77	148	11-6/24-6-Potential
3.67	153	Klein und Hanley, 11-6-8-Potential [1]
3.757	147.7	Barker und Pompe [2]
3.81	138	Dymond und Alder [3]

[a] *k* = Boltzmann-Konstante.

[*] Dr. B. Schramm
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld