

Stereochemische Probleme bei Makromolekülen

Von Rolf C. Schulz^[*]

Die räumliche Gestalt eines Makromoleküls hängt außer von äußerer Bedingungen im wesentlichen von der Struktur und der Verknüpfung der Grundbausteine ab. Die im folgenden diskutierten stereochemischen Fragen beziehen sich daher vorwiegend auf die Primärstruktur.

Der von Natta eingeführte Begriff der Taktizität wird meist nur auf sterisch geordnete Polyvinylverbindungen angewandt; es läßt sich zeigen, daß dieser Begriff auch auf Polykondensate (allgemein Heterokettenpolymere) übertragen werden kann. Voraussetzung für das Auftreten von Taktizität ist, daß jeder Grundbaustein mindestens ein „Stereoisomeriezentrums“ enthält. Als Stereoisomeriezentren in Polyvinylverbindungen gelten C-Atome der Hauptkette mit zwei verschiedenen Substituenten oder C=C-Doppelbindungen. Darauf hinaus sollten alle chiralen Gruppierungen, die in die Hauptkette von Makromolekülen eingebaut sein können, Anlaß zu taktischen Anordnungen geben. Heterokettenpolymere bieten hierfür mannigfache Möglichkeiten.

Einfache Beispiele sind Polyäther, Polyamide und Polyester mit asymmetrischen C-Atomen in der Hauptkette (z. B. Polypropylenoxid, Poly- α -aminoäuren, Polyester der Milchsäure, der β -Hydroxypropionsäuren, der Weinsäuren usw.). Im Gegensatz zu den isotaktischen Polyvinylverbindungen sind die isotaktischen Heterokettenpolymeren optisch aktiv. Es werden Polyamide und Polyurethane beschrieben, die anstelle von asymmetrischen C-Atomen atropisomere Biphenyl- oder Binaphthyl-Gruppen enthalten und daher in isotaktischer Form auftreten können. Manche können durch thermische Isomerisierung ataktisch werden. Ferner wurden mehrere all-trans-Polyazoverbindungen hergestellt; sie sind ein weiterer Typ von sterisch geordneten und daher taktischen Polymeren. Durch Belichtung können sie teilweise in die cis-Isomeren umgelagert werden. Einige Beispiele für Polyester aus cis- und trans-Cyclopropanedicarbonsäuren sowie Spiroverbindungen werden ebenfalls beschrieben.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 17. Mai 1971 in Freiburg]
[VB 301]

[*] Prof. Dr. R. C. Schulz,
Institut für Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl II,
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

Der basisch katalysierte „Halogen-Tanz“

Von Joseph F. Bennett^[*]

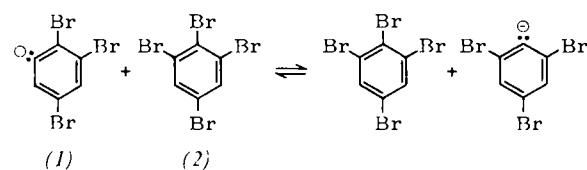
Bei der Behandlung mit Kaliumanilid in flüssigem Ammoniak lagert sich 1,2,4-Tribrombenzol in sein 1,3,5-Isomer um. Ersetzt man im Ausgangsmaterial alle Wasserstoffatome durch Deuterium, so ist weder das Produkt noch zurückgewonnenes 1,2,4-Tribrombenzol deuteriert. Markiert man Stellung 1 im Ausgangsmaterial mit radioaktivem Brom, so ist die Markierung im Produkt gleichmäßig über die Stellungen 1, 2 und 4 verteilt.

[*] Prof. J. F. Bennett
University of California
Santa Cruz, California 95060 (USA)

Die Behandlung von 1,3-Dibrom-4-jodbenzol mit Kaliumanilid in flüssigem Ammoniak liefert das 1,3,5-Isomer sowie 1,2,4-Tribrombenzol und 1-Brom-3,5-dijodbenzol.

Die Isomerisierung des 1,2,4-Tribrombenzols läßt sich auch mit Kalium-tert.-butoxid in Dimethylformamid katalysieren, aber weder dieses Agens noch Kaliumanilid in flüssigem Ammoniak wandeln 1,3,5-Tribrombenzol in sein 1,2,4-Isomer um. Diese Reaktion gelingt indessen, wenn man 1,2,3,5-Tetrabrombenzol als Cokatalysator zusetzt. Stets erhält man ein Gleichgewichtsgemisch aus 1,2,4- und 1,3,5-Tribrombenzol, einerlei von welcher der beiden Verbindungen man ausgeht. Bei der Umlagerung des 1,2,4-Tribrombenzols muß das 1,2,3,5-Tetrabrombenzol nur deswegen nicht als Cokatalysator zugesetzt werden, weil es sich durch Disproportionierung im Reaktionsgemisch bildet.

Der Bedarf für das Tetrabrombenzol als Cokatalysator schließt alle Reaktionsmechanismen aus, in denen diese Verbindung keine entscheidende Rolle spielt. Das gilt besonders für einen Dehydrobenzol-Mechanismus und für die Möglichkeit, daß sich die Isomerisierung unter 1,2-



Wanderung in o-Halogenphenyl-Anionen abspielt. Allen experimentellen Befunden wird dagegen ein Mechanismus gerecht, bei dem sich durch reversible Säure-Base-Reaktionen o-Halogenphenyl-Anionen (1) bilden, die dann ihrerseits mit dem Tetrahalogenbenzol (2) unter Übertragung eines Halogen-Kations reagieren^[1].

[GDCh-Ortsverband Münster, am 26. April 1971] [VB 303]

[1] J. F. Bennett et al., J. Amer. Chem. Soc. 93, 1183, 1190, 1198, 1201 (1971).

Solvatisierte Elektronen in flüssigen und festen Lösungen

Im folgenden Bericht wird ein Überblick über die Diskussionsstagung der Deutschen Bunsengesellschaft gegeben, die vom 29. bis 31. März 1971 in Herrenalb stattfand.

Das vor Jahren als singuläre Kuriosität der Metall-Ammoniak-Lösungen betrachtete, später von im Umgang mit kurzlebigen chemischen Spezies erprobten Strahlenchemikern auch in anderen Systemen nachgewiesene „solvatisierte“ oder „stabilisierte“ Elektronen hat einen festen Platz im Katalog der „interessanten Stoffe“ gefunden. Mit rund 30 Einführungs- und Kurzvorträgen vermittelte die von U. Schindewolf und D. Schulte-Frohlinde vorbereitete Diskussionsstagung (86 Teilnehmer aus 13 Ländern) einen eindrucksvollen Überblick über Stand und Richtung der Arbeiten, die gleichermaßen von chemischen wie physikalischen Fragestellungen geprägt sind.

Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich noch immer mit den scheinbar so leicht zugänglichen, in ihren Erscheinungsformen jedoch so schwer greifbaren Elektronen in Alkali-

metall-Ammoniak-Lösungen, wobei das Hauptinteresse letztlich immer wieder dem Übergang von nichtmetallischem zu metallischem Verhalten in flüssiger Phase gilt. Das Versagen der absorptionsoptischen und magnetischen Verfahren im Übergangsbereich, in dem die Konzentration relativ hoch ist, läßt nach anderen Untersuchungswegen suchen: Thermoelektrische Messungen (*P. Damay, P. Chieux*); das dielektrische Verhalten (*K. G. Breitschwerdt, H. Radscheit*); Reflexionsspektroskopie unter Druck (*R. Vogelsgesang, U. Schindewolf*); Ultraschallmessungen und Einfluß statischer Drücke, die die gegenüber dem Lösungsmittel erhöhte Kompressibilität der „weichen“ Elektronensolvate in Ammoniak aufzeigen (*M. H. Parker, D. E. Bowen; K. W. Böddeker, R. Vogelsgesang*).

Eine Ausweitung der Untersuchungen ist nach mehreren Richtungen erkennbar: Trotz experimenteller Schwierigkeiten werden in Zukunft wohl auch Cäsiumlösungen (*R. R. Dewald*) sowie in verstärktem Maße Lithiumlösungen einbezogen werden, um den in vielen Arbeiten anklingenden Einfluß der Kationen auf das Verhalten der gelösten Elektronen besser verstehen zu lernen. Ferner wird nach neuen Lösungsmittelsystemen gesucht; in einigen Fällen gelingt es, die Alkalimetalle durch Zugabe gewisser cyclischer Polyäther aufzulösen (*J. L. Dye, M. T. Lok, G. M. deBacker*).

Im Grunde liegt in der Verwendung von Alkalimetallen eine Beschränkung. Andere Verfahren zur Erzeugung solvatisierter Elektronen gewinnen zunehmend an Bedeutung: Elektronen-Feldemission in aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (*W. F. Schmidt, W. Schnabel*); γ -Bestrahlung im Ammonosystem (*J. Belloni*); UV-Blitzlichtphotolyse in verdünnten wäßrigen Alkalien (*G. Kenney-Wallace, D. C. Walker*); Pulsradiolyse an verschiedensten Lösungsmittelsystemen (*L. Dorfman; N. Getoff, II. Lehmkuhl, F. Schwörer; U. Schindewolf*) sowie an überkritischem Ammoniak, in dem Elektronen sich bis herab zu einer Lösungsmitteldichte von 0.1 g/ml bei 150°C als „solvatisiert“ zu erkennen geben (*R. Olinger, U. Schindewolf*). Ob bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen Elektronen zwischenzeitlich den „hydratisierten“ Zustand erreichen, ist noch immer offen; viele werden es nicht sein (*D. C. Walker; D. Postl, U. Schindewolf*).

Da die Elektronenkonzentration in allen nicht-ammoniakalischen Lösungsmitteln gering (zumeist $< 10^{-4}$ mol/l) und ihre Lebensdauer klein ist, spielen bei der Untersuchung dieser Lösungen die Absorptionsspektren nach wie vor die größte Rolle (*F. S. Dainton; L. Dorfman*). Durch Laser-Anregung wird versucht, die absorbierenden Elektronen zu „manipulieren“ (*G. Kenney-Wallace, D. C. Walker*) oder deren Folgereaktionen zu beeinflussen (*G. C. Barker*). – Der bei der Verdichtung von überkritischen Metalldämpfen beobachtete Nichtmetall/Metall-Übergang kann inzwischen ebenfalls optisch verfolgt werden (*F. Hensel*).

Naturgemäß nimmt die strahlenchemische Erzeugung und Untersuchung von Elektronen in gefrorenen, zumal wäßrigen Lösungen breiten Raum ein, wurden doch in derartigen Systemen – nach mancherlei vorausgehenden Vermutun-

gen – erstmals „hydratisierte“ Elektronen nachgewiesen (*K. Eiben, D. Schulte-Frohlinde; J. Jortner*). Die Untersuchungen befassen sich mit der Natur der vorgegebenen oder strahleninduzierten „trapping sites“ (*J. J. Weiss*), mit Lumineszenzphänomenen (*M. Magat; J. Moan*) und mit der chemischen Reaktivität gegenüber Elektronenfängern, die u. a. Auskunft über die beweglichen „trockenen“ Elektronen vor deren Solvatation (d. h. vor deren optischer Nachweisbarkeit) gibt (*K. Eiben, H. Wieczorek; H. B. Steen*). Die auf Anionen leerstellen von Ionenkristallen eingefangenen Elektronen (F-Zentren) finden eine vergleichsweise wohlgeordnete Umgebung vor, die sich in der Hyperfeinstruktur von ENDOR-Spektren über mehrere Kristallschichten hinweg verfolgen läßt (*H. Seidel*).

Wie stark das solvatisierte Elektron Eingang in die chemische Arbeitswelt gefunden hat, geht auch daraus hervor, daß bereits von „Anwendungen“ gesprochen wird, etwa bei der Aufklärung komplizierter Reduktionsreaktionen (*A. Henglein*). Weitere Arbeiten betreffen pulsradiolytische oder strahlenchemische Umsetzungen mit halogenierten Kohlenwasserstoffen (*R. Köster, K.-D. Asmus*), mit Carbonsäuren (*O. Mićić, V. Marković*) und mit Übergangsmetall-Komplexen (*I. G. Murgelescu, J. Paun*) in wäßriger Lösung sowie mit Organoaluminium-Verbindungen in Äther (*N. Getoff, H. Lehmkuhl, F. Schwörer*). In Metall-Ammoniak- und Metall-Amin-Lösungen werden die Reaktionen mit Wasser und Alkoholen kinetisch untersucht (*R. R. Dewald*).

Bereitet den Praktikern möglicherweise der Nichtmetall/Metall-Übergang Verständnisschwierigkeiten, so begegnet die Theorie dem handlichen „Lochmodell“ für solvatisierte Elektronen mit Mißtrauen. In flüssiger Lösung scheint das Elektron nur in Ammoniak eng auf die durch die meßbare Volumenaufweitung nahegelegten Hohlräume lokalisiert zu sein, während sich z. B. in Wasser die Ladungsverteilung über weite Bereiche erstreckt (*G. Howat, B. C. Webster*). Die außerordentliche Stabilität des in Ammoniak gelösten Elektrons wird mit dessen abnorm hoher Entropie deutet, die neben der Aktivierungsenergie als wesentlicher Faktor in die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen, also auch der Zersetzung, eingeht (*G. Lepoutre, A. Demortier*); der Zusammenhang zwischen Aktivierungsentropie und Aktivierungsvolumen führt hier auf die Hohlraumvorstellung zurück (*R. Olinger, U. Schindewolf*). Die umfassenden Arbeiten über die Existenzbedingungen von Überschußelektronen in polaren und unpolaren Flüssigkeiten (*J. Jortner*) sowie die weiter ausgebauten Polarontheorie (*V. Shubin*) und die Theorie der Ladungsübertragungsprozesse in polaren Medien (*R. Dogonadze*) werden die Anschauungen verfeinern und zweifellos zu neuen Experimenten Anregung geben.

Das sehr fruchtbare, weil tatsächlich von gegenseitiger Anregung der versammelten Strahlen- und Physikochemiker sowie Metall- und Festkörperphysiker getragene Verhältnis zwischen Theorie und Praxis auf dieser Diskussionstagung verdient besondere Erwähnung.

K. W. Böddeker [VB 302]