

Tabelle 1. Beispiele für die Molekulargewichtseinstellung über das Initiator/Monomer-Verhältnis.

Nr.	Initiator [mmol mL ⁻¹]	Monomer 5 [mmol mL ⁻¹]	Katalysator [mmol mL ⁻¹]	M _n (gef) [a] [g mol ⁻¹]	M _n (ber) [b] [g mol ⁻¹]	M _w [a] M _n	Ausb. [%]
1	H ₂ C=CH-C ₆ H ₄ -CHO 1.52	7.6	—	700	861	1.5	82
2	H ₂ C=CH-(CH ₂) ₆ -CHO 1.3	7.53	—	1200	1013	1.6	58
3	C ₆ H ₅ CHO 0.2	1.5	ZnCl ₂ 0.078	1100	1200	1.5	90
4	C ₆ H ₅ CHO 0.1	1.5	ZnI ₂ 0.052	2400	2293	1.1	80
5	OHC-C ₆ H ₄ -CHO 0.082	3.0	ZnCl ₂ 0.1	5000	5468	— [c]	75
6	OHC-C ₆ H ₄ -CHO 0.04	6.28	ZnCl ₂ 0.068	12000	23025	2.2	67
7	OHC-C ₆ H ₄ -CHO 0.0125	6.33	ZnBr ₂ 0.058	130000	73967	— [c]	40

[a] Gelchromatographisch bestimmt, gegen Polystyrol-Standard [10]. [b] Berechnet aus Monomer/Initiator-Verhältnis. Sämtliche Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Lösungsmittel: THF, in Nr. 4 Diethylether. [c] Nicht berechnet.

Tabelle 1 zeigt, daß die Molekulargewichte über das Initiator/Monomer-Verhältnis eingestellt werden können; es handelt sich also um eine übertragungsfreie Polymerisation. Aus den in der Tabelle 1 verzeichneten Uneinheitlichkeiten für die Polymere kann weiterhin auch auf eine weitgehend abbruchfreie Polymerisation geschlossen werden. Es wurden Polymere mit Molekulargewichten zwischen 700 und 130000 hergestellt. Als Starter können Monoaldehyde benutzt werden, die zu monofunktionellen Makromeren führen, oder Dialdehyde, die difunktionelle Telechele ergeben. Beide können als Bausteine für den Aufbau komplexer Polymere benutzt werden. Dies gilt insbesondere auch für ungesättigte Oligomere (Tabelle 1, Nr. 1 und 2).

Die Boronsäuren können von den Oligomeren und Polymeren hydrolytisch abgespalten werden, wenn man die Phenylboronsäure aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Phenylboronsäure kann im Kreis geführt werden, so daß die Produkte 7 im Prinzip aus Ethylenglykol aufgebaut werden. Diese sind oligomere oder polymere Monosaccharide und können direkt als Makromere oder Telechele verwendet werden. Interessant ist, daß diese Produkte bei höheren Molekulargewichten so gut wie nicht mehr wasserlöslich sind, wie dies an den aus Vinylencarbonat durch Polymerisation und anschließende Abspaltung von Kohlensäure hergestellten Produkten bereits festgestellt worden war^[9].

Eingegangen am 21. März 1988 [Z 2671]

- [1] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5706.
- [2] a) M. Fontanille, A. Guyot (Hrsg.): *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization*, D. Reidel, Dordrecht, Holland 1987, Sektion I mit sechs Beiträgen, S. 1–76; b) M. T. Reetz, R. Ostarek, K.-E. Piejko, D. Arlt, B. Bömer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1108; siehe auch: M. T. Reetz, *ibid.* 100 (1988) 1026 bzw. 27 (1988) 994.
- [3] D. Y. Sogah, O. W. Webster, *Macromolecules* 19 (1986) 1775.
- [4] G. Wulff, A. Hansen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 560.
- [5] G. Wulff, A. Hansen, *Carbohydr. Res.* 164 (1987) 123.
- [6] *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Entsprechend Tabelle 1 werden 5 und der Initiatoraldehyd im angegebenen Lösungsmittel (unter Umständen in Gegenwart von ZnX₂) unter Inertgas bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 3–24 h wird die Reaktionsmischung zur Fällung des Polymers in Hexan getropft. Durch Umfällen aus THF in Petrolether (60–80) wird gereinigt. Die Abspaltung der Phenylboronsäure erfolgte durch mehrtägiges Rühren des Polymers in einem Zweiphasensystem Ether/Wasser.
- [7] a) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkowich, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2656; b) M. Szwarc: *Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization (Adv. Polym. Sci. 49 (1983))*.
- [8] W. Fenzl, W. V. Dahlhoff, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1176.

[9] a) C. C. Unruh, D. A. Smith, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 625; b) N. D. Field, J. R. Schaefgen, *J. Polym. Sci.* 58 (1962) 533.

[10] P. E. Slade, Jr.: *Techniques and Methods of Polymer Evaluation, Polymer Molecular Weights (Part II)*, Marcel Dekker, New York 1975, S. 298ff.

Selektives INADEQUATE, ein Abschied von 2D-NMR?*

Von Stefan Berger*

Die INADEQUATE-Pulssequenz^[1] ist vor allem in der zweidimensionalen (2D) Variante^[2] eine der wichtigsten ¹³C-NMR-Meßmethoden für die Strukturaufklärung organischer Substanzen^[3]. Wenn alle anderen modernen NMR-Methoden nicht mehr weiter helfen, kann mit 2D-INADEQUATE häufig noch eine eindeutige Entscheidung getroffen werden. Voraussetzung ist eine ausreichende Konzentration ¹³C-disubstituierter Moleküle, da typischerweise 128 ¹³C-NMR-Spektren für eine vollständige Datenmatrix aufgenommen werden müssen. Die digitale Auflösung in ω₂ ist für 2D-Verfahren eingeschränkt und macht die Auswertung von C,C-Kopplungskonstanten aus 2D-INADEQUATE-NMR-Spektren über mehr als eine Bindung^[4,5] problematisch.

Es hat in den letzten Jahren nicht an Versuchen gefehlt, INADEQUATE empfindlicher zu machen^[6–8], keine der angebotenen Lösungen ist jedoch als generell zu bezeichnen. Kessler et al.^[9] und Freeman et al.^[10] haben vor kurzem gezeigt, wie 2D-Verfahren durch frequenzselektive Anregung auf die Aufnahme von wenigen 1D-NMR-Spektren zurückführbar sind. Über einige begrenzt anwendbare Versuche in Bezug auf 2D-INADEQUATE wurde ebenfalls berichtet^[11–13]. In Fortführung unserer INADEQUATE-Studien^[4,5,14,15] zeigen wir hier eine generell anwendbare frequenzselektive Version von INADEQUATE, die die 2D-Aufnahme erübrigt.

In Abbildung 1 ist die benutzte Pulssequenz „SELINQUATE“ gezeigt, bei der der vierte Puls der Standard-INADEQUATE-Sequenz durch einen frequenzselektiven Puls ersetzt wird. Es handelt sich daher nicht um eine frequenzselektive Anregung, sondern um einen frequenzselektiven Transfer von Kohärenz. Es wird nur Doppelquan-

[*] Priv.-Doz. Dr. S. Berger
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

tenkohärenz jener Kohlenstoffkerne in beobachtbare Magnetisierung transferiert, für die die Frequenz des frequenzselektiven Pulses eingestellt ist. Wir haben gefunden,

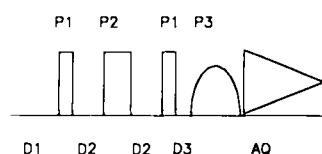


Abb. 1. Pulssequenz für SELINQUATE. D1 Relaxationsdelay, D2 Fokussierungsdelay $1/4 J_{C-C}$, D3 Transferdelay, P1, P2 unselektive Pulse 90° und 180° , P3 frequenzselektiver Puls 90° , AQ Acquisitionszeit. Genaue Aufnahmebedingungen siehe [16].

daß dazu die Bandbreite des frequenzselektiven Pulses der C,C-Kopplungskonstante entsprechen muß. Alle Pulsphasen bleiben gleich wie für das Originalexperiment beschrieben^[3], wobei allerdings die Phase des frequenzselektiven Pulses in Relation zu den Phasen der nicht-selektiven Pulse sowie der Empfängerphase korrekt justiert sein muß. Alle bekannten Varianten des 1D-INADEQUATE-Experiments lassen sich auf die Pulssequenz in Abbildung 1 ebenfalls anwenden.

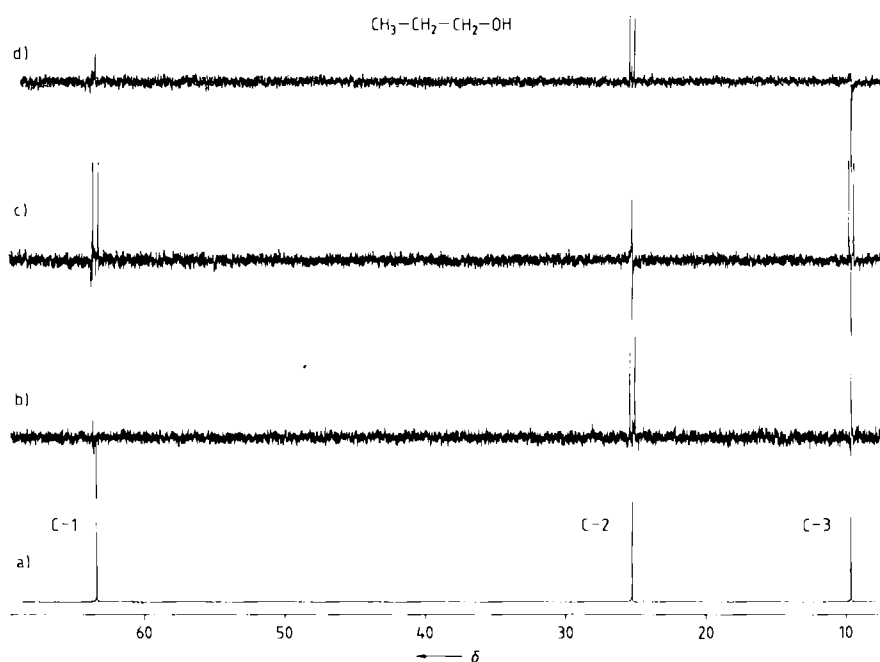


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektren von *n*-Propanol. a) Standard- ^{13}C -NMR-Spektrum; b)-d) Aufnahme nach Pulssequenz in Abb. 1; b) P3 justiert auf Signal von C-3; c) P3 justiert auf Signal von C-2; d) P3 justiert auf Signal von C-1.

In Abbildung 2 ist das Ergebnis der Pulssequenz von Abbildung 1 der Einfachheit halber am Beispiel von *n*-Propanol gezeigt^[16]. In Spur a) ist das normale ^{13}C -NMR-Spektrum wiedergegeben. In den Spuren b)-d) wurde der frequenzselektive Puls jeweils auf C-3, C-2 und C-1 eingestellt, entsprechend sieht man in b) nur das Dublett von C-2, das mit C-3 koppelt (36.1 Hz), in c) die Dubletts von C-2 und C-3, die mit C-2 koppeln (36.1 und 34.2 Hz) und in d) das Dublett von C-2, das mit C-1 koppelt (34.2 Hz).

Um die Verknüpfung aller C-Atome in einem Molekül zu ermitteln, müssen also soviel ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden wie es unterscheidbare C-Atome gibt; dies kann zudem mit hoher digitaler Auflösung geschehen,

so daß alle Kopplungskonstanten korrekt entnommen werden können. Die Strukturaufklärung organischer Verbindungen ist damit wesentlich vereinfacht^[17], zumal in der Praxis selten alle C,C-Verknüpfungen benötigt werden, sondern nur für einige wenige C-Atome bewiesen werden müssen.

Eingegangen am 5. April,
veränderte Fassung am 30. Mai 1988 [Z 2688]

- [1] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempsell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4849.
- [2] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* 43 (1981) 478; T. H. Mareci, R. Freeman, *ibid.* 48 (1982) 158.
- [3] Übersicht: J. Buddrus, H. Bauer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 625.
- [4] S. Berger, *Org. Magn. Reson.* 22 (1984) 47.
- [5] S. Berger, K. P. Zeller, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3725.
- [6] O. W. Sørensen, R. Freeman, T. A. Frenkiel, T. H. Mareci, R. Schuck, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 180.
- [7] S. W. Sparks, P. D. Ellis, *J. Magn. Reson.* 62 (1985) 1.
- [8] P. J. Keller, K. E. Vogele, *J. Magn. Reson.* 68 (1986) 389.
- [9] H. Kessler, H. Oschkinat, C. Griesinger, W. Bermel, *J. Magn. Reson.* 70 (1986) 106.
- [10] S. Davies, J. Friedrich, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 75 (1987) 540.
- [11] J. Brondeau, C. Millot, D. Canet, *J. Magn. Reson.* 57 (1984) 319.
- [12] D. Canet, J. Brondeau, J. C. Boubel, A. Retournard, *Magn. Reson. Chem.* 25 (1987) 798.

- [13] P. J. Hore, E. R. P. Zuiderweg, K. Nicolay, K. Dijkstra, R. Kaptein, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4286; P. J. Hore, R. M. Scheek, A. Volbeda, R. Kaptein, *J. Magn. Reson.* 50 (1982) 328.
- [14] S. Berger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1252.
- [15] S. Berger, *J. Magn. Reson.* 66 (1986) 555.
- [16] Experimentelles: 5mm-NMR-Röhrchen mit 20proz. Lösung von *n*-Propanol in CDCl_3 , 303 K. Bruker-AM-400-NMR-Spektrometer mit Aspect-3000-Prozeßrechner und selektiver Bestrahlungseinheit SEU. 90° -Puls P1 6.3 μs , selektiver 90° -Puls P3 20 ms, Gauß-Form. Spuren b, c und d jeweils 512 Pulsfolgen, spektrale Breite 12000 Hz, 64 K Datenpunkte, D2 = 7.5 ms, D3 = 3 μs , Acquisitionszeit AQ + Relaxationsdelay D1 = 5 s.
- [17] Das in dieser Arbeit vorgestellte Prinzip haben wir inzwischen auf die inverse Detektion von C,H-Korrelationen übertragen: S. Berger, *J. Magn. Reson.*, im Druck.