

# ANGEWANDTE CHEMIE

87. Jahrgang 1975

Heft 22

Seite 787–822

## Die Konformation linearer Makromoleküle (Nobel-Vortrag)<sup>[\*\*]</sup>

Von Paul J. Flory<sup>[\*]</sup>

In der verhältnismäßig kurzen Zeitspanne von etwa vierzig Jahren hat sich die Wissenschaft von den Makromolekülen aus primitiven Anfängen zu einem blühenden Forschungszweig entwickelt. Während dieser Zeit hat sich ein reiches Wissen angesammelt, und neue Erkenntnisse haben Licht in die verschiedensten Bereiche dieser Wissenschaft gebracht. Diese Erfolge sind der Lohn für die Bemühungen vieler engagierter Forschergruppen, die über die ganze Welt verstreut arbeiten. In ganz wörtlichem Sinne stehe ich heute hier vor Ihnen als der Repräsentant dieser Wissenschaftler.

Unter diesen Umständen ist die Aufgabe schwer erfüllbar, einen so umfassenden Vortrag zu halten, wie er der großen Ehre angemessen wäre, die mir die Königliche Schwedische Akademie der Wissenschaften durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie erwiesen hat. Statt daher zu versuchen, das gesamte Gebiet darzustellen, um so der großen Auszeichnung zu genügen, möchte ich ein Thema wählen, das von zentraler Bedeutung für die Entwicklung von Ideen und Vorstellungen über die Makromoleküle und ihre Eigenschaften ist. In den letzten Jahren aufgekommene Methoden haben Arbeiten nach Konzepten ermöglicht, die ich in diesem Vortrag versuchen werde hervorzuheben. Sie versprechen weitreichende Fortschritte unseres Verständnisses der makromolekularen Verbindungen – Produkte, die unersetzlich für die Menschheit sind.

Die polymeren Substanzen unterscheiden sich auf molekularer Ebene von anderen Verbindungen durch die Verknüpfung von Atomen oder Gruppen zu oft sehr langen Ketten. Daß es chemische Strukturen dieser Form geben kann, gründet sich auf die Mehrwertigkeit bestimmter Elemente, besonders Kohlenstoff, Silicium, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und

Phosphor, und deren Fähigkeit, sich in Sequenzen anzuordnen. Das Konzept, ein Kettenmolekül bestehe aus kovalent verknüpften Atomen, ist so alt wie die moderne Chemie. Es geht zurück auf die Anfänge der Strukturformeln, die 1858 von *Couper* eingeführt und wenig später von *Kekulé*, *Loschmidt* und anderen weiterentwickelt wurden. Nichts in der chemischen Theorie, was damals bekannt war oder später entdeckt wurde, setzt der Zahl von Atomen, die in dieser Weise verbunden sein können, eine Grenze. Die Regeln der chemischen Wertigkeit, auch in ihrer einfachsten Form, lassen vielmehr die Existenz makromolekularer Strukturen erwarten.

Der Bedeutung der makromolekularen Verbindungen oder Polymere entspricht ihre Allgegenwart. In biologischen Systemen gibt es derart viele Beispiele, daß sie unmöglich alle erwähnt werden können. So bilden Makromoleküle die Gerüststrukturen von Pflanzen und Tieren, während andere durch den Evolutionsprozeß so verfeinert wurden, daß sie komplizierte Regulations- und Reproduktionsaufgaben in lebenden Zellen erfüllen. Synthetische Polymere sind uns dagegen von Handelsprodukten aller Art vertraut. Die vorherrschende Strukturform ist die lineare Kette, die aus periodisch verknüpften Atomen, Gruppen oder Struktureinheiten besteht. Zu Abweichungen von der strengen Linearität kann es durch gelegentlichen Einbau verzweigter Einheiten kommen, die dann eine verästelte Gesamtstruktur schaffen. Dennoch überwiegt bei den meisten makromolekularen Substanzen die Linearität.

Es sollte erwähnt werden, daß sich chemische Bindungen in Makromolekülen in keiner Weise von denen in „monomeren“ Verbindungen niedrigen Molekulargewichts unterscheiden. Hier wie dort gelten die gleichen Regeln. Die Längen, etwa von C–C-, C–H-, C–O-Bindungen usw., sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze die gleichen wie in den entsprechenden monomeren Molekülen. Aus dieser anscheinend trivialen Beobachtung leiten sich zwei wichtige Schlußfolgerungen ab. Erstens: die Chemie der Makromoleküle ist ebenso umfassend wie die der niedermolekularen Verbindungen.

[\*] Prof. Dr. P. J. Flory  
Department of Chemistry, Stanford University  
Stanford, California 94305 (USA)

[\*\*] Copyright © The Nobel Foundation 1975. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

dungen; zweitens: die chemische Begründung für die besonderen Eigenschaften der Polymere, die sie für so viele Anwendungen und Funktionen, sowohl in der Natur als auch in Erzeugnissen des Menschen, befähigen, sollte nicht in Besonderheiten der chemischen Bindung, sondern vielmehr in der makromolekularen Konstitution, genauer in den Eigenschaften der langen Kettenmoleküle, gesucht werden.

Das Verständnis der räumlichen Beziehungen zwischen den Atomen eines Moleküls bildet die allgemeine Voraussetzung, um den Zusammenhang zwischen der Strukturformel und den Eigenschaften einer so gebauten Verbindung herzustellen. Die Strukturchemie hat eine Fülle von Informationen über Bindungslängen und Bindungswinkel bereitgestellt. Anhand dieser Informationen konnte die Strukturformel, die ja vornehmlich ein topologisches Hilfsmittel ist, durch das Raumstrukturmodell ersetzt werden, eine quantitative, dreidimensionale Wiedergabe des Moleküls. Damit war die Voraussetzung geschaffen, um über Rotationen um chemische Bindungen nachdenken zu können, d. h. über die Konformationsanalyse herkömmlicher, insbesondere cyclischer organischer Verbindungen. Die genaue Berechnung von Bindungsrotationen ist offensichtlich entscheidend für eine genaue Analyse der räumlichen Geometrie eines Moleküls, dessen Struktur derartige Rotationen zuläßt.

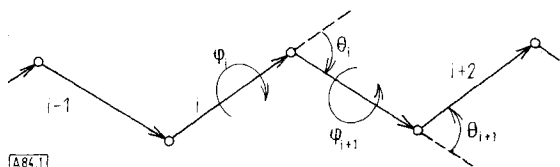


Abb. 1. Gerüstbindungen eines Kettenmoleküls mit den Bindungs-Supplementwinkeln  $\theta$  und den Torsionsdrehungen  $\varphi$  für die Bindungen  $i$ ,  $i+1$  usw.

Das Problem der räumlichen Anordnung eines linearen Makromoleküls ist weitaus komplizierter. Abbildung 1 zeigt schematisch einen Teil eines derartigen Moleküls. Die das Kettengerüst bildenden, aufeinanderfolgenden Bindungen sind unter den Winkeln  $\theta$  verknüpft, die in engen Grenzen fixiert sind. Um diese Gerüstbindungen können Drehungen stattfinden, die durch die Rotationswinkel  $\varphi_i$ ,  $\varphi_{i+1}$  ... zu beschreiben sind. Jede derartige Drehung unterliegt jedoch einem Potential, das durch den Bindungscharakter selbst und durch die Hinderung bestimmt wird, die durch sterische Wechselwirkungen zwischen seitenständigen Atomen und Gruppen zustande kommt. Die Zahl und Variationsbreite von Konformationen (oder Konfigurationen, wie der Physiker sagt), die durch Drehungen um jede der Tausende von Gerüstbindungen entstehen können, wie sie die langen Ketten typischer Polymere enthalten, liegt außerhalb jedes Vorstellungsvermögens. Alle diese Konformationen kann ein Makromolekül annehmen, wenn es unbehindert vorliegt, wie dies in verdünnter Lösung der Fall ist. Für die Analyse der Art und Weise, wie sich ein derartiges Makromolekül räumlich anordnen kann, gibt es überall in den Naturwissenschaften enge Parallelen, so etwa im bekannten Irrflug-Modell, in der Diffusion, in der mathematischen Behandlung eindimensionaler Systeme und im Verhalten realer Gase.

Das Studium der räumlichen Anordnung langkettiger Moleküle ist an sich schon faszinierend, bekommt aber seine eigentliche Bedeutung dadurch, daß hierdurch Eigenschaften aufgeklärt werden können, die die Moleküle den von ihnen gebilde-

ten Materialien verleihen, denn die meisten Eigenschaften, die die Polymere von anderen Verbindungen unterscheiden, sind eng verknüpft mit der räumlichen Anordnung ihrer Moleküle, für die es, wie gesagt, unzählige Möglichkeiten gibt. Das Phänomen der Gummielastizität, die hydrodynamischen und thermodynamischen Eigenschaften von Polymerlösungen sowie mehrere optische Eigenschaften sind nur einige, die den dreidimensionalen Charakter von Makromolekülen widerspiegeln. Gegenstand der Konformationsanalyse ist es also, den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und den physikalischen sowie chemischen Eigenschaften von polymeren Substanzen – natürlichen und synthetischen – aufzuklären.

Unmittelbar nachdem um 1930 die Hypothese aufgestellt worden war, daß Polymerketten aus kovalent verbundenen Atomen und nicht aus Aggregaten kleinerer Moleküle bestehen, wurde deutlich, wie wichtig es ist, Makromoleküle als Spezies mit räumlichem Charakter zu betrachten. Diese Erkenntnis war letztlich den zwingenden Beweisen zu verdanken, die H. Staudinger, Nobelpreisträger von 1953, erarbeitet und eindringlich dargelegt hatte. 1932 umriß dann K. H. Meyer<sup>[1]</sup> die Theorie der Gummielastizität. Dabei wies er auf die Fähigkeit statistisch geknäuelter Polymerketten hin, sich großen Deformationen anzupassen, was auf die Vielzahl von Konformationen zurückgeht, die die Ketten annehmen können.

W. Kuhn<sup>[2]</sup> sowie E. Guth und H. Mark<sup>[3]</sup> unternahmen dann die ersten Versuche einer mathematischen Beschreibung von statistisch angeordneten Ketten. Das komplizierte Problem der Geometrie von Bindungen und deren Rotationen wurde aber zu jener Zeit kaum verstanden und dadurch umgangen, daß man sich auf die Analogie zur Irrflug-Theorie zurückzog, die von Lord Raleigh umfassend ausgearbeitet worden war. Die Gerüstbindungen der Molekülkette wurden also mit den Schritten einer dreidimensionalen ungeordneten Bewegung verglichen, wobei zwischen den einzelnen Schritten keine Beziehung besteht. Beschränkungen durch Bindungswinkel und Rotationsbehinderungen wurden aufgrund der Annahme vernachlässigt, daß sie die Art der Resultate nicht beeinflussen sollten.

Für eine Irrflug-Kette, die aus  $n$  Bindungen mit jeweils der Länge  $l$  besteht, ist der mittlere quadratische Abstand zwischen den Kettenenden ( $r$ ) durch die bekannte Beziehung

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \quad (1)$$

gegeben. Die spitzen Klammern deuten an, daß der Mittelwert über alle Konformationen gebildet wird. Kuhn<sup>[4]</sup> wies darauf hin, daß die Wirkung von fixierten Bindungswinkeln und Rotationsbehinderungen dadurch einbezogen werden kann, daß man mehrere Bindungen des Kettenmoleküls durch eine längere „äquivalente“ Bindung, oder Bewegung im Irrflug-Modell, ersetzt. Dementsprechend müßte in Gl. (1)  $n$  verkleinert und  $l$  vergrößert werden. Man kann aber auch die Bedeutung der Größen  $n$  und  $l$  mit ihren tatsächlichen molekularen Parametern beibehalten und Gl. (1) durch

$$\langle r^2 \rangle = Cnl^2 \quad (2)$$

ersetzen, wobei  $C$  eine Konstante für Polymere einer gegebenen homologen Reihe ist, für Polymere also, deren Kettenlänge differiert, die aber aus den gleichen Monomereinheiten bestehen. Kann vorausgesetzt werden, daß die Kette genügend lang ist und äußere Kräfte oder Einflüsse, die auf das ausge-

schlossene Volumen zurückgehen (vgl. das Folgende) nicht stören, so läßt sich zeigen, daß die in Gl. (2) ausgedrückte Proportionalität zwischen  $\langle r^2 \rangle$  und der Kettenlänge für jede statistisch angeordnete, begrenzt flexible Kette ungeachtet der Struktur zutrifft.

Das in Gl. (2) ausgedrückte Ergebnis ist von größter Bedeutung. Mit ihm ist die Behauptung verbunden, daß die Dichteverteilung  $W(r)$  von Werten des vektoriellen Abstandes  $r$  zwischen den beiden Kettenenden für genügend lange Moleküle eine Gauß-Verteilung sein muß, und zwar unabhängig von der chemischen Struktur, vorausgesetzt, daß diese eine gewisse Beweglichkeit zuläßt. Deswegen wird für große Werte  $n$  die Verteilung von  $r$  allein durch den Parameter  $\langle r^2 \rangle$  bestimmt, der die Gauß-Verteilung definiert.

Es sind zahlreiche Polymertheorien auf der Basis von Kuhns „äquivalenten“ Irrflug-Ketten entwickelt worden, wobei eine Angleichung von  $n$  und  $l$  oder auch von  $C$  vorgenommen wurde, damit sie den experimentell bestimmten Werten von  $\langle r^2 \rangle$  oder anderen konformationsabhängigen Größen entsprachen. Das fordert dazu heraus, die Gültigkeit dieses Modells kritisch zu überprüfen. Sein hauptsächlichster Mangel ist die ihm innewohnende Künstlichkeit. So können in diesem Modell die tatsächlichen Bindungslängen, Bindungswinkel und Rotationsbehinderungen nicht berücksichtigt werden. Deswegen fehlt ihm von Anfang an die Beziehung zur chemischen Konstitution, durch die sich die Makromoleküle voneinander unterscheiden. Folglich ist das Modell ungeeignet, den enormen Eigenschaftsunterschieden der vielfältigen Arten polymerer Verbindungen Rechnung zu tragen.

Die Irrflug-Kette kann offensichtlich wesentliche konformationsabhängige Eigenschaften wie Dipolmoment, optische Polarisierbarkeit und Dichroismus nicht beschreiben. Da der Beitrag einer Struktureinheit der Kette zu einer dieser Eigenschaften ein Vektor oder Tensor ist, kann er nicht auf eine äquivalente Bindung bezogen werden, die ja bloß eine Linie darstellt. Darüber hinaus läßt sich die äquivalente Bindung nicht zweifelsfrei in die tatsächliche Struktur einordnen.

Neuerdings sind nun aber Methoden konzipiert worden, um makromolekulare Ketten in realistischer Weise zu beschreiben. Die Modelle berücksichtigen die strukturelle Geometrie einer gegebenen Kette vollständig und in ausgezeichnete Näherung auch die Potentiale, welche die Rotationen um Bindungen beeinflussen. Bevor ich jedoch diese Methoden diskutiere, muß ich Ihre Aufmerksamkeit auf einen anderen Aspekt des Themas lenken: ich meine den bekannten Effekt des Volumenausschlusses in einer Polymerkette.

Auch wenn es banal klingen mag, sollte ich mit dem Hinweis beginnen, daß das Kettenmolekül keine Konformation annehmen kann, in der zwei seiner Teile oder Segmente denselben Raum einnehmen. Diese Tatsache bedarf keiner Diskussion; ihre Konsequenzen sind weniger deutlich. Es wird sich jedoch zeigen, daß das Ausschlußvolumen die Analogie zwischen der Flugbahn eines Teilchens, das einen Irrflug ausführt, und der Molekülkette, eines stofflichen Körpers also, beseitigt. Das Teilchen darf seinen eigenen Weg nach Belieben kreuzen, der Polymerkette aber sind Überkreuzungen mit sich selbst verboten.

Man muß die Wirkung des Ausschlußvolumens unabhängig von dem für die Kette gewählten Modell betrachten. Das bedeutet in der Praxis, daß die Ausschaltung des Volumenausschlußeffekts eine Voraussetzung für die Analyse experimenteller Ergebnisse ist, was ich später noch genauer erläutern werde.

Die Probleme, die sich aus dem Irrflug-Modell einerseits und dem Verbot der Selbstüberkreuzung und dem Volumenausschluß andererseits bei langkettigen Molekülen ergeben, haben bei vielen Theoretikern großes Interesse gefunden. Zahlreiche mathematische Techniken sind zur Behandlung der Probleme herangezogen worden; einige der vielen aufgestellten Theorien sind hochdifferenziert. Außerdem hat man umfangreiche numerische Berechnungen von Zufallsbewegungen auf Gittern verschiedener Art durchgeführt. Dabei scheint zumindestens eine Konvergenz der Resultate, die von den vielen Forschern auf diesem Gebiet während der letzten fünf- und zwanzig Jahre erhalten wurden, erkennbar zu sein. Ich werde mich auf eine kurze Beschreibung eines früheren, vergleichsweise einfachen Ansatzes zur Lösung dieses Problems beschränken<sup>[6]</sup>. Die Einfachheit dieses Ansatzes steht aber im Gegensatz zu den Ergebnissen.

Wir betrachten die Flugbahn eines Teilchens, das eine Folge begrenzter Lageänderungen durchmacht, wobei wir nur die Bewegungen berücksichtigen, die ohne Überkreuzungen verlaufen und damit für das Kettenmolekül zulässig sind. Die Richtungen aufeinanderfolgender Bewegungen können voneinander abhängen oder nicht, d. h. Beschränkungen durch Bindungswinkel und Rotationsbehinderungen können wirksam sein oder nicht; für unsere Betrachtung ist das bedeutungslos. Offensichtlich nehmen die zulässigen Konformationen im Mittel einen größeren Raum ein als diejenigen mit einer oder mehr Selbstüberkreuzungen. Deswegen muß der Volumenausschluß einen Anstieg von  $\langle r^2 \rangle$  bewirken. Die damit verbundene Vergrößerung der Raumstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt. Ebenso können auch andere konformationsabhängige Größen beeinflusst werden.

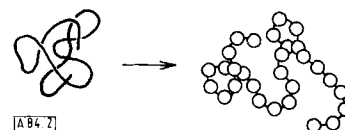


Abb. 2. Der Effekt des ausgeschlossenen Volumens. Links: Zufallsknäuel ohne Volumenausschluß; die Polymerkette entspricht einer Linie im Raum. Rechts: die Ketteneinheiten nehmen endliche Räume ein, von denen andere Einheiten ausgeschlossen sind; das mittlere Volumen des Knäuels ist vergrößert.

Dies alles ist einfach zu verstehen. Um aber abzuschätzen, wie stark die Konformation gestört wird und wie die Störung von der Kettenlänge abhängt, bedarf es einer tiefer eindringenden Prüfung.

Das Problem gliedert sich in zwei zusammenhängende Teile: (I) den wechselseitigen Ausschluß aus dem Raum, den die Segmente der Kette einnehmen. Das führt dazu, daß die Ketten über ein größeres Volumen verteilt werden; (II) die damit einhergehende Änderung der Kettenkonformation, die einer Ausdehnung der Ketten entgegensteht. Der Volumenausschluß (I) ist trivial. Er überwiegt in den üblichen verdünnten Lösungen und realen Gasen, in denen sich die Moleküle wechselseitig verdrängen. Für eine Polymerkette gelten die gleichen Regeln, doch wird die Behandlung dieses Problems durch seine Verknüpfung mit (II) erschwert.

Indem wir an den Analogien zwischen verdünnten Lösungen und Gasen festhalten, wählen wir das Modell einer „gleichmäßigen Dichte“ (smoothed density) oder eines „mittleren Feldes“ (mean field). Die Kettensegmente,  $x$  an der Zahl, sollen ein Volumen  $V$  einnehmen, wobei das Verbunden-Sein durch die Kette vernachlässigt wird, soweit dies die Feststellung (I) be-

trifft. Das Segment selbst braucht nicht ausdrücklich definiert zu werden. Es kann einer Wiederholungseinheit oder einem anderen, annähernd isometrischen Teil der Kette gleichgesetzt werden. In jedem Fall wird  $x$  proportional zur Anzahl der Bindungen, doch verschieden von  $n$  sein. Zur Vereinfachung können wir die Segmentdichte  $\rho$  im Volumen  $V$  als einheitlich ansehen. Das bedeutet,  $\rho = x/V$  innerhalb von  $V$  und  $\rho = 0$  außerhalb von  $V$ . Dieses Volumen sollte proportional zu  $\langle r^2 \rangle^{3/2}$  sein, wobei  $\langle r^2 \rangle$  den mittleren quadratischen Fadenendenabstand der Polymerketten bedeutet, der sich durch Mittelung über die Konformationen ergibt, die trotz Ausschlussvolumen-Wechselwirkungen erlaubt sind. Demnach gilt

$$V = A \langle r^2 \rangle^{3/2} \quad (3)$$

wobei  $A$  ein Zahlenfaktor ist, für den man die Größenordnung Eins annehmen kann.

An diesem Punkt ist es nötig abzuschweifen, um den Unterschied zwischen  $\langle r^2 \rangle$  für eine Kette, die durch Auswirkungen des ausgeschlossenen Volumens gestört ist, und  $\langle r^2 \rangle_0$  für eine Kette, die wegen Abwesenheit derartiger Effekte ungestört ist, herauszustellen. Bezeichnet man mit  $\alpha$  einen Faktor, durch den eine lineare Maßzahl für die Konformation geändert wird, so gilt

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r^2 \rangle_0 \quad (4)$$

und Gl. (2), die ohne Berücksichtigung von Ausschlussvolumen-Wechselwirkungen abgeleitet wurde, sollte nunmehr ersetzt werden durch

$$\langle r^2 \rangle_0 = C n l^2, \quad (2')$$

wo  $C$  bei einer Zunahme von  $n$  einen konstanten Wert für jede Reihe begrenzt beweglicher Ketten annimmt.

Die mittlere Dichte eines linearen Makromoleküls, das ein Molekulargewicht von 100000 oder mehr besitzt (d. h.  $n > 1000$ ), ist gering, denn nur etwa ein Prozent des Raumes oder weniger ist von den Kettensegmenten erfüllt. Bei einer Zufallsverteilung der Segmente über das Volumen kommen Zusammenstöße, bei denen sich Segmente überlappen, nur selten vor, das heißt, es sind nur wenige Segmente beteiligt. Dennoch kann man bei einer langen Kette kaum erwarten, daß Überlappungen zwischen irgendwelchen Segmentpaaren in einer solchen Zufallsverteilung völlig fehlen. Das Verbot von Konformationen aufgrund des Ausschlussvolumens ist daher zwingend.

Angesichts der niedrigen Segmentdichte reicht es aus, nur binäre Größen zu berücksichtigen. Wenn daher  $\beta$  das durch ein Segment ausgeschlossene Volumen darstellt, dann gilt für die Wahrscheinlichkeit, daß eine zufällige Anordnung der Zentren aller Segmente innerhalb des Volumens  $V$  von Überlappungen zwischen irgendwelchen Segmentpaaren frei ist:

$$P_{(n)} = \prod_{i=1}^n (1 - i\beta/V) \approx \exp(-\beta x^2/2V) \quad (5)$$

Durch Einbeziehung der Gleichungen (3) und (4) ergibt sich:

$$P_{(n)} = \exp(-\beta x^2/2A \langle r^2 \rangle^{3/2} \alpha^3) \quad (6)$$

Ausgedrückt mit dem üblichen Parameter  $z$ , der definiert ist durch

$$z = (3/2\pi)^{3/2} (\langle r^2 \rangle_0/x)^{-3/2} x^{1/2} \beta \quad (7)$$

erhält man

$$P_{(n)} = \exp[-2^{1/2}(\pi/3)^{3/2} A^{-1} z \alpha^{-3}] \quad (8)$$

Weil  $\langle r^2 \rangle_0$  für lange Ketten proportional zu  $x$  ist (vgl. Gl. (2')), hängt  $z$  für eine gegebene homologe Reihe von Polymeren von der Quadratwurzel der Kettenlänge ab.

Wir benötigen ferner die Wahrscheinlichkeit  $P_{(n)}$  für die Gruppe von Konformationen, welche die zur Expansion  $\alpha^3$  gehörende mittlere Dichte besitzen, bezogen auf die Wahrscheinlichkeit für die Gruppe von Konformationen mit der zu  $\alpha^3 = 1$  gehörenden Segmentdichte. Für die erste Gruppe beträgt die mittlere quadratische Entfernung der Kettenenden  $\langle r^2 \rangle$ , für die letztere  $\langle r^2 \rangle_0$ . Die Verteilung der Kettenvektoren  $r$  für die ungestörte Kette entspricht, wie oben erwähnt, annähernd einer Gauß-Verteilung. Damit wird die Wahrscheinlichkeit, daß  $r$  in den Bereich von  $r$  bis  $r + dr$  fällt, gleich

$$W(r)dr = \text{Const} \exp(-3r^2/2 \langle r^2 \rangle_0) dr \quad (9)$$

wobei  $dr$  das Volumenelement bezeichnet. Der benötigte Faktor ist das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten für die Gruppen mit aufgeweiteten und nichtaufgeweiteten Konformationen. Diese Wahrscheinlichkeiten, die durch die Bildung der Produkte von  $W(r)dr$  für die entsprechenden Gruppen von Konformationen erhalten wurden, werden durch  $W(r)$  nach Gl. (9) ausgedrückt, wobei  $r^2$  durch die entsprechenden Mittelwerte  $\langle r^2 \rangle$  und  $\langle r^2 \rangle_0$  für die gestörten und ungestörten Gruppen zu ersetzen ist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Volumenelement  $dr$  ebenfalls expandiert ist, erhält man

$$P_{(n)} = [(dr)/(dr)_0] \exp[-3(\langle r^2 \rangle - \langle r^2 \rangle_0)/2 \langle r^2 \rangle_0] = \alpha^3 \exp[-(3/2)(\alpha^2 - 1)] \quad (10)$$

Die Wahrscheinlichkeit des durch die Aufweitung  $\alpha^3$  definierten Zustandes beträgt damit

$$P_{(n)} P_{(n)} = \alpha^3 \exp[-2^{1/2}(\pi/3)^{3/2} A^{-1} z \alpha^{-3} - (3/2)(\alpha^2 - 1)] \quad (11)$$

Für jenes  $\alpha$ , welches diesen Ausdruck maximiert, ergibt sich

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2^{1/2}(\pi/3)^{3/2} A^{-1} z \quad (12)$$

Berücksichtigt man, daß nach Gl. (7)  $z$  proportional zu  $x^{1/2} \beta$  ist, so kann man dieses Ergebnis auch folgendermaßen ausdrücken:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = B x^{1/2} \beta \quad (12') \\ B = (\langle r^2 \rangle_0/x)^{-3/2} (2A)^{-1}$$

wobei  $B$  eine Konstante für eine gegebene Reihe von Polymerhomologen ist.

Bei der ausführlichen Bearbeitung des Problems<sup>[5, 6]</sup> nach den eben kurz geschilderten Richtlinien wird die Änderung der mittleren Segmentdichte mit der Entfernung vom Molekülmittelpunkt berücksichtigt, und es werden die entsprechenden Summen über alle Kettenkonformationen gebildet. Dabei ist das Quadrat des Trägheitsradius  $s^2$ , d. h. das mittlere Quadrat der Entfernung der Segmente von ihrem Schwerpunkt, dem Parameter  $r^2$  für die Beschreibung der räumlichen Verteilung

vorzuziehen<sup>[7]</sup>. Tatsächlich bestätigen die mit diesen Verbesserungen durchgeführten Berechnungen die Stichhaltigkeit des in den Gleichungen (12) oder (12') ausgedrückten Ergebnisses. Die Berechnungen zeigen nämlich überzeugend<sup>[7, 8]</sup>, daß das so formulierte Resultat auch im Bereich großer Werte von  $\beta x^{1/2}$  gelten sollte, d. h. für ein großes Ausschlußvolumen und/oder eine große Kettenlänge und damit für  $\alpha \gg 1$ . In diesem Bereich beträgt nach *H. Fujita* und *T. Norisuye*<sup>[8]</sup>  $(\alpha^5 - \alpha^3)/z = 1.67$ . Dieser Quotient nimmt jedoch für  $\alpha < \sim 1.4$  ab und erreicht bei  $\alpha = 1$  einen Wert von 1.276<sup>[8, 9]</sup>.

Die allgemeine Brauchbarkeit des voranstehenden Ergebnisses, das zuerst durch sehr elementare Überlegungen abgeleitet wurde, ist auf diese Weise durch sorgfältige Ausarbeitung und Verbesserung der Analyse bestätigt worden, trotz der quantitativen Ungenauigkeit der Gleichungen (12) und (12') im Bereich von  $1.0 \leq \alpha \leq 1.4$ . Die in diesen Gleichungen ausgedrückte Beziehung zwischen  $\alpha$  und dem Parameter  $z$  scheint, besonders in der Verbesserung von *Fujita* und *Norisuye*<sup>[8]</sup>, durch Experimente gut bestätigt zu werden<sup>[10, 11]</sup>.

Folgende wesentliche Schlußfolgerungen lassen sich nun aus den vorangegangenen Ergebnissen ziehen: Die durch den Volumenausschluß bedingte Expansion  $\alpha$  der Konformation wächst mit der Kettenlänge ohne Begrenzung für  $\beta > 0$ . Für sehr große Werte von  $\beta x^{1/2}$  relativ zu  $(\langle r^2 \rangle_0/x)^{3/2}$  sollte  $\alpha$  mit der 0.1-ten Potenz der Kettenlänge zunehmen. Die ununterbrochene Störungszunahme mit der Kettenlänge macht nun deutlich, daß Wechselwirkungen zwischen Segmenten, die entlang der Kettensequenz weit voneinander entfernt sind, ausschlaggebend für die Dimensionen der Kette sind. Daher wird der Effekt des ausgeschlossenen Volumens häufig auch als „Fernwechselwirkung“ (long-range interaction) bezeichnet<sup>[9-12]</sup>.

Das Problem ist noch mit vielen anderen Methoden bearbeitet worden<sup>[9-12]</sup>, zu denen auch die SFC-Methode von *S. F. Edwards* gehört<sup>[12]</sup>. Sie hat bestätigt, daß  $\alpha$  asymptotisch von der Zehntelpotenz der Kettenlänge abhängt und daß damit  $\langle r^2 \rangle$  bei großen Werten des Parameters  $z$  eine Funktion von  $n^{6/5}$  ist.

Die verdünnte Lösung wird für die meisten physikochemischen Experimente gewählt, die zur Charakterisierung von Polymeren durchgeführt werden. In so ermittelte Eigenschaftswerte geht jedoch der Effekt des Ausschlußvolumens ein; er muß daher bei richtiger Interpretation der Messungen berücksichtigt werden. Die Viskosität von verdünnten Polymerlösungen ist dafür ein gutes Beispiel. Ihre Brauchbarkeit zur Charakterisierung von Polymeren fand vor allem durch die Arbeit von *Staudinger* und seinen Mitarbeitern Anerkennung.

Die Ergebnisse werden gewöhnlich als Grenzviskosität  $[\eta]$  ausgedrückt, die die Zunahme der relativen Viskosität  $\eta_{rel}$  durch das gelöste Polymer bezogen auf seine Konzentration an der Grenze unendlicher Verdünnung angibt:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [(\eta_{rel} - 1)/c]$$

wobei die Konzentration als Gewicht pro Volumeneinheit ausgedrückt wird. Die Viskositätszunahme durch ein Polymermolekül ist seinem hydrodynamischen Volumen proportional, das seinerseits für eine typische Polymerkette proportional zu  $\langle r^2 \rangle^{3/2}$  sein sollte. Daraus folgt, daß  $\eta_{rel}^{-1}$  dem Produkt aus  $\langle r^2 \rangle^{3/2}$  und der Zahlendichte der gelösten Moleküle – gegeben durch  $c/M$ , wobei  $M$  das Molekulargewicht bedeutet – proportional sein sollte. Damit folgt

$$[\eta] = \Phi \langle r^2 \rangle^{3/2} / M \quad (13)$$

wobei  $\Phi$  eine Proportionalitätskonstante ist<sup>[6, 13]</sup>. Einsetzen aus Gl. (4) und Umformen führt zu

$$[\eta] = \Phi (\langle r^2 \rangle_0 / M)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 \quad (13')$$

Das Verhältnis  $\langle r^2 \rangle_0 / M$  sollte für eine Homologenreihe unterschiedlichen Molekulargewichts konstant sein, natürlich unter der Voraussetzung, daß das Molekulargewicht und damit die Kettenlänge genügend groß sind.

Wenn der Effekt des ausgeschlossenen Volumens vernachlässigt werden könnte, sollte sich die Grenzviskosität proportional zu  $M^{1/2}$  ändern. Da jedoch  $\alpha$  mit  $M$  ansteigt, wird im allgemeinen eine stärkere Abhängigkeit von  $M$  beobachtet. Häufig kann aber die Abhängigkeit von  $[\eta]$  vom Molekulargewicht in ausreichender Näherung durch die empirische Gleichung

$$[\eta] = K M^a \quad (14)$$

beschrieben werden, in der  $0.5 \leq a \leq 0.8$ . Hierfür sind typische Ergebnisse in den oberen Kurven der Abbildungen 3 und 4 dargestellt, die für Polystyrol in Benzol<sup>[14]</sup> bzw. Polymethylmethacrylat in Methyläthylketon<sup>[15]</sup> erhalten wurden. Die Werte von  $\alpha^3$  liegen im Bereich von 1.4 bis 5. Für sehr lange Ketten mit großem Ausschlußvolumen  $\beta$  sollte sich der Exponent  $a$  asymptotisch einem Wert von 0.80 nähern, entsprechend der obigen Ableitung. Obwohl diese Grenze selten innerhalb des zugänglichen Molekulargewichtsbereichs erreicht wird, kann das Ausschlußvolumen beträchtliche Auswirkungen haben. Sie müssen daher bei der Interpretation hydrodynamischer Messungen berücksichtigt werden<sup>[13, 16]</sup>. Andernfalls ist die Abhängigkeit der Grenzviskosität und des Translationsreibungskoeffizienten von der Molekülkettenlänge ganz unverständlich.

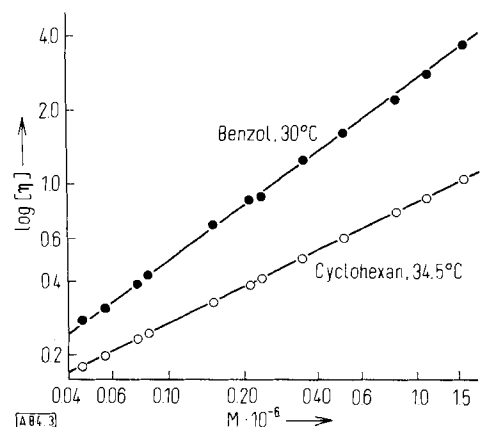


Abb. 3. Grenzviskositäten von Polystyrolfraktionen, im doppeltlogarithmischen Maßstab nach Gl. (4) gegen die Molekulargewichte aufgetragen (nach *Altare, Wyman und Allen* [14]). Obere Meßreihe: in Benzol (gutes Lösungsmittel; Steigung  $a=0.75$ ); untere Meßreihe: in Cyclohexan (am Theta-Punkt; Steigung  $a=0.50$ ).

Die Messung der Lichtstreuung als Funktion des Einstrahlungswinkels, eine von *P. Debye* eingeführte Methode, ist eine bequeme Möglichkeit, um das mittlere Quadrat des Trägheitsradius zu bestimmen. Die Messung der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen (und neuerdings auch von Neutronen) bietet eine Alternative, um die Ergebnisse abzusichern. Aus dem Trägheitsradius kann man den Parameter  $\langle r^2 \rangle$  erhalten, auf den hier unser besonderes Augenmerk gerichtet ist. Natur-

lich werden die Ergebnisse durch die auf das Ausschlußvolumen zurückgehende Störung beeinflusst. Soweit die Störung vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängt, sind die mit diesen Methoden erhaltenen Ergebnisse also nicht schlechthin charakteristisch für das Makromolekül. Die für

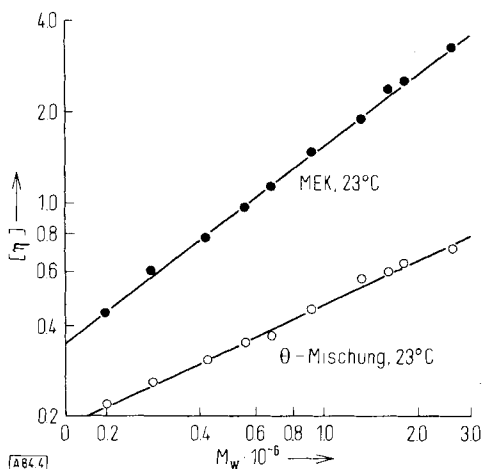


Abb. 4. Grenzviskositäten von Polymethylmethacrylatfraktionen, aufgetragen wie in Abb. 3 (nach *Chinai und Samuels* [15]). Obere Meßreihe: Methyläthylketon (MEK) (gutes Lösungsmittel; Steigung  $a=0.79$ ); untere Meßreihe: Mischung Methyläthylketon/Isopropanol (am Theta-Punkt; Steigung  $a=0.50$ ).

$\langle r^2 \rangle$  aus der Grenzviskosität mit Hilfe von Gl. (13) oder anderen Methoden erhaltenen Werte müssen ebenfalls modifiziert werden, so daß sie sowohl vom Makromolekül als auch von seiner Umgebung abhängen.

Wenn der Faktor  $\alpha$  bekannt wäre, könnte die notwendige Korrektur leicht angebracht werden, um die wichtigeren Größen wie  $\langle r^2 \rangle_0$  und  $\langle s^2 \rangle_0$  zu erhalten, die das Makromolekül selbst charakterisieren und im allgemeinen recht unabhängig vom Lösungsmittel sind. Die Berechnung von  $\alpha$  nach den Gleichungen (11) und (12) würde aber die Kenntnis des Ausschlußvolumens  $\beta$  erfordern. Dieser Parameter hängt jedoch vom Lösungsmittel in einer Weise ab, die sich einer Voraussage entzieht. Daher erfordert seine Bestimmung oder eine anderweitige Korrektur für die Aufweitung  $\alpha$  recht eingehende experimentelle Untersuchungen.

Alle diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn die Messungen an der Polymerlösung unter Bedingungen ausgeführt werden, bei denen die Effekte des Ausschlußvolumens unterdrückt werden. Natürlich kann der Widerstand der Atome gegen Überlappung nicht aufgehoben werden; die Konsequenzen lassen sich aber neutralisieren. Dazu braucht man sich nur daran zu erinnern, daß die Wirkungen des Ausschlußvolumens in einem realen Gas aus Molekülen endlicher Größe durch intermolekulare Anziehung bei der Boyle-Temperatur – bis zu ziemlich hohen Gasdichten – genau kompensiert werden. Bei dieser Temperatur verhält sich das reale Gas wie ein ideales.

Die Realisierung analoger Bedingungen für das Makromolekül in Lösung erfordert ein relativ schlechtes Lösungsmittel, in dem die Polymersegmente Kontakte mit ihresgleichen gegenüber Kontakten mit dem Lösungsmittel bevorzugen. Das Auftreten von Eigenkontakten kann dann durch Änderung der Temperatur und/oder der Lösungsmittelzusammensetzung geregelt werden, bis die gewünschte Balance erreicht ist. Treibt man nun die Analogie zum realen Gas noch einen Schritt weiter, dann muß notwendigerweise das Integral des Ausschlußvolumens für die Wechselwirkung zwischen einem Paar

von Segmenten verschwinden, d. h.,  $\beta$  muß gleich Null sein. Dies ist die notwendige und hinreichende Bedingung<sup>[5, 6, 13]</sup>.

Wie schon bemerkt, ist die Abschätzung des Wertes von  $\beta$  schwierig und die Vorhersage der Bedingungen, unter denen  $\beta$  gerade verschwinden würde, noch viel unsicherer. Doch kann der sogenannte „Theta-Punkt“, bei dem diese Bedingungen erfüllt sind, schnell und sehr genau durch eine von mehreren experimentellen Methoden identifiziert werden. Ein Ausschlußvolumen von Null bedeutet nämlich zugleich, daß der zweite Virialkoeffizient Null wird und damit der osmotische Druck mit dem berühmten van't Hoff'schen Gesetz übereinstimmt. Der Theta-Punkt kann also direkt aus der Messung des osmotischen Drucks bestimmt werden, ferner aus der Messung der Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Konzentration oder aus der Bestimmung des Fällungspunktes als Funktion des Molekulargewichts<sup>[6, 13]</sup>.

Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens, die vor einer Reihe von Jahren in Zusammenarbeit mit *T. G. Fox, W. R. Krigbaum* und anderen<sup>[13, 17, 18]</sup> bestätigt wurde, geht aus den Abbildungen 3 und 4 hervor, in denen die unteren Kurven die Grenzviskositäten wiedergeben, die unter idealen oder Theta-Bedingungen gemessen wurden<sup>[6]</sup>. Legt man die Geraden jeweils durch die untere Reihe von Punkten, so ist die Steigung genau  $1/2$ , so wie es Gl. (13') erfordert, wenn  $\beta=0$  und deswegen  $\alpha=1$  ist. Die hier gezeigte hervorragende Übereinstimmung ist für die verschiedensten linearen Makromoleküle (von Polyisobutylen und Polyäthylen bis zu Polyribonucleotiden<sup>[19]</sup>) häufig bestätigt worden. Am Theta-Punkt werden das mittlere Quadrat des Kettenvektors  $\langle r^2 \rangle_0$  und das mittlere Quadrat des Trägheitsradius  $\langle s^2 \rangle_0$  stets proportional zur Kettenlänge gefunden.

Auf diesen Befunden beruht ein höchst wirkungsvolles Vorgehen für die Charakterisierung von Makromolekülen. Führt man nämlich die Versuche am Theta-Punkt durch, so lassen sich die verwirrenden (obwohl interessanten!) Wirkungen des Ausschlußvolumens auf die experimentell gemessenen Größen vermeiden. Parameter wie  $\langle r^2 \rangle_0$  und  $\langle s^2 \rangle_0$ , die so erhalten werden, sind dann charakteristisch für die Molekülkette. Man findet, daß sie im wesentlichen unabhängig von der Art des ausgewählten „Theta-Lösungsmittels“ sind. Nachdem die Einflüsse eliminiert sind, die auf „Fernwechselwirkungen“ zurückgehen, kann man sich den Eigenschaften im Nahbereich widmen: der strukturellen Geometrie, dem Rotationsbehinderungspotential und den sterischen Wechselwirkungen zwischen nahe benachbarten Gruppen. Gerade hier treten die Einflüsse der chemischen Struktur offen zutage. Wenn man die Unterschiede der Eigenschaften, die bei der großen Vielfalt der natürlichen und synthetischen Polymersubstanzen auftreten, wirklich vernünftig auf molekularer Grundlage verstehen will, dann muß sich die zukünftige Forschung hierauf konzentrieren.

Es sind in letzter Zeit strenge theoretische Methoden für die realistische Auseinandersetzung mit den Nahbereichseigenschaften, die für eine gegebene Struktur charakteristisch sind, entwickelt worden. Der zweite Teil dieses Vortrags soll einen kurzen Überblick über diese Methoden geben. Allerdings wird der Raum für eine Besprechung der Ergebnisse nicht ausreichen, obwohl das Gebiet vergleichsweise neu ist und seine Erforschung gerade erst begonnen hat.

In großen Umrissen zielen diese Methoden darauf hin, die Struktur und die dem Kettenmolekül möglichen Konformationen in einer Weise zu bestimmen, die es gestatten würde,

konformationsabhängige Größen zu berechnen und sie über alle Konformationen oder räumlichen Anordnungen zu mitteln. Dabei wird an die Eigenschaften gedacht, die sich aus der Summe der Beiträge einzelner Einheiten oder chemischer Gruppen der Polymerketten ergeben. Außer  $\langle r^2 \rangle_0$  und  $\langle s^2 \rangle_0$  sind das: das mittlere Quadrat der Dipolmomente, die der Spannungsdoppelbrechung zugrunde liegende optische Anisotropie, die Streuung des depolarisierten Lichtes und die elektrische Doppelbrechung, der Dichroismus und die höheren Momente, sowohl Skalare als auch Tensoren des Kettenvektors  $r$ . Die klassische statistische Mechanik ist die Basis für die Berechnung des konformativen Mittelwertes dieser Größen. Während Bindungslängen und Bindungswinkel gewöhnlich als unveränderlich angesehen werden können, sind die Bindungsrotationen  $\phi$  die Variablen, über welche die Mittelung durchzuführen ist. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip der Rotationsisomere, für das M. V. Volkenstein<sup>[20]</sup> und seine Kollegen<sup>[21]</sup> in Leningrad Ende der fünfziger und Anfang der sechziger Jahre die Grundlagen geschaffen haben. Das Verfahren kann am besten an Beispielen erklärt werden.

Betrachtet wird eine Drehung um die Bindung in einer n-Alkankette. Dann gilt die inzwischen gesicherte Tatsache<sup>[22, 23]</sup>, daß die drei gestaffelten Konformationen *trans* (t), *gauche-plus* ( $g^+$ ) und ihr Spiegelbild *gauche-minus* ( $g^-$ ) energieärmer als die verdeckten Konformationen sind. Zwei der gestaffelten Konformationen zeigt Abbildung 5. Die Energien jener verdeckten Konformationen, die t von  $g^+$  und t von  $g^-$  trennen, liegen etwa  $3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  über der Energie der *trans*-Konformation. Deswegen darf man in guter Näherung annehmen, daß jede Bindung in einem der drei isomeren Rotationszustände vorkommen kann, die ungefähr (aber nicht notwendigerweise genau) den Energieminima entsprechen, die für die drei gestaffelten Konformationen gelten<sup>[20–24]</sup>. Die Minima der *gauche*-Formen liegen etwa  $500 \text{ cal mol}^{-1}$  über dem Minimum der *trans*-Form. Jede der beiden *gauche*-Formen ist daher gegenüber der *trans*-Form durch einen „statistischen Gewichtungsfaktor“ benachteiligt, den wir  $\sigma \approx \exp(-E_g/RT)$  nennen wollen, wobei  $E_g$  etwa  $500 \text{ cal mol}^{-1}$  beträgt; damit gilt  $\sigma \approx 0.5$  bei  $T = 400 \text{ K}$ .

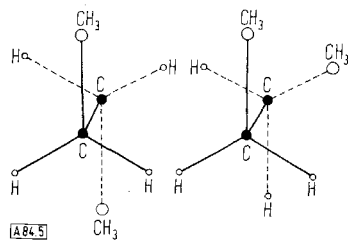


Abb. 5. Gestaffelte Konformationen einer C—C-Bindung in einer Alkankette: links *trans*, rechts *gauche-minus*.

Eine Komplikation rührt nun daher, daß die Potentiale, die die Bindungsrotationen beeinflussen, gewöhnlich von den Nachbarrotationen abhängig sind. Das bedeutet, daß das  $\phi_i$  beeinflussende Potential von den Drehungen  $\phi_{i-1}$  und  $\phi_{i+1}$  abhängt. Daher können Rotationen nicht unabhängig voneinander betrachtet werden<sup>[20, 21, 24, 25]</sup>. Der Grund für diese gegenseitige Abhängigkeit ist in Abbildung 6 für eine n-Alkankette dargestellt, die ein Paar aufeinanderfolgender Bindungen in drei ihrer neun Konformationen zeigt. Bei den Konformationen tt,  $tg^+$ ,  $g^+t$  und  $g^-t$  sind die beiden dem Bindungspaar benachbarten Methylengruppen gut voneinander getrennt. Bei den gleichsinnigen *gauche*-Formen  $g^+g^+$  und  $g^-g^-$  (Abb. 6b)

sind sie benachbart, überlappen sich jedoch nicht merklich. Halbempirische Berechnungen<sup>[21, 24, 26, 27]</sup> zeigen, daß die intramolekulare Energie für diese beiden gleichwertigen Konformationen etwa genau so groß ist wie die Summe (ca.  $1000 \text{ cal mol}^{-1}$ ) für zwei gut getrennte *gauche*-Bindungen. Das bedeutet, daß die gegenseitige Beeinflussung der Rotationen vernachlässigt werden kann. Bei den verbleibenden Konformationen  $g^+g^-$  und  $g^-g^+$  ist die sterische Überlappung dagegen stark (Abb. 6c). Sie könnte durch kleine ausweichende Drehungen etwas abgeschwächt werden, doch beträgt die Exzeß-Energie trotzdem etwa  $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Deswegen ist für jedes derartige Konformationspaar ein statistischer Gewichtungsfaktor  $\omega \approx \exp(-2000/RT)$  einzusetzen<sup>[24, 26, 28]</sup>.

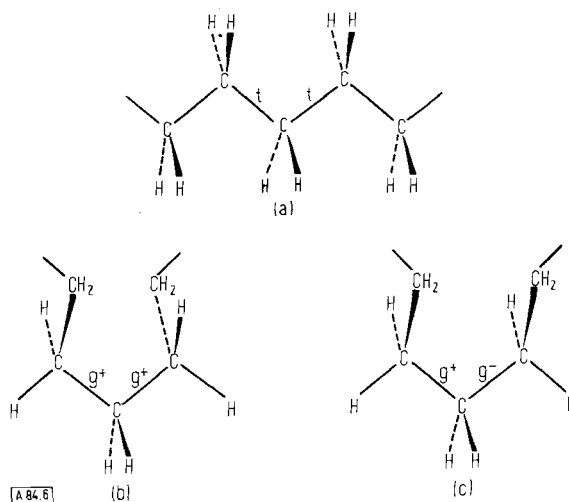


Abb. 6. Konformationen für ein Paar aufeinanderfolgender Bindungen in einer n-Alkankette: a) tt; b)  $g^+g^+$ ; c)  $g^+g^-$ .

Die Betrachtung der Modelle im einzelnen zeigt nun, daß Wechselwirkungen, die von Rotationen um drei, vier oder fünf aufeinanderfolgende Bindungen abhängen, wegen Interferenz mit benachbarten Gruppen verboten sind und deswegen vernachlässigt werden können<sup>[24]</sup>. Es genügt daher, nur die nächsten Nachbarn zu berücksichtigen.

Das Auftreten von Wechselwirkungen, die von Paaren von Gerüstbindungen abhängen, ist bei Kettenmolekülen die Regel. Bei einigen von ihnen, besonders den Vinylpolymeren, können solche Wechselwirkungen die meisten Konformationen beeinflussen. Deswegen spielt die gegenseitige Abhängigkeit der Rotationen gewöhnlich eine recht große Rolle bei der Bestimmung der räumlichen Anordnung der Kette. Die Rotationsisomeren-Näherung, bei der die kontinuierliche Variabilität von jedem  $\phi$  durch diskrete Zustände ersetzt wird, stellt den Schlüssel für die mathematische Lösung des Problems dar, das sich aus der Rotationsbehinderung ergibt<sup>[20, 21, 24, 25]</sup>.

Für diesen Zweck ist es notwendig, die Bindungen nacheinander paarweise zu betrachten und die statistischen Gewichte für die  $i$ -te Bindung unter Berücksichtigung des Zustands der  $(i-1)$ -ten Bindung anzugeben. Solche statistischen Gewichte werden vorteilhaft in Form einer Matrix wie folgt dargestellt:

$$U_i = \begin{bmatrix} u^{tt} & u^{tg^+} & u^{tg^-} \\ u^{g^+t} & u^{g^+g^+} & u^{g^+g^-} \\ u^{g^-t} & u^{g^-g^+} & u^{g^-g^-} \end{bmatrix}_i \quad (15)$$

wobei die Zeilen in der Reihenfolge t,  $g^+$ ,  $g^-$  entsprechend dem Zustand der  $(i-1)$ -ten Bindung und die Spalten analog

dem Zustand der  $i$ -ten Bindung indiziert sind. Nach der oben kurz beschriebenen Analyse von Alkankettenkonformationen nimmt dann  $U_i$  für jede Bindung  $1 < i < n$  folgende Form an<sup>[24, 26, 28]</sup>:

$$U_i = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma \end{bmatrix} \quad (16)$$

Eine Konformation der Kette wird in der Rotationsisomeren-Näherung durch die Angabe der Zustände für alle inneren Bindungen (von der 2-ten bis zur  $(n-1)$ -ten) beschrieben, d. h. durch  $g^+tg^-g^-$  usw. Wegen der dreizähligen Symmetrie der in der Alkankette endständigen Methylgruppe sind Drehungen um die endständige Bindung bedeutungslos und werden daher vernachlässigt. Das statistische Gewicht für die beschriebene Kettenkonformation erhält man durch Herausuchen des passenden Faktors für jede Bindung aus dem Schema (15), entsprechend dem Zustand dieser und der vorangehenden Bindung, sowie durch Berechnung des Produkts dieser Faktoren für alle Bindungen von 2 bis  $n-1$ . Im obigen Beispiel ist dieses Produkt  $u_i^{g^+} u_i^{g^+} u_i^{g^-} u_i^{g^-} u_i^{g^-}$  usw.

Es ist klar, daß der erste obere Index von einem der Faktoren  $u$  den zweiten Index seines Vorgängers wiederholen muß, da sich beide Indices auf dieselbe Bindung beziehen.

Die Konformations-Zustandssumme ist die Summe aller solcher Produkte, wobei je eines für jede Kettenkonformation gemäß dem verwendeten Schema der Rotationsisomeren auftritt. Sie lautet

$$Z = \sum_{\text{alle Zustände}} u_2 u_3 \dots u_i \dots u_{n-1} \quad (17)$$

wobei die Indices Indexreihen bedeuten. Jedes  $u_i$  muß, wie oben angegeben, bezeichnet werden. Die Summe, welche sich über alle geordneten Kombinationen von Rotationszuständen erstreckt, ist identisch mit dem Produkt der Matrices  $U_i$ . Das bedeutet, entsprechend den Regeln der Matrixmultiplikation

$$Z = \prod_{i=1}^n U_i \quad (18)$$

wobei gilt  $U_1 = \text{Zeile}(1,0,0)$  und  $U_n = \text{Spalte}(1,1,1)$ . Die Matrixmultiplikation ergibt Produkte genau des Charakters, auf den unsere Aufmerksamkeit am Ende des voranstehenden Absatzes gerichtet war. Durch Vielfachmultiplikation der statistischen Gewichtsmatrizes erhält man dieses Produkt für wirklich jede Konformation der Kette; Gl. (18) ergibt dann mit den angefügten Operatoren  $U_1$  und  $U_n$  ihre Summe.

Das voranstehende Verfahren zur Berechnung von  $Z$  ist eine kleine Variante der Methode von H. A. Kramers und G. H. Wannier<sup>[29]</sup> für die Behandlung eines hypothetischen eindimensionalen Ferromagneten oder Gitters. Durch Anwendung bekannter Techniken aus der statistischen Mechanik kann aus der Zustandssumme eine Anzahl interessanter Charakteristika des Kettenmoleküls abgeleitet werden. Ich werde der Versuchung widerstehen, mehr als zwei Eigenschaften des Moleküls zu erwähnen, die aus der Zustandssumme direkt abgeleitet werden können: das Auftreten der verschiedenen Rotationszustände und ihrer Kombinationen sowie die Gleichgewichtskonstanten isomerer Kettenstrukturen in Gegenwart von Katalysatoren, die ihre Umwandlung ineinander bewirken. Das Studium von Gleichgewichten zwischen diastereomeren Formen, die aus der lokalen Chiralität einzelner Gerüstbin-

dungen entstehen, ist bei Vinylpolymeren besonders erfolgreich gewesen, die eine Struktur wie in Abb. 7 ( $R' \neq R$ ) besitzen<sup>[30]</sup>.

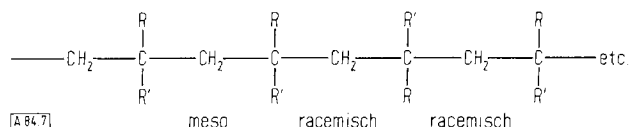


Abb. 7. Vinylpolymerkette als Projektion ihrer planaren, völlig gestreckten Konformation. Wenn  $R \neq R'$  (z. B.  $R = C_6H_5$ ,  $R' = H$  wie in Polystyrol), dann muß, wie angedeutet, zwischen diastereomeren Diaden unterschieden werden.

Nun zur Berechnung einer konformationsabhängigen Eigenschaft bei gegebener Kettenkonformation. Die Konformation ist allerdings selten „gegeben“, und das Problem in dieser Form ist konstruiert. Die Lösung ist jedoch eine notwendige Voraussetzung für das Endresultat, nämlich das Mittel der Eigenschaft über alle Konformationen zu erhalten. Eine Eigenschaft oder ein Charakteristikum der Kette, das dies verdeutlichen kann, ist der Vektor des Fadenendenabstands  $r$ . Wenn man diesen Vektor für die ersten beiden Bindungen der Kette ausdrücken will, so ist es aus Gründen größerer Eindeutigkeit von Vorteil, diese beiden Bindungen in ein Cartesianisches Koordinatensystem einzuordnen, wobei die  $x$ -Achse in Richtung der ersten Bindung und die  $y$ -Achse in der Ebene der Bindungen 1 und 2 liegt, wie es Abbildung 8 zeigt. Der Vektor  $r$  ist gerade die Summe  $\sum_{i=1}^n l_i$  aus allen Bindungsvektoren  $l_i$ , jeder ausgedrückt in diesem Bezugssystem.

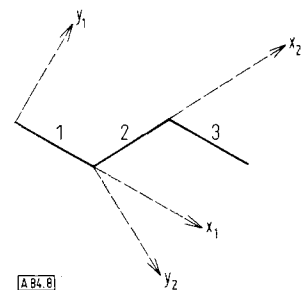


Abb. 8. Koordinatenachsen der ersten beiden Bindungen einer Kette.

Um die Umformung jedes Bindungsvektors für das zur ersten Bindung gehörende Bezugssystem zu erleichtern, ist es vorteilhaft, ein Bezugssystem für jede Kettengerüstbindung zu definieren. Zum Beispiel kann man die  $x_i$ -Achse in Richtung der Bindung  $i$ , die  $y_i$ -Achse in der Ebene der Bindungen  $i-1$  und  $i$  anordnen und die  $z_i$ -Achse zur Vervollständigung eines rechtshändigen Cartesianischen Systems wählen.  $T_i$  soll die Transformation bedeuten, die – durch linksseitige Multiplikation – die Darstellung eines Vektors im Bezugssystem  $i+1$  in seine Wiedergabe im vorhergehenden Bezugssystem  $i$  umwandelt. Somit wird die Bindung  $i$ , auf das anfängliche Bezugssystem bezogen, durch

$$T_1 T_2 \dots T_{i-1} l_i$$

wiedergegeben, wobei  $l_i$  im Bezugssystem  $i$  ausgedrückt ist. Die geforderte Summe ist damit

$$r = \sum_{i=1}^n T_1 \dots T_{i-1} l_i \quad (19)$$

Diese Summe von Produkten kann nach einem einfachen Rechenverfahren gebildet werden. Man definiert zunächst eine „Erzeugermatrix“  $A_i$  in folgender Weise<sup>[31, 32]</sup>

$$A_i = \begin{bmatrix} T_i & l_i \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad 1 < i < n \quad (20)$$

und dazu die beiden Grenzmatrices

$$A_1 = [T_1 \ l_1], \quad (21)$$

$$A_n = \begin{bmatrix} l_n \\ 1 \end{bmatrix} \quad (22)$$

In diesen Gleichungen bedeutet  $T_i$  die Matrix der oben beschriebenen Transformation, und  $O$  ist die Nullmatrix der Ordnung  $1 \times 3$ . Der gewünschte Vektor  $r$  wird in derselben Weise durch Bildung des Produkts der Matrices  $A$  gebildet, was bedeutet

$$r = \prod_{i=1}^n A_i \quad (23)$$

wie einfach mit Hilfe der elementaren Regeln der Matrixmultiplikation bestätigt werden kann. Jede Erzeugermatrix  $A_i$  hängt ab von der Bindungslänge und durch  $T_i$  sowohl vom Winkel  $\theta_i$  zwischen den Bindungen  $i$  und  $i+1$  als auch vom Winkel  $\varphi_i$  der Drehung um die Bindung  $i$  (vgl. Abb. 1).

Um den Mittelwert von  $r$  über alle Kettenkonformationen zu erhalten, ist es notwendig, die Summe aller Produkte der Art von Gl. (23) zu bilden, wobei jede Summe mit dem entsprechenden statistischen Gewicht für die beschriebene Kettenkonformation multipliziert wird (vgl. Gl. (17)). Damit wird

$$\langle r \rangle_0 = Z^{-1} \sum u_2 u_3 \dots u_{n-1} A_1 A_2 \dots A_n \quad (24)$$

wobei die Summe alle Konformationen umfaßt. Diese Summe kann durch Vielfachmultiplikation von Matrices gebildet werden, die folgendermaßen definiert sind:

$$\mathcal{A}_i = \begin{bmatrix} u^{11} A^1 & u^{1q} A^{q+} & u^{1q-} A^{q-} \\ u^{q+1} A^1 & u^{q+q+} A^{q+} & u^{q+q-} A^{q-} \\ u^{q-1} A^1 & u^{q-q+} A^{q+} & u^{q-q-} A^{q-} \end{bmatrix}_i, \quad 1 < i < n \quad (25)$$

$$\mathcal{A}_1 = [A_1 \ O \ O] \quad (26)$$

$$\mathcal{A}_n = \text{Spalte}(A_n, A_n, A_n) \quad (27)$$

Damit wird dann<sup>[3,11]</sup>

$$\langle r \rangle_0 = Z^{-1} \prod_{i=1}^n \mathcal{A}_i \quad (28)$$

Die Matrix  $\mathcal{A}_i$  besteht aus den Elementen von  $U_i$  (vgl. Gl. (15)), die mit der  $A$ -Matrix für den Rotationszustand der Bindung  $i$  verbunden sind, wie es der Spaltenindex vorschreibt. Es wird deutlich, daß man durch Multiplikation der  $\mathcal{A}_i$  nach Gl. (28) den statistischen Gewichtungsfaktor  $u_2 u_3 \dots u_{n-1}$  für jede Kettenkonformation genauso erhält wie durch Multiplikation der statistischen Gewichtsmatrices  $U_i$  in Gl. (18). Gleichzeitig ergibt Gl. (28) das Produkt der Matrices  $A$  (vgl. Gl. (23)), das den Vektor  $r$  für jede so gewichtete Konformation bildet. Die sich ergebenden Produkte der statistischen Gewichte und der Matrices  $A$  sind genau die für Gl. (24) erforderlichen Terme. Die Grenzfaktoren in Gl. (28) ergeben ihre Summe.

Mit besserer mathematischer Bündigkeit gilt<sup>[3,1, 3,2]</sup>

$$\mathcal{A}_i = (U_i \otimes E_3) \|A_i\|, \quad 1 < i < n \quad (29)$$

$$\mathcal{A}_1 = U_1 \otimes A_1 \quad (30)$$

$$\mathcal{A}_n = U_n \otimes A_n \quad (31)$$

wobei  $E_3$  die Einheitsmatrix der Ordnung drei ist,  $\otimes$  das direkte Produkt bezeichnet und  $\|A_i\|$  die diagonale Anordnung der Matrices  $A_i^1, A_i^{q+}$  und  $A_i^{q-}$  bedeutet.

Ein Charakteristikum der Kette, das größeres Interesse verdient, ist die Größe  $\langle r^2 \rangle_0$ , die schon früher in die Diskussion eingeführt wurde. Für eine gegebene Kettenkonformation ist  $r^2$  genau das skalare Produkt von  $r$  mit sich selbst, das heißt

$$r^2 = r \cdot r = \sum_{i=1}^n l_i^2 + 2 \sum_{i < j} l_i^T l_j \quad (32)$$

Wenn jeder Bindungsvektor  $l_i$  in seinem eigenen Bezugssystem  $i$  ausgedrückt wird, dann gilt

$$r^2 = \sum_{i=1}^n l_i^2 + 2 \sum_{i < j} l_i^T T_i T_{i+1} \dots T_{j-1} l_j \quad (33)$$

wobei  $l_i^T$  die transponierte oder Zeilenform des Vektors  $l_i$  ist. Diese Summen können durch Multiplikation der Erzeugermatrices berechnet werden<sup>[24, 33]</sup>

$$G_i = \begin{bmatrix} 1 & 2l_i^T T & l_i^2 \\ 0 & T & l_i \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad 1 < i < n \quad (34)$$

Dann bedeutet somit

$$r^2 = \prod_{i=1}^n G_i \quad (35)$$

wobei  $G_1$  die Form der ersten Zeile und  $G_n$  die der letzten Spalte von Gl. (34) besitzt. Die Berechnung von  $\langle r^2 \rangle_0$  läuft also genau so ab wie es oben für  $\langle r \rangle_0$  näher ausgeführt worden ist<sup>[3,2, 3,3]</sup>.

Die eben beschriebene Methode ist vielfältig anwendbar. So kann die Kette jedwede festgelegte Länge und Struktur haben. Wenn sie aus verschiedenartigen Gerüstbindungen und Wiederholungseinheiten besteht, müssen die in die Vielfachprodukte eingehenden Faktoren bloß modifiziert werden, um die Bindungscharakteristika zu berücksichtigen, die durch die aufeinanderfolgenden Faktoren repräsentiert werden. Das mathematische Verfahren ist exakt und frei von Näherungen außer derjenigen, die in der Übernahme des Rotationsisomeren-Modells begriffen ist. Bei vernünftiger Wahl der Rotationszustände bewegt sich aber der hier auftretende Fehler im allgemeinen im Rahmen der Genauigkeit der zugrundeliegenden Informationen über Bindungsrotationen, nichtbindende Wechselwirkungen usw.

Zu den anderen Moleküleigenschaften, die durch direkte Anwendung dieser Methoden berechnet werden können, gehören die höheren skalaren Momente  $\langle r^4 \rangle_0, \langle r^6 \rangle_0$  usw., die aus  $r$  gebildeten Momententensoren, der Trägheitsradius  $\langle s^2 \rangle_0 = (n+1)^{-2} \sum_{i,j} \langle r_{ij}^2 \rangle$ , die optische Polarisierbarkeit und ihre Invarianten, die die optische Anisotropie bestimmen, wie sie sich in der Streuung des depolarisierten Lichtes, der Spannungsdoppelbrechung und der elektrischen Doppelbrechung niederschlägt; ferner die Röntgenkleinwinkelstreuung und die chemische Verschiebung bei der kernmagnetischen Resonanz.

Zur Illustration sind in Abbildung 9 die charakteristischen Quotienten  $\langle r^2 \rangle_0 / n l^2$  gegen die Anzahl  $n$  der Bindungen für  $n$ -Alkane sowie für isotaktisches und syndiotaktisches Polymethylmethacrylat (PMMA) aufgetragen. Abbildung 7 ( $R = \text{COOCH}_3, R' = \text{CH}_3$ ) zeigt die Formel für isotaktisches PMMA, wobei alle Diaden in der *meso*-Form vorliegen, d. h.

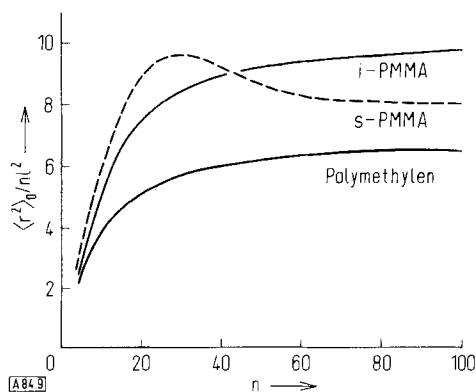


Abb. 9. Charakteristische Quotienten  $\langle r^2 \rangle_0 / n l^2$  aufgetragen gegen die Zahl  $n$  der Bindungen einer Polymethylenkette sowie eines isotaktischen (i-PMMA) und eines syndiotaktischen Polymethylmethacrylats (s-PMMA) (nach Abe, Jernigan und Flory [26] sowie Yoon [34]).

R steht durchgehend oberhalb (oder unterhalb) der Kettenachse. Im syndiotaktischen Stereoisomeren sind die Substituenten R und R' alternierend angeordnet, alle Diaden sind also racemisch.

Bei den Alkanen und bei isotaktischem PMMA wachsen die charakteristischen Quotienten monoton mit der Kettenlänge und nähern sich bei  $n \approx 100$  Bindungen dem asymptotischen Wert. Dieses Verhalten ist typisch. Bei syndiotaktischem PMMA geht nach Berechnungen von D. Y. Yoon<sup>[34]</sup> der charakteristische Quotient bei Zwischenwerten von  $n$  durch ein Maximum. Dieses Verhalten kann auf die Ungleichheit der Gerüstbindungswinkel im PMMA zurückgeführt werden. Hinzu kommt noch die Bevorzugung von tt-Konformationen in der syndiotaktischen Kette<sup>[35]</sup>. Das Maximum (vgl. Abb. 9) ist also bei diesem Polymer eine direkte Folge seiner Konstitution. Diese Besonderheit drückt sich auch in der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen und Neutronen an vorwiegend syndiotaktischem PMMA hohen Molekulargewichts aus<sup>[36]</sup>. Die Streuintensitäten sind bei Winkeln verstärkt, die groben Entfernungen entsprechen, die sich am Maximum in Abbildung 9 dem Wert  $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$  nähern. Diese Verstärkung, die früher als anomal angesehen wurde, ist aber tatsächlich eine direkte Folge der Struktur und der Konformation von syndiotaktischem PMMA.

Es wird also deutlich, daß sich Feinheiten des chemischen Aufbaus von Polymerketten in den Moleküleigenschaften ausdrücken. Eine Analyse dieser Eigenschaften mit Hilfe der heute häufig benutzten künstlichen Modelle kann daher ziemlich irreführend sein.

Die oben dargestellte Analyse der räumlichen Anordnung makromolekularer Ketten gilt in erster Linie für ein isoliertes Molekül, wie es beispielsweise in einer verdünnten Lösung vorliegt. Theoretisch sollten aber die erhaltenen Ergebnisse in gleicher Weise auch auf Moleküle in einem amorphen Polymer anwendbar sein, also bei völligem Fehlen eines Verdünnungsmittels. Diese Behauptung ergibt sich eindeutig aus der statistischen Thermodynamik von Mischungen von Polymerketten<sup>[5, 6, 37]</sup> einschließlich ihrer Mischungen mit niedermolekularen Verdünnungsmitteln. Dennoch hat diese Behauptung viel Skepsis hervorgerufen, und gegenteilige Meinungen sind weit verbreitet. Diese gegenteiligen Ansichten rühren in erster Linie von qualitativen Argumenten her, daß sich nämlich die Schwierigkeiten der Packung langer Ketten aus aufeinanderfolgenden Segmenten zu raumerfüllender Dichte nur durch Anordnung der Ketten als Bündelreihen oder durch Segrega-

tion individueller Moleküle in Form kompakter Kügelchen überwinden lassen. In beiden Fällen müßte sich die Kettenkonformation drastisch ändern.

Obwohl also die dichte Packung von Polymerketten eine hoffnungslos schwierige Aufgabe zu sein scheint, führt eine eingehende Untersuchung des Problems zu dem sicheren Schluß, daß ausreichend flexible Makromolekülketten diese Forderung erfüllen können, ohne dabei etwas von ihren spezifischen Eigenschaften einzubüßen. Kurz gesagt: die Aufgabe des Packens von Kettenmolekülen wird nicht durch eine partielle Ordnung der Ketten oder durch ihre Segregation<sup>[6, 37]</sup> erleichtert. Jeder Organisationszustand, der fast keine Unordnung zuläßt und die Bildung einer kristallinen Phase begünstigt, bietet im statistisch-thermodynamischen Sinn keinen Vorteil.

Abgesehen von den theoretischen Argumenten sind auch die experimentellen Beweise zwingend, daß die Ketten in amorphen Polymeren in Zufallskonformationen vorliegen und daß ferner diese Konformationen quantitativ denen des ungestörten Zustandes, wie er oben diskutiert worden ist, entsprechen<sup>[38]</sup>. Die Belege dafür kommen aus vielerlei Quellen: von Untersuchungen der Gummielastizität, der chemischen Cyclisierungsgleichgewichte, der Thermodynamik von Lösungen und in jüngerer Zeit von Neutronenstreuungsuntersuchungen an protonierten Polymeren in deuteriertem Milieu (oder umgekehrt)<sup>[39]</sup>. Die letzterwähnten Untersuchungen sagen noch mehr aus. Sie bestätigen die 25 Jahre alte Voraussage, daß die Störung durch das Ausschlußvolumen im Zustand der amorphen Masse keine Rolle spielen sollte. Demnach ist der Ausschlußvolumeneffekt eine Abweichung der verdünnten Lösung, die aber leider das bevorzugte Medium für die physikochemische Charakterisierung von Makromolekülen ist.

Da sie sich direkt und quantitativ auf den amorphen Zustand anwenden lassen, gewinnen die Erkenntnisse aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen über die räumliche Anordnung und die dadurch bedingten Eigenschaften von makromolekularen Zufallsketten zusätzliche Bedeutung. Mit gewissen Einschränkungen können diese Erkenntnisse auch auf die interkristallinen Bereiche von teilkristallinen Polymeren angewendet werden.

Gerade die speziellen Eigenschaften polymerer Stoffe im amorphen Zustand sind es, die sie für ihre vielen Aufgaben in biologischen Systemen und bei technologischen Anwendungen in einzigartiger Weise befähigen. Diese Eigenschaften hängen eng mit der Konformation der Moleküle zusammen.

Die Beweggründe für die Untersuchung der Konformation von Makromolekülen gehen demnach weit über die bloße Anziehungskraft als anregende intellektuelle Übung hinaus. Ein tiefgehendes Verständnis dieses Gebietes muß also unbedingt erworben werden, um den logischen Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und denjenigen Eigenschaften der Polymere zu begreifen, die sie für die lebenden Organismen und die Bedürfnisse des Menschen unentbehrlich machen.

Eingegangen am 11. Februar 1975 [A 84]  
Übersetzt von Dr. D. Nissen und Dr. V. Rossbach, Aachen

- [1] K. H. Meyer, G. von Susich u. E. Valkó, Kolloid-Z. 59, 208 (1932).
- [2] W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 (1934).
- [3] E. Guth u. H. Mark, Monatsh. Chem. 65, 93 (1934).
- [4] W. Kuhn, Kolloid-Z. 76, 258 (1936); 87, 3 (1939).
- [5] P. J. Flory, J. Chem. Phys. 17, 303 (1949).
- [6] P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1953.

- [7] P. J. Flory u. S. Fisk, J. Chem. Phys. 44, 2243 (1966).  
 [8] H. Fujita u. T. Norisuye, J. Chem. Phys. 52, 115 (1971).  
 [9] M. Fixman, J. Chem. Phys. 23, 1656 (1955).  
 [10] H. Yamakawa: Modern Theory of Polymer Solutions. Harper and Row, New York 1971.  
 [11] H. Yamakawa, Pure Appl. Chem. 31, 179 (1972).  
 [12] S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc. (London) 85, 613 (1965).  
 [13] T. G. Fox, jr. u. P. J. Flory, J. Phys. Colloid Chem. 53, 197 (1949); P. J. Flory u. T. G. Fox, jr., J. Polym. Sci. 5, 745 (1950); J. Am. Chem. Soc. 73, 1904 (1951).  
 [14] T. Altares, D. P. Wyman u. V. R. Allen, J. Polym. Sci. A2, 4533 (1964).  
 [15] S. N. Chinai u. R. J. Samuels, J. Polym. Sci. 19, 463 (1956).  
 [16] L. Mandelkern u. P. J. Flory, J. Chem. Phys. 20, 212 (1952); L. Mandelkern, W. R. Krigbaum u. P. J. Flory, ibid. 20, 1392 (1952).  
 [17] T. G. Fox, jr. u. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 73, 1909, 1915 (1951).  
 [18] W. R. Krigbaum, L. Mandelkern u. P. J. Flory, J. Polym. Sci. 9, 381 (1952); W. R. Krigbaum u. P. J. Flory, ibid. 11, 37 (1953).  
 [19] H. Eisenberg u. G. Felsenfeld, J. Mol. Biol. 30, 17 (1967); L. D. Inners u. G. Felsenfeld, ibid. 50, 373 (1970).  
 [20] M. V. Volkenstein: Configurational Statistics of Polymeric Chains. Übers. der russ. Ausgabe von 1959 von S. N. u. M. J. Timasheff. Interscience, New York 1963.  
 [21] T. M. Birshtein u. O. B. Ptitsyn: Conformations of Macromolecules. Übers. der russ. Ausgabe von 1964 von S. N. u. M. J. Timasheff. Interscience, New York 1966.  
 [22] K. S. Pitzer, Discuss. Faraday Soc. 10, 66 (1951).  
 [23] S. Mizushima: Structure of Molecules and Internal Rotation. Academic Press, New York 1954.  
 [24] P. J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience, New York 1969.  
 [25] Yu. Ya. Gotlib, Zh. Fiz. Tekhn. 29, 523 (1959); T. M. Birshtein u. O. B. Ptitsyn, ibid. 29, 1048 (1959); S. Lifson, J. Chem. Phys. 30, 964 (1959); K. Nagai, ibid. 31, 1169 (1959); C. A. J. Hoeve, ibid. 32, 888 (1960).  
 [26] A. Abe, R. L. Jernigan u. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 88, 631 (1966).  
 [27] R. A. Scott u. H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. 44, 3054 (1966).  
 [28] C. A. J. Hoeve, J. Chem. Phys. 35, 1266 (1961).  
 [29] H. A. Kramers u. G. H. Wannier, Phys. Rev. 60, 252 (1941).  
 [30] A. D. Williams u. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 91, 3111, 3118 (1969); P. J. Flory u. C. J. Pickles, J. C. S. Faraday Trans. II 69, 632 (1973); U. W. Suter, S. Pucci u. P. Pino, J. Am. Chem. Soc., im Druck.  
 [31] P. J. Flory, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 70, 1819 (1973).  
 [32] P. J. Flory, Macromolecules 7, 381 (1974).  
 [33] P. J. Flory u. Y. Abe, J. Chem. Phys. 54, 1351 (1971).  
 [34] D. Y. Yoon, unveröffentlichte Ergebnisse, Laboratorium für Makromolekulare Chemie, Stanford University (USA).  
 [35] P. R. Sundararajan u. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 96, 5025 (1974).  
 [36] R. G. Kirste u. O. Kratky, Z. Phys. Chem., N. F. 31, 363 (1962); R. G. Kirste, Makromol. Chem. 101, 91 (1967); R. G. Kirste, W. A. Kruse u. K. Ibel, Polymer 16, 120 (1975).  
 [37] P. J. Flory, Proc. Roy. Soc. A234, 60 (1956); J. Polym. Sci. 49, 105 (1961).  
 [38] P. J. Flory, Pure and Appl. Chem., Macromolecular Chem. 8, 1-15 (1972).  
 [39] R. G. Kirste, W. A. Kruse u. J. Schelten, Makromol. Chem. 162, 299 (1972); H. Benoit, D. Decker, J. S. Higgins, C. Picot, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink u. R. Ober, Nature Phys. Sci. 245, 13 (1973); D. G. H. Ballard, G. D. Wignall u. J. Schelten, Eur. Polym. J. 9, 965 (1973); ibid. 10, 861 (1974); E. W. Fischer, im Druck.

## Substitutionsreaktionen über Radikalanionen

Von Nathan Kornblum<sup>[\*]</sup>

In diesem Aufsatz wird ein neuartiger Substitutionsprozeß am gesättigten Kohlenstoffatom beschrieben. Diese Substitutionen, die als Kettenreaktionen über Radikalanionen und Radikale als Zwischenstufen ablaufen, bieten sich als bemerkenswerte präparative Methode an: Sie finden unter milden Bedingungen statt, ergeben reine Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten und sind, im Gegensatz zu  $S_N2$ -Reaktionen, recht unempfindlich gegenüber sterischer Hinderung. Solche über Radikalanionen verlaufende Prozesse eignen sich daher besonders gut zur Darstellung hochverzweigter Verbindungen. Viele anorganische und organische Anionen und sogar Amine gehen diese Substitutionsreaktionen ein. Benzyl- und Cumyl-Derivate sowie rein aliphatische und heterocyclische Verbindungen gehören zu den Systemen, die nach diesem Elektronen-Übertragungsmechanismus substituiert werden können. Es ist interessant, daß z. B. Nitro-, Azid-, Sulfon- und Aryloxy-Gruppen, die bei  $S_N2$ -Reaktionen nicht abgangsfähig sind, nach dem Radikalanion-Radikal-Mechanismus schon bei Raumtemperatur leicht vom gesättigten Kohlenstoffatom verdrängt werden.

### 1. Einführung

Wir behandeln hier Substitutionsreaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom, die über mehrere Stufen unter Beteiligung von Radikalanionen und Radikalen als Zwischenstufen ablaufen. Diese Reaktionen verdienen nicht nur theoretisches Interesse, sondern sind auch präparativ bedeutsam. Die Entdeckung dieses neuen Substitutionstyps läßt sich auf eine in den fünfziger Jahren begonnene Studie über die Faktoren, die den Alkylierungsweg von ambidenten Anionen steuern, zurückführen<sup>[1]</sup>.

In diesem Aufsatz beschreiben wir kurz, wie es zur Entdeckung kam, und diskutieren dann einige Reaktionen, bei denen

[\*] Prof. Dr. N. Kornblum  
 Department of Chemistry, Purdue University  
 West Lafayette, Indiana 47907 (USA)

es sichere Hinweise für das Auftreten von Radikalanionen und Radikalen gibt<sup>[2]</sup>.

### 2. Das *p*-Nitrobenzylsystem

Setzt man das Salz einer aliphatischen Nitroverbindung (1) mit einem Alkylhalogenid um, so kann die Alkylierung

