

gen untersucht. Hierbei ist es möglich, die Abhängigkeit der Art und Menge der gebildeten Ppropfcopolymeren von der Struktur der Polybutadiene und den Bedingungen der thermischen, initiierten und geregelten Styrolpolymerisation zu beschreiben.

Kinetisch abgeleitete Gleichungen erlauben die Auf trennung der Ppropfung in die Anteile der Polymer- und der Initiatorradikale. Für verschiedene Initiatoren werden stark unterschiedliche Ppropfreaktivitäten gemessen. Bei der thermischen Ppropfpolymerisation wird nur ein Beitrag der Polymerradikale gefunden, der insbesondere mit steigendem 1,2-Gehalt des Polybutadiens und steigender Temperatur zunimmt.

Die Länge der Ppropfäste wird durch die Kinetik der Styrolpolymerisation bestimmt und ist besonders gut durch Regler einstellbar. Die mittlere Zahl der Ppropfäste je gepropftes Polybutadienmolekül wird vom Wert 1 ausgehend mit steigendem Monomerumsatz kinetisch beschreibbar erhöht.

Der Einfluß von Art und Menge des Ppropfcopolymeren auf die Einstellung der Morphologie bei der Ppropfpolymerisation von Styrol auf Polybutadien wird durch Versuche mit Ppropfcopolymerzusätzen unabhängig von den sonst gekoppelten Einflüssen wie z. B. der Viskosität der Polystyrol-Matrix erfaßt. Innerhalb bestimmter Molekulargewichtsgrenzen ist die Emulgatorgüte der Ppropfastlänge proportional. Infolgedessen erweist sich die Ppropfausbeute (%) aufgepropftes Styrol bezogen auf Gesamt-Polystyrol als gutes Kombinationsmaß zur Beschreibung der Wirkung von Ppropfcopolymeren auf die Dispersität des betrachteten Mehrphasensystems.

Eine Methode zur Untersuchung spannungsinduzierter Umlagerungsvorgänge in Polymeren: Kristallumwandlung II nach I von Poly-1-butene durch mechanische Spannungen

Von G. Goldbach^[*]

Die Umwandlungsgeschwindigkeit der tetragonalen Modifikation II in die hexagonale Kristallform I von Poly-1-butene kann durch mechanische Spannungen beträchtlich erhöht werden. Untersuchungen der spannungsinduzierten Kristallumwandlung II nach I in einem großen Temperaturbereich ergaben, daß eine merkliche Umwandlung erst mit dem Erreichen der Streckspannung (einachsige Zugversuche) einsetzt. Da die Streckspannung im wesentlichen die Festigkeit des Materials gegen Schub bedeutet, könnte man annehmen, daß auch die Modifikationsumwandlung II nach I nicht zug-, sondern schubspannungsinduziert ist. Durch Messungen im mehrachsigen Spannungsfeld wurde geprüft, welche Spannungskomponente für die Umwandlung wesentlich ist.

Als Versuchsanordnung wurde eine unter Zugspannung stehende Folie mit Loch (Modifikation II) gewählt, aus deren Geometrie die Verteilung der maximalen Schub- und Hauptspannungen elastizitäts-theoretisch berechenbar ist. Entlang definierter Linien am Rande des Loches mit bekannten maximalen Schub- und Hauptspannungen wurde IR-spektroskopisch der Umwandlungsgrad von II nach I gemessen. Die Auswertung der Ergebnisse ergab, daß die Kristallumwandlung nicht schub-, sondern zugspannungsinduziert ist.

[*] Dr. G. Goldbach
Chemische Werke Hüls
4370 Marl

Basierend auf diesen Resultaten wird in Kombination mit kinetischen Messungen der Kristallumwandlung ein Mechanismus für die Umwandlung II nach I unter der Wirkung von Spannungen diskutiert.

Polymere Reagentien

Von M. L. Hallensleben^[†]

Die Anwendung polymerer statt niedermolekularer Reagentien in der präparativen organischen Chemie bietet einige wesentliche Vorteile: Lineare polymere Reagentien lassen sich nach einer Umsetzung aufgrund des Löslichkeitsunterschiedes in gewissen Lösungsmitteln leicht vom Produkt abtrennen; vernetzte polymere Reagentien vereinfachen die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wesentlich^[1,2]. Bei Anwendung in einer Säule wird in vielen Fällen die Ausbeute beträchtlich gesteigert, da das Substrat in der Säule stets einem großen Konzentrationsgradienten der Reagentien folgt.

Untersucht wurden einige polymere Reagentien, die die wesentlichen Voraussetzungen für die ökonomische Anwendung solcher Verbindungen bieten: Umsetzungen an ihnen sollen polymeranalog verlaufen, damit nicht etwa durch Kettenabbau die oben geschilderten Vorteile z. T. verloren gehen, und um insbesondere auch bei Gelen die Laufeigenschaften in einer Säule nicht zu verändern; polymere Reagentien müssen regenerierbar sein, da ihre Synthese in der Regel aufwendiger ist als die der niedermolekularen Analoga.

Diese Voraussetzungen sind erfüllt bei Poly-p-styryljodidchlorid^[3,4] und Poly-p-jodosostyroldiacetat^[4,5], mit denen Chlorierungen^[6] bzw. Oxidationen und Acetylierungen^[7] durchgeführt werden können. Untersucht wurde ferner die Verwendung von Poly-p-vinylbenzoylchlorid sowie Poly-4-vinylpyridinium-tetrahydridoborat als polymere Reagentien. Unter den oben genannten Gesichtspunkten lassen sich von den polymeren Metallierungsmitteln nur solche mit komplex gebundenem Metall anwenden und regenerieren.

[†] Dr. M. L. Hallensleben
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

- [1] W. Heitz u. R. Michels, Makromol. Chem. 148, 9 (1971).
- [2] W. Heitz u. R. Michels, Angew. Chem. 84, 296 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 298 (1972).
- [3] M. Okawara u. K. Mizuta, J. Chem. Soc. Jap. 64, 232 (1961).
- [4] M. L. Hallensleben, Angew. Makromol. Chem. 27, 223 (1972).
- [5] M. Okawara, Y. Kurusu u. E. Imoto, J. Chem. Soc. Jap. 65, 1647 (1962).
- [6] B. S. Garvey, L. F. Halley u. C. F. H. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1827 (1937).
- [7] R. Criegee u. H. Beucker, Liebigs Ann. Chem. 541, 218 (1939).

Anwendung der Polymerisationskinetik zur Untersuchung homogen-katalytischer Vorgänge

Von G. Henrici-Olivé (Vortr.) und S. Olivé^[*]

Die Aktivierung von molekularem Sauerstoff an löslichen Übergangsmetall-Zentren ist ein Thema von aktuellem Interesse. Einerseits sollen niedermolekulare Modellsubstanzen zum Verständnis der Vorgänge an den Atmungs-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Henrici-Olivé und Prof. Dr. S. Olivé
Monsanto Research S.A.
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

pigmenten beitragen, andererseits erhofft man sich einen Zugang zu selektiver, homogen-katalytischer Oxidation von geeigneten Substraten.

Wir untersuchten Kobalt-Komplexe der allgemeinen Form $X_2R_4Co(II)$ (X = organisches Anion, R = primäres aliphatisches Amin), welche begierig Sauerstoff aufnehmen unter Bildung von diamagnetischen μ -Peroxo-Komplexen: $X_2R_3Co-O-O-CoR_3X_2$. Letztere zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung einer paramagnetischen Co(II)-Spezies, welche erneut zur Sauerstoffaufnahme befähigt ist (Katalyse), und unter oxidativer Veränderung von Aminliganden.

Bei der thermischen Zersetzung der Komplexe treten Radikale auf, welche die Polymerisation von Styrol initiieren. Aus der Kinetik der Polymerisation konnte die Abnahme der Konzentration der radikalliefernden Spezies mit der Zeit errechnet werden. Die magnetischen Veränderungen im System erlaubten weiterhin eine direkte kinetische Untersuchung der Zersetzung des μ -Peroxo-Komplexes. In beiden Fällen wurde ein Verlauf nach der ersten Ordnung, mit gleichen Geschwindigkeitskonstanten, gefunden. Hierdurch ist erwiesen, daß die Radikale im Zusammenhang mit der Zersetzung des Komplexes entstehen.

Die Reaktionsprodukte der Amine lassen das intermediäre Auftreten von Alkyradikalen vermuten. Ein Reaktionsschema wird vorgeschlagen.

Über die ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen mit Metathesekatalysatoren

Von Hartwig Höcker (Vortr.), Rüdiger Musch,
Frank R. Jones und Ingo Lüderwald^[*]

Die Metathesereaktion von acyclischen Monoolefinen führt zu Umalkylenierungsprodukten, während cyclische Olefine nach dem gleichen Mechanismus Oligomere und Polymere liefern, die cyclische Struktur besitzen sollten.

Mit dem Ziel, die cyclische Struktur dieser Oligomeren eindeutig nachzuweisen, wurden die Reaktionsbedingungen für die Oligomerisierung von Cycloocten optimiert, die Oligomeren bis zum Decameren gelchromatographisch getrennt und spektroskopisch untersucht. Die IR-, die NMR- und besonders die Massenspektren, die bis zum Nonameren die Molekül-Massen des betreffenden Oligomeren bei linienfreiem Vorfeld zeigen, bestätigen die cyclische Struktur.

Der Katalysator der Reaktion besteht aus einem Übergangsmetallhalogenid, gegebenenfalls einem Aktivator, einem alkylierenden oder einem reduzierenden Agens und einem Aluminiumhalogenid. Besonders wurden die Systeme $WCl_6/C_2H_5OH/C_2H_5AlCl_2$, $WCl_2(OC_6H_5)_4/BuLi/AlBr_3$ und $WCl_6/BuLi/AlBr_3$ untersucht. Die Ergebnisse der Polymerisation von Cycloocten in Anwesenheit der genannten Systeme lassen unter Berücksichtigung der Ausbeute und der Struktur der erhaltenen Polymeren folgende Schlüsse zu:

1. Ein Aktivator ist nur dann notwendig, wenn ein relativ schwaches Alkylierungssagens verwendet wird.
2. Zwei Liganden des Übergangsmetalls werden gegen Alkylgruppen ausgetauscht.

[*] Prof. Dr. H. Höcker, Dipl.-Chem. R. Musch,
Dr. F. R. Jones und Dr. I. Lüderwald
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18-22

3. Ein Aluminiumhalogenid ist als Komplexierungsagens erforderlich.

Aufgrund der Ergebnisse wird eine Struktur für den Katalysatorkomplex vorgeschlagen, die wir z. Z. durch direkte spektroskopische Untersuchungen zu bestätigen suchen.

Internationale Moleküle

Von Rolf Hosemann^[*]

An linearem und verzweigtem Polyäthylen sind interessante, neuartige, kautschukelastische Erscheinungen beobachtet worden, die Rückschlüsse auf die molekulare Struktur gestatten und typisch für eine große Klasse synthetischer und biologischer linearer Hochpolymerer zu sein scheinen.

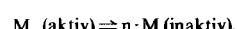
Im untersuchten Fall tritt bei Verstreckung durch Schulterbildung ein für das Material charakteristische Verstrekkungsfaktor auf. Wird das Material danach mit kleinen Strahlendosen (z. B. 15 Mrad ^{60}Co) strahlenvernetzt und daraufhin nicht zu lange und nicht zu hoch oberhalb des Schmelzpunktes gehalten, so bildet sich die ursprüngliche Form in allen Einzelheiten bis herab zu kolloiden Dimensionen wieder zurück. Röntgenweit- und -kleinwinkeluntersuchungen beweisen, daß die ursprüngliche Kristallstruktur des schmelzkristallisierten Materials beim Verstrecken vollständig verändert wurde. Das „Gedächtnis“ liegt in den „internationalen“ Molekülen, die diese einzelnen beim Streckvorgang zerstörten und deformierten Kristallbereiche miteinander verbinden.

[*] Prof. Dr. R. Hosemann
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4-6

Quartärstruktur und Aktivität von Enzymen

Von Rainer Jaenicke^[*]

Die Definition der Quartärstruktur von Enzymen als stöchiometrisch und geometrisch definierte Assoziation von Untereinheiten zum biologisch aktiven Molekül enthält implizit die Annahme inaktiver Untereinheiten im Sinne der Reaktion



Diese Korrelation von Aktivität und Assoziatstruktur ist von der Evolution her nicht verständlich, da die Assoziation lediglich die *Regulation* bereits vorhandener Aktivität, nicht aber die *Aktivität selbst* ermöglichen sollte.

Die übliche Bestimmung von Partikelgewicht und enzymatischer Aktivität wird in voneinander weit entfernten Konzentrationsbereichen ausgeführt. Untersucht man systematisch anhand einiger glykolytischer Enzyme das Partikelgewicht unter den Bedingungen des enzymatischen Tests ($c \leq 1 \mu\text{g}/\text{ml}$), so ergibt sich für verschiedene Enzyme unterschiedliches Verhalten. Zur kleinsten Untereinheit führende drastische Dissoziationsverfahren bewirken grundsätzlich vollständige Desaktivierung. Diese kann hinreichend durch Denaturierung (ohne Dissoziation) begründet werden, da zeitlich die Denaturierung der Dissoziation vorausläuft.

Im Falle der Lactat-Dehydrogenase laufen konzentrationsabhängige Dissoziation und Desaktivierung parallel; ande-

[*] Prof. Dr. R. Jaenicke
Fachbereich Biologie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31