

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 Alkylradikalen 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 Umalkylierungsprodukten, 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 Alkylierungsagens 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 Komplexbildungsagens 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.

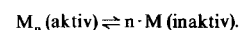
Im untersuchten Fall tritt bei Verstreckung durch Schulterbildung ein für das Material charakteristische Verstreckungsfaktor auf. Wird das Material danach mit kleinen Strahlendosen (z. B. 15 Mrad ^{60}Co) strahlenvernetzt und daraufhin nicht zu lange und nicht zu hoch oberhalb des Schmelzpunktes gehalten, 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 Assoziationsstruktur 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 ($c \leq 1 \mu g/ml$), 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

rerseits erweist sich die Reassoziationskinetik nach Dissoziation und Desaktivierung bei pH < 3 als langsam im Vergleich zur Renaturierungskinetik.

Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase liegt unter den Standardbedingungen des enzymatischen Tests partiell dissoziiert vor; die Dissoziation führt konzentrationsabhängig sowohl zum Dimeren als auch zum Monomeren, so daß anzunehmen ist, daß hier die Untereinheit zumindest partiell aktiv ist.

Ähnliches folgt für Aldolase nach Spaltung in 8M Harnstoff und anschließender Reaktivierung durch Dialyse oder Verdünnung^[1]. Verminderung der Proteinkonzentration und erhöhte Ionenstärke reichen hier zur Dissoziation nicht aus.

Zusammenfassend folgt, daß Untereinheiten u. U. enzymatische Aktivität aufweisen können. Grundsätzlich bewirkt Assoziation, ebenso wie Coenzymbindung, eine Stabilisierung der Enzyme. Unter in-vivo-Bedingungen sind die betrachteten Enzyme als assoziiert anzunehmen, da selbst im Falle kleiner effektiver Konzentration eines Enzyms „Fremdproteine“ oder andere Polyelektrolyte Dissoziation und Desaktivierung zurückdrängen.

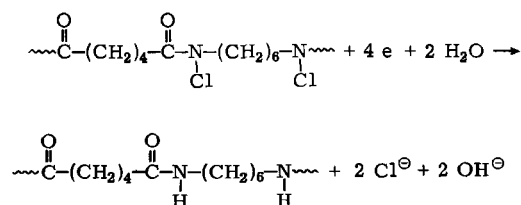
[1] Vgl. W. Chan, Biochem. Biophys. Res. Commun. 41, 1198 (1970).

Eigenschaften von N-Chlor-polyamiden

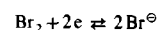
Von B. U. Kaczmar^[*]

Eine Anzahl chemischer und physikalisch-chemischer Eigenschaften bestimmter N-Chlor-polyamide ermöglicht es, ein Harz aufzubauen, dessen hohes Oxidationspotential für Oxidationsreaktionen in wäßriger Phase ausgenutzt werden kann. Zu diesen Eigenschaften gehören:

1. die Oxidationswirkung von N-Chlor-polyamiden, z. B. N-Cl-Nylon 66:



Entsprechend diesem Schema lassen sich zahlreiche organische und anorganische Substanzen oxidieren. Man kann diejenigen, deren Standardpotential bekannt ist, in einer Reihe steigenden Potentials anordnen bis hin zum System:



2. Nach obiger Redoxgleichung wird das N-Chlor-polyamid zum Polyamid reduziert, welches wiederum zum Oxidationsmittel N-chloriert werden kann. Als N-Chlorierungsmittel eignet sich sehr gut eine wäßrige Lösung von HOCl.

3. Um das N-Chlor-polyamid in eine für die Kinetik einer heterogenen Redoxreaktion in wäßrigen Systemen günstige Form zu bringen, können verschiedene Wege beschritten werden. Wir polymerisierten N-substituierte Acryl-

[*] B. U. Kaczmar
Institut für makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

amide in Ionenaustauscher ein und erhielten einen Schlangenkäfig. Nach der N-Chlorierung besitzen solche Produkte die Eigenschaft, oxidierend zu wirken und je nach den Ausgangssubstanzen mehr oder weniger Ionen auszutauschen.

Die quasi-statistischen elastischen Moduln von teilweise kristallisierten Copolymeren des Äthylens

Von H. G. Kilian (Vortr.) und D. Klattenhoff^[*]

Es sind die elastischen Moduln von statistischen Copolymeren des Äthylens in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zusammensetzung der Copolymeren bei 1 Hz gemessen worden. Aus der Kenntnis der wesentlichen Überstrukturparameter der teilweise kristallisierten Systeme werden Moduln unter Beachtung energie- und entropieelastischer Beiträge berechnet, die durch „Kristallvernetzung“ und durch „physikalische“ Vernetzung innerhalb der nichtkristallisierten Bereiche bestimmt sind. Diese elastischen Eigenschaften der Systeme mit unterschiedlichen Kristallanteilen sind modellabhängig und erfassen offensichtlich den Anteil, der in charakteristischer Weise durch die Überstruktur bedingt ist.

[*] Prof. Dr. H. G. Kilian und Dipl.-Chem. D. Klattenhoff
Abteilung für experimentelle Physik I der Universität
79 Ulm, Oberer Eselsberg

Die Bestimmung des Trägheitsradius von Polymethylmethacrylat im Glaszustand durch Neutronenbeugung

Von R. G. Kirste, W. A. Kruse (Vortr.) und J. Schelten^[*]

Licht- und Röntgenbeugung liefern für die Gestalt von Fadenmolekülen in reiner, amorpher Phase wenig Information. Hierfür wurde eine neue Art des Vorgehens konzipiert. Es werden verdünnte feste Lösungen des gewöhnlichen Polymeren in vollständig deuteriertem Polymerem hergestellt. Aufgrund des großen Unterschiedes im kohärenten Streuquerschnitt zwischen D und H können die Neutronenbeugungsversuche dann analog ausgewertet werden wie Licht- und Röntgenbeugungsversuche an verdünnten Lösungen von Polymeren in niedermolekularen Flüssigkeiten. Als Untergrund wird die Streuung eines Polymerpräparates subtrahiert, welches D und H im gleichen Verhältnis enthält wie die festen Lösungen, wobei aber die Protonen und Deuteronen statistisch auf alle Moleküle verteilt sind.

Als erstes wurde glasiges Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht. Zur Herstellung der Probekörper wird die berechnete Menge eines fraktionierten gewöhnlichen, d. h. protonenhaltigen PMMA in deuteriertem monomeren MMA gelöst, und anschließend wird das D-Monomere polymerisiert. Durch Tempern bei 130°C wird die Einstellung des Gleichgewichts gewährleistet. Für $M_w = 250000$ wurde ein Zimm-Diagramm erhalten, aus welchem der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks zu $A_2 = 0$ und der Trägheitsradius zu $r_z = 141 \text{ \AA}$ ($r_w = 126 \text{ \AA}$) bestimmt wurde. Der Trägheitsradius ist fast ebenso groß wie in einem niedermolekularen Θ -Lösungsmittel. Messungen an PMMA mit anderen Molekulargewichten und an konzentrierten Lösungen eines Gemisches von D- und H-PMMA in einem deuterierten niedermolekularen Lösungsmittel sind kurz vor dem Abschluß.

[*] Prof. Dr. R. G. Kirste, Dipl.-Chem. W. A. Kruse und
Dr. J. Schelten
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15