

Für das MSA-IB-Copolymere wurden die Sequenzen nach Art und Auftretshäufigkeit nachgewiesen. Eine Auflösung des PMSA-Resonanzkomplexes in Einzellinien und damit eine Zuordnung zu bestimmten konfigurativen n-aden ist dagegen nicht möglich, da PMSA ein kompliziertes Mehrspinsystem mit geringen chemischen Verschiebungen darstellt.

Der Vergleich von Spektren mehrerer Proben mit verschiedenen Monomerkonzentrationen im Ansatz erbrachte den Nachweis der äquimolaren Alternanz des Copolymeren.

Die Bestimmung der Kopplungskonstanten der Methinprotonen führte unter Anwendung der Karplus-Theorie und Stützung auf Werte von Kopplungskonstanten bei Modellsubstanzen zu dem Resultat, daß ausschließlich die *trans*-Öffnung der MSA-Doppelbindung bei Anlagerung der IB-Monomeren auftritt: Die MSA-Bausteine in der Kette haben mithin *threo*-Konfiguration. Als Erklärung dafür wird eine starke sterische Hinderung der *cis*-Öffnung angenommen.

Die Zerlegung der Methylresonanz führte zu zwei Doublets verschiedener Intensität, die sich *threo*-diisotaktischen und *threo*-disyndiotaktischen Verknüpfungen der MSA-Bausteine zuordnen lassen, wobei die diisotaktische Orientierung vor der syndiotaktischen leicht bevorzugt ist.

Bei Proben, die bei verschiedenen Temperaturen und Lösemitteln polymerisiert worden waren, treten keine Konfigurationsunterschiede auf.

### Über Makrozwitterionen

Von W. Kern (Vortr.), V. Jaacks† und H. Schnecko<sup>[\*]</sup>

Makrozwitterionen<sup>[1]</sup> tragen an einem Ende des linearen oligomeren oder polymeren Moleküls eine positive, am anderen eine negative Ladung; sie sind also echte Zwitterionen und befähigt, mit entsprechenden Gegenionen Salze zu bilden.

Makrozwitterionen sind in zweifacher Hinsicht interessant:  
1. als solche, weil man die Konformation des Ladungsträgers in Abhängigkeit vom Abstand der entgegengesetzten Ladungen und vom Milieu studieren kann,  
2. als Zwischenstufen bei gewissen ionischen Polymerisationen.

Einige stark polare Monomere polymerisieren kationisch mit Ansvosäuren, andere polare Monomere anionisch mit Ansvobasen. Es ist allerdings nicht leicht, die Reaktionsbedingungen so exakt zu wählen, daß man behaupten kann, es sei kein Cokatalysator (z. B. H<sub>2</sub>O) anwesend. Dieser bildet auch in kleinsten Mengen mit der Lewis-Säure oder der Lewis-Base eine Protonensäure bzw. Hydroxidionenbase, welche eine kationische bzw. anionische Polymerisation auslöst.

Wenn man aber zeigen kann, daß bei Polymerisationsansätzen, bei denen man nach bester Möglichkeit protonenaktive Verbindungen ausgeschlossen hat, Makrozwitterionen mit beweisbarer Struktur auftreten, so können daraus Schlüsse auf den Mechanismus dieser Polymerisation, nämlich auf einen Zwitterionenmechanismus, gezogen werden. Bei einer Cokatalyse können keine Makrozwitterionen auftreten.

Tertiäre Phosphane lösen die anionische Polymerisation von Acrylnitril aus und werden als Phosphonium-Ionen eingebaut. Auch einige cyclische Verbindungen können von Ansvoverbindungen ringöffnend polymerisiert werden und liefern Makrozwitterionen, z.B.  $\beta$ -Lactone mit Hilfe tertiärer Amine. Solche Reaktionen sind für die Synthese von Makrozwitterionen sehr geeignet.

[\*] Prof. Dr. W. Kern und Prof. Dr. H. Schnecko  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

[1] K. Boehlke, M. J. Han, V. Jaacks, N. Mathes u. K. Zimmerschied, Angew. Chem. 81, 336 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 386 (1969).

### Quasi-statische Glastemperatur und Konfigurationsentropie

Von H. G. Kilian<sup>[\*]</sup>

Die Zustände bei der quasi-statischen Glastemperatur von homogenen Polymersystemen besitzen offenbar dasselbe freie Volumen. Betrachtet man diesen Grenzzustand als leerstellen-gesättigte Flüssigkeit (mit einer Leerstellen-Größenverteilung), so kann man durch die thermodynamische Beschreibung von bekannten Messungen an Homologen des Polystyrols und an Polystyrol-Lösungsmittel-Mischsystemen wahrscheinlich machen, daß bei T<sub>g</sub> unabhängig vom molekularen Aufbau der Flüssigkeit auch ein „iso-Überschußentropie-Zustand“ besteht. Leerstellen, Polymer- und Lösungsmittelmoleküle verteilen sich offenbar nicht statistisch ungeordnet, sondern gerade so, daß die Abweichungen von der idealen athermischen Mischung bei T<sub>g</sub> für alle untersuchten Systeme gleich sind.

[\*] Prof. Dr. H. G. Kilian  
Abteilung Experimentalphysik I der Universität  
79 Ulm, Oberer Eselsberg

### Struktur makromolekularer Adsorptionsschichten an Feststoffen

Von E. Killmann (Vortr.), M. v. Kuzenko, H. J. Strasser und K. Winter<sup>[\*]</sup>

Die Aufklärung der Konformation adsorbierter Makromoleküle ist das Ziel von Untersuchungen zur Polymeradsorption aus der Lösung an festen Oberflächen. Neben der adsorbierten Menge (erhalten aus der Konzentrationsdifferenz der Polymerlösung vor und nach der Adsorption) werden die Dicke und Konzentration der adsorbierten Schicht (ellipsometrisch), die Adsorptions- oder Immersionsenthalpie (kalorimetrisch) und die Zahl der Haftstellen pro Makromolekül (IR-spektrometrisch) bestimmt.

Die mit diesen Methoden erhaltenen Ergebnisse über adsorbierte Schichten von Polyäthylenglykol, Polystyrol und Polyvinylpyrrolidon an Aerosil(SiO<sub>2</sub>)- und Chromoberflächen aus verschiedenen Lösungsmitteln werden miteinander verglichen. Die Abhängigkeiten der kennzeichnenden Größen von Konzentration, Molekulargewicht und Art des Polymeren, von der Art des Lösungsmittels und vom Zustand der Adsorbens-oberfläche führen zu Aussagen über die Struktur der adsorbierten Schicht und über deren Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad, den miteinander konkurrierenden Wechselwirkungen im Polymer-Lösungsmittel-Adsorbens-System und der Größe und Gestalt des Makromoleküls in Lösung.

[\*] Dr. E. Killmann, Dr. M. v. Kuzenko, Dr. H. J. Strasser und Dr. K. Winter  
Lehrstuhl und Institut für Makromolekulare Stoffe der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

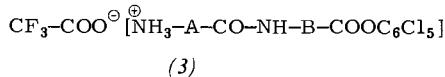
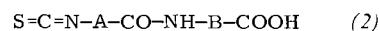
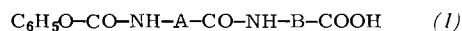
### Synthese alternierender Copolyamide und deren Sequenzanalyse mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Von H. R. Kricheldorf (Vortr.), E. Leppert und G. Schilling<sup>[\*]</sup>

Ausgehend von silylierten aromatischen oder aliphatischen  $\omega$ -Aminocarbonsäuren wurden die Monomeren (1)–(3) synthetisiert. Alle drei Monomerklassen lassen sich in Lösung

[\*] Dr. H. R. Kricheldorf und Dipl.-Chem. E. Leppert  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31  
Dr. G. Schilling  
Institut für Organische Chemie der Universität  
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

zu Copolyamiden mit alternierender Sequenz polykondensieren. Bei (1) und (2) sind jedoch Temperaturen von 180–250°C notwendig, so daß hier die besten Ergebnisse durch Kondensation in der Schmelze erzielt werden.



A, B = zweibindiger aliphatischer oder aromatischer Rest

Bei Copolyamiden der *p*-Aminobenzoësäure und aliphatischer Aminocarbonsäuren läßt sich die Sequenz anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, und zwar an den Signalen der aliphatischen Protonen, überprüfen. Bei rein aliphatischen Copolyamiden reicht das Auflösungsvermögen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht mehr aus, doch können über die Carbonyl-C-Signale der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren homologe und alternierende Sequenzen unterschieden werden. Diese Sequenzanalysen zeigten, daß Ummadierungsreaktionen die alternierenden Sequenzen bei Kondensationstemperaturen  $> +200^\circ\text{C}$  stören.

### Strukturuntersuchungen an Fibrinogen in Lösung

Von K. Lederer (Vortr.), R. Hammel und J. Schurz<sup>[\*]</sup>

Wir untersuchten Lösungen von Fibrinogen ( $c=3-20\text{ g/l}$ ) durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung (RKWS) und Viskositätsmessung. Die RKWS zeigte bei sehr kleinen Winkeln eine starke Abhängigkeit von der Probenpräparation – bei sehr geringer Konzentrationsabhängigkeit der auf die Einheit der Konzentration bezogenen Daten. Diese auf Aggregate zurückzuführenden Störungen konnten durch Filtration der Lösungen weitgehend ausgeschaltet werden. Die RKWS an den filtrierten Lösungen ergab einen Streumassenradius  $R = 122\text{ \AA}$ , ein Molekulargewicht  $M = 335\,000 \pm 25\,000$  und einen Querschnittsstreumassenradius  $R_q = 24\text{ \AA}$ , woraus bei Annahme einer stäbchenförmigen Gestalt die Länge des Fibrinogenmoleküls  $L = 430\text{ \AA}$  gefolgt werden kann. Dagegen ergaben die Viskositätsmessungen bei Scherfällen  $q = 10^4 - 5 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$  eine recht geringe Strukturviskosität, die bei Voraussetzung des aus Strömungsdoppelbrechungsmessungen bekannten Wertes der Rotationsdiffusionskonstanten  $D_{\text{rot}} = 40\,000\text{ s}^{-1}$  auf ein Achsenverhältnis  $p \leq 5$  schließen läßt.

Diese Ergebnisse und ältere Ergebnisse anderer Autoren lassen sich mit den berechneten Eigenschaften von Fibrinogenmodellen vergleichen. Die beste Übereinstimmung aller Daten scheint bei Annahme einer wurstförmigen Gestalt des Fibrinogenmoleküls mit der Länge  $L = 450\text{ \AA}$  und der Dicke  $2R = 90\text{ \AA}$  gegeben, wie sie Bachmann, Schmitt, Hammel und Lederer<sup>[1]</sup> aufgrund elektronenmikroskopischer Aufnahmen an Präparaten vorschlagen, die mit der Sprühgefrierätzungsmethode hergestellt worden waren. Das große Volumen dieses Modells ( $V = 3 \cdot 10^6\text{ \AA}^3$ ) ergibt die für Proteine ungewöhnlich hohe Hydratation von ca. 5 g  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$  Fibrinogen. Es ist nicht auszuschließen, daß die stark gequollene Struktur des Fibrinogens eine beträchtliche Flexibilität aufweist.

[\*] Doz. Dr. K. Lederer, Dr. R. Hammel und Prof. Dr. J. Schurz  
Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

[1] L. Bachmann, W. W. Schmitt-Fumian, R. Hammel u. K. Lederer, noch unveröffentlicht.

### Matrizenpolymerisation von Methylmethacrylat

Von T. Miyamoto (Vortr.), S. Tomoshige und H. Inagaki<sup>[\*]</sup>

Vor kurzem haben wir festgestellt, daß die stereospezifische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) unter speziellen Bedingungen u. a. einen Stereokomplex ergibt. Er besteht aus einem Gemisch aus iso- und syndiotaktischem Polymethylmethacrylat (PMMA) und ist in der aceton-unlöslichen Fraktion enthalten.

Diese Arbeit behandelt spezifische Aspekte von PMMA, das mit n-Butylmagnesiumchlorid in Toluol bei  $-50^\circ\text{C}$  hergestellt wurde. Wir haben eine neue präparative Technik entwickelt, um die Stereokomplexe in die Komponenten aufzutrennen. Das Prinzip dieser Technik besteht in der konkurrierenden Adsorption zweier verschieden taktischer PMMA in Lösung an die Oberfläche eines Adsorptionsmittels wie Kieselgel (Lösungsmittel: Chloroform).

Mit unserer Technik ist es gelungen, die aceton-unlöslichen Fraktionen der Produkte, die durch Polymerisation in Abwesenheit von vorgebildetem PMMA (Blank-Polymerisation) erhalten wurden, in die isotaktische und syndiotaktische Komponente in präparativem Maßstabe aufzutrennen. Der Anteil isotaktischer Triaden in der isotaktischen Komponente war bemerkenswert hoch (etwa 85%), während der Anteil syndiotaktischer Triaden in der syndiotaktischen Komponente etwa 60–70% betrug. Das Molekulargewicht der syndiotaktischen Komponente war beträchtlich niedriger als dasjenige der isotaktischen Komponente. Ferner wurde eine Beziehung zwischen der sterischen Struktur der gesamten Polymerisate und dem Monomer-Umsatz festgestellt, und zwar entstanden bei niedrigeren Umsätzen (10%) überwiegend hoch-isotaktische Produkte, während die Isotaktizität mit steigendem Umsatz bis zu einem konstanten Wert abnahm. Aus dem Verhalten der aceton-löslichen Fraktionen bei der Dünnschicht-Chromatographie ging hervor, daß sie ataktisch waren.

Die Polymerisate, die in Gegenwart von vorgebildetem isotaktischem PMMA (Matrizenpolymerisation) erhalten wurden, sind im scharfen Gegensatz zu den durch Blank-Polymerisation gewonnenen Produkten besonders dann überwiegend syndiotaktisch, wenn das Mengenverhältnis von entstandenem und zugegebenem Polymerem niedriger als etwa 2 ist. Die Molekulargewichte von entstandenem und zugegebenem Polymerem scheinen miteinander in keiner spezifischen Beziehung zu stehen.

[\*] Dr. T. Miyamoto, Dipl.-Chem. S. Tomoshige und Prof. Dr. H. Inagaki  
Institute for Chemical Research, Kyoto University  
Uji, Kyoto-fu 611 (Japan)

### Synthese von Makromolekülen mit definierten Eigenschaften durch enzymatische Polykondensation

Von B. Pfannemüller<sup>[\*]</sup>

Die Kinetik der durch Phosphorylase katalysierten Polykondensation von Glucose-1-phosphat zu  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  4)-Glucan (Amylose) mit Maltotetraose und höheren Oligomeren als Starter ist analog der Kinetik der anionischen Polymerisation mit Butyllithium. Dem Starter bei der phosphorolytischen Synthese entspricht der Initiator bei der anionischen Polymerisation. Bei der enzymatischen Polykondensation ist jedoch das Monomere, bei der anionischen Polymerisation die wachsende Kette aktiviert.

[\*] Dr. B. Pfannemüller  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31