

Makromolekulares Kolloquium

Vom 8. bis 10. März 1973 fand in Freiburg das Makromolekulare Kolloquium statt, das vom Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg veranstaltet wurde.

Aus den Vorträgen:

Durch Feldionisation und Feldemission induzierte Polymerisationen in verschiedenen flüssigen Monomeren

Von M. Brendle^[*]

Erst vor kurzem wurde gezeigt, daß Polymerisationsreaktionen in Substanz allein durch die Wirkung sehr hoher elektrischer Felder ohne jeden Katalysator möglich sind^[1].

Die Ionen oder Radikal-Ionen werden durch Feldemission oder Feldionisation des Monomeren gebildet. Diese Reaktion benötigt sehr hohe elektrische Felder ($> 10^6 \text{ V/cm}$). Das am häufigsten benutzte Elektrodenystem besteht aus einer feinen Wolframspitze und einer flachen polierten Gegenelektrode mit einem Elektrodenabstand d von 0.5 cm und einer angelegten Spannung V von 30 kV. Je nach der Polarität der Spitze können kationische, anionische und in den meisten Fällen gleichzeitig radikalische Polymerisationen initiiert werden.

Da die Ströme auf eine Größenordnung von nur einigen μA begrenzt sind, genügen sehr geringe Konzentrationen an Wasser oder anderen desaktivierenden Verunreinigungen, um jede ionische Polymerisation zu verhindern. Tatsächlich entspricht ein Strom von $1 \mu\text{A}$ während einer Stunde nur $3.74 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$, d. h. $7 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ Wasser in einem Volumen von 50 ml.

Ionische Polymerisationen können deswegen nur in sehr sorgfältig getrockneten Monomeren auftreten. Gegenionen fehlen wahrscheinlich; die Lebensdauer der Ionen dürfte nicht größer sein als ihre Wanderungsdauer von einer Elektrode zur anderen.

Von dieser Auffassung ausgehend haben wir gezeigt, daß die Faradaysche Ausbeute

$$R_F = \frac{\text{Menge des gebildeten Polymeren}}{\text{eingeführte Ladungsmenge}} = k_p \cdot m \cdot \frac{d^2}{\mu V} \cdot M$$

sein sollte:

k_p = Wachstumskonstante, m = Konzentration des Monomeren, M = Molekulargewicht des Monomeren, μ = Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Bei Styrol konnten wir zeigen, daß die Spannung V und der Abstand der Elektroden d dieser Gleichung entsprechen, sofern man den Einfluß des immer vorhandenen Wassers berücksichtigt.

Um das Verhältnis der durch Verunreinigungen deaktivierten Ionen zu den elektrisch entladenen Ionen zu bestimmen, haben wir die Lebensdauer der wachsenden Makromoleküle mit der Wanderungsdauer der Ionen verglichen. Dazu wurden die nach zwei unabhängigen Methoden^[2] ermittelten μ -Werte verwendet.

Bei den kationischen Polymerisationen des Styrols, des Cyclopentadiens und des Isobutylvinyläthers stimmten die Lebensdauer und Wanderungsdauer einigermaßen überein.

Ultra-trockene Monomere (nach der Methode von F. Williams und D. Metz) und eine genauere Bestimmung der Wanderungsdauer sind notwendig, um die Konstante k_p ionischer Polymerisationen ohne Gegenionen einwandfrei zu bestimmen. Solche Versuche sind im Gange.

- [1] M. Brendle, Franz. Pat. 1541787 (1967); 154610 (1968). C. N. R. S.; A. Banderet, M. Lamba, G. Scheibling u. M. Brendle, Franz. Pat. 7024840 (1970); ANVAR; M. Lamba, G. Scheibling u. A. Banderet, C. R. Acad. Sci. Paris 271, 924 (1970); M. Brendle, ibid. 272, 743 (1971); W. F. Schmidt u. W. Schnabel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 654 (1971); M. Lamba, R. König u. A. Banderet, Eur. Polymer J. 8, 1 (1972); M. Brendle u. A. M. Ilvoas, J. Chim. Phys. 69, 1748 (1972).
- [2] B. Halpern u. R. Gomer, J. Chem. Phys. 51, 1031 (1969); D. M. Sitten u. F. Moss, Phys. Lett. 34A, 159 (1971); B. S. Blaisse, J. M. Goldschwarz u. P. C. Slagter, Cryogenics 1970, 163.

Zur Ermittlung der Konfiguration von Polybutadienen und Poly- α -methylstyrolen durch ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie

Von K.-F. Elgert (Vortr.), H.-J. Cantow, B. Stützel und P.-J. Frenzel^[*]

Die hochauflösende ^1H -NMR-Spektroskopie erlaubt es, die Taktizität von Poly- α -methylstyrolen aus den Resonanzen der Methylgruppe und bei Deuterierung der *o*- und *m*-Ringprotonen unabhängig auch aus denen der *p*-Phenylprotonen zu ermitteln. Ein Gang der Taktizität mit dem Molekulargewicht konnte so an mit Butyllithium in THF anionisch polymerisierten Präparaten nachgewiesen werden^[1]. In Polybutadienen hingegen liegen – schlecht separierbar – die *cis*-1,4- und die *trans*-1,4-Resonanzen dicht beieinander, während ein Taktizitätseinfluß in den 1,2-Sequenzen nicht erkennbar ist^[2]. Gerade diese Invarianz der Spektren bezüglich der Konfiguration der 1,2-Einheiten ermöglichte die quantitative Analyse der Abfolge chemisch unterschiedlicher Sequenzen in α -Methylstyrol-Butadien-Copolymeren aus Protonenresonanzspektren^[3].

Die bei 22.7, 25.2 und – mit einem Supraleitsystem – bei 67.88 MHz an Polybutadienen vermessenen ^{13}C -NMR-Spektren hingegen sind einwandfrei aufgelöst hinsichtlich *cis*- und *trans*-1,4-Resonanzen sowie der Taktizität von 1,2-Verknüpfungen. Durch Messungen an nach verschiedenen Polymerisationsmechanismen hergestellten Präparaten konnte aus den Resonanzen der ^{13}C -Kerne sowohl an Einfach- als auch an Doppelbindungen bewiesen werden, daß nicht nur die unterschiedlichen isomeren Grundeinheiten, sondern auch ihre Nachbargruppen die Signallagen beeinflussen. In die Diskussion werden auch Untersuchungen zur Isomerisierung von *cis*-1,4-Polybutadienen einbezogen.

[*] K.-F. Elgert, H.-J. Cantow und B. Stützel
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31
P.-J. Frenzel
Chemische Werke Hüls AG
437 Marl

[*] Dr. M. Brendle
Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides
24. Avenue du Président Kennedy, F-68200 Mulhouse (Frankreich)

Auch an Poly- α -methylstyrolen gelingt eine Bestimmung der konfigurativen Sequenzabfolge. Die mit $^1\text{H-NMR}$ -Messungen gefundene Abhängigkeit der Taktizität anionischer Präparate vom Molekulargewicht läßt sich so bestätigen.

[1] Makromol. Chem. 145, 95 (1971).

[2] Makromol. Chem., im Druck.

[3] Makromol. Chem., im Druck.

Asymmetrisch-stereoselektive Polymerisation der N-Carboxyanhydride des D,L-Leucins

Von Heinrich G. Bührer und Hans-Georg Elias (Vortr.)^{*}

N-Carboxy-D,L-leucinanhydrid wurde in Dioxan, Benzol, Tetrahydrofuran, Butanon oder Dimethylformamid zwischen 10 und 55°C mit 15 primären und sekundären Aminen als Initiatoren polymerisiert. Die optische Ausbeute an Polymeren kann zufriedenstellend für Umsätze zwischen 3 und 94% durch eine ideale Copolymerisationsgleichung

$$d[L]/d[D] = R([L]/[D])$$

beschrieben werden. Das höchste R (= 1.30) wurde für die Initiierung mit L-Prolinmethylester in Dioxan bei 25°C gefunden. Die ideale Copolymerisationsgleichung kann für zehn Modelle abgeleitet werden, je nach den Annahmen über Homowachstum, Heterowachstum, Homoabsorption und/oder Heteroabsorption. Am wahrscheinlichsten erscheint nach allen Befunden ein reines oder zumindest stark überwiegendes Homowachstum ($k_{LL} = k_{DD}$; $k_{LL}[P_L^*] \gg k_{DL}[P_D^*]$ und $k_{DD}[P_D^*] \gg k_{LD}[P_L^*]$) mit einer konstanten Konzentration aktiver Kettenenden in der D- und L-Konfiguration ($[P_L^*] = \text{const.}$; $[P_D^*] = \text{const.}$; $[P_L^*]/[P_D^*] \neq 1$). Die Nomenklaturvorschläge auf diesem Gebiet werden diskutiert.

[*] Dr. H. G. Bührer und Prof. Dr. H.-G. Elias
Midland Macromolecular Institute
1910 West St. Andrews Drive
Midland, Mich. 48640 (USA)

Diazoniumgruppen-enthaltende Träger biologisch aktiver Verbindungen

Von J. Exner (Vortr.), M. Křiváková, J. Labský, M. Bleha, O. Wichterle und J. Čoupek^{**}

Durch Suspensionscopolymerisation von hydrophilen Monomeren mit einem Comonomeren, das eine primäre Aminogruppe enthält, entstehen in Gegenwart eines Netzwerkmittels im inerten Lösungsmittel makroporöse Aerogele mit gut definierter Porengrößenverteilung und mit großer innerer Oberfläche. Diese Eigenschaften erlauben es, die Copolymeren als Träger biologisch aktiver Verbindungen für katalytische Prozesse und für die Affinitätschromatographie zu verwenden. Dabei ist die biologisch aktive Komponente kovalent an der Oberfläche der dicht vernetzten Matrix gebunden.

Dank der physikalischen Eigenschaften des Gels hat der Träger bei minimaler nichtspezifischer Adsorption eine

[**] J. Exner, M. Křiváková, J. Labský, M. Bleha, O. Wichterle und J. Čoupek
Institut für makromolekulare Chemie
der tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
Prag 6 (Tschechoslowakei)

hervorragende mechanische Festigkeit und gute Durchflußeigenschaften.

Es wurden die Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Trägerskeletts, den Diazotierungsbedingungen und der Konzentration der Diazoniumgruppen sowie ihrer Reaktivität mit passiven Kupplungskomponenten, Modellaminosäuren und Modellenzymen verfolgt. Gleichzeitig wurde der Einfluß der modifizierenden Reaktionen auf die physikalische Struktur des Gels und der Einfluß der nicht umgesetzten ionischen Gruppen auf die Aktivität des gebundenen Enzyms studiert. Es werden Anwendungsmöglichkeiten dieser makroporösen hydrophilen Träger auf der Basis von Hydroxyalkylmethacrylat diskutiert.

Pflanzliche Strukturpolysaccharide: Bau und Biosynthese

Von W. W. Franke (Vortr.) und W. Herth^{†*}

Die charakteristische Morphologie pflanzlicher Zellen und Gewebe wird durch die Zellwand bestimmt, im besonderen durch die Strukturpolysaccharide. Diese sind durch ihre mechanische Festigkeit, ihren hohen Polymerisationsgrad, ihre fibrilläre Überstruktur und ihre chemische Stabilität (speziell auch gegen Alkali) ausgezeichnet.

Arbeiten des letzten Jahrzehnts haben gezeigt, daß außer den typischen Vertretern dieser Gruppe, Cellulose und Chitin, auch andere Polysaccharide solche Funktionen erfüllen können, z. B. β -(1-3)-Glucane, β -(1-3)-Xylane, β -(1-4)-Mannane, sowie Xylo-glucane, Gluco-mannane und Gluco-galaktane. Besonders die Algen liefern hier viele Variationen. In einigen Fällen konnte demonstriert werden, daß die membrangebundene Biosynthese dieser Polymere nicht extrazellulär abläuft, sondern innerhalb intrazellulärer Strukturen, den Zisternen des Golgi-Apparates, und daß das polymere Produkt durch Membranfusionsprozesse in Form einer Exocytose nach außen verlagert wird. Im Zuge einer solchen Sekretion kann auch bereits die Kristallisation intrazellulär erfolgen.

Chemische Analysen zeigen, daß derartige Strukturpolysaccharid-Fibrillen nicht „reine“ Polyglykane sind, sondern einen stabilen, wahrscheinlich kovalent gebundenen Peptidanteil enthalten, mit einem sehr charakteristischen Aminosäuremuster (speziell hoher Anteil von OH-Aminosäuren). Neuerdings wird diesem Peptidanteil eine besondere Bedeutung bei der Steuerung der Synthese der Strukturpolysaccharide zugeschrieben, und es werden die Analogien zur Bildung der tierischen und bakteriellen Peptidoglykane und der alkali-labilen Zellwandsubstanzen betont.

[*] Dr. W. W. Franke und W. Herth
Institut für Biologie II, Zellbiologie, der Universität
78 Freiburg, Schänzlestraße 9

Kinetische und morphologische Untersuchungen zur radikalischen Ppropfung von Styrol auf Polybutadiene

Von J. P. Fischer^{**}

Die Kinetik der radikalischen Ppropfung von Styrol auf Polybutadiene wird mit Hilfe von Fällungsfractionierung

[**] Dr. J. P. Fischer
Farbwerke Hoechst
6230 Frankfurt 80