

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΝΤΕΠΙΣΤΕΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΜΗ ΜΕΛΟΥΣ

ΧΗΜΕΙΑ.— **Über die Bildung von Polymeren Catenaverbindungen durch ausgewählte Grenzflächenreaktionen ***, von Georg Karagounis und Ioanna Pandi-Agathokli **.

Wir haben vor mehreren Jahren im Chemischen Kolloquium der Universität Freiburg i. Br. den Vorschlag gemacht polymere Catenaver-

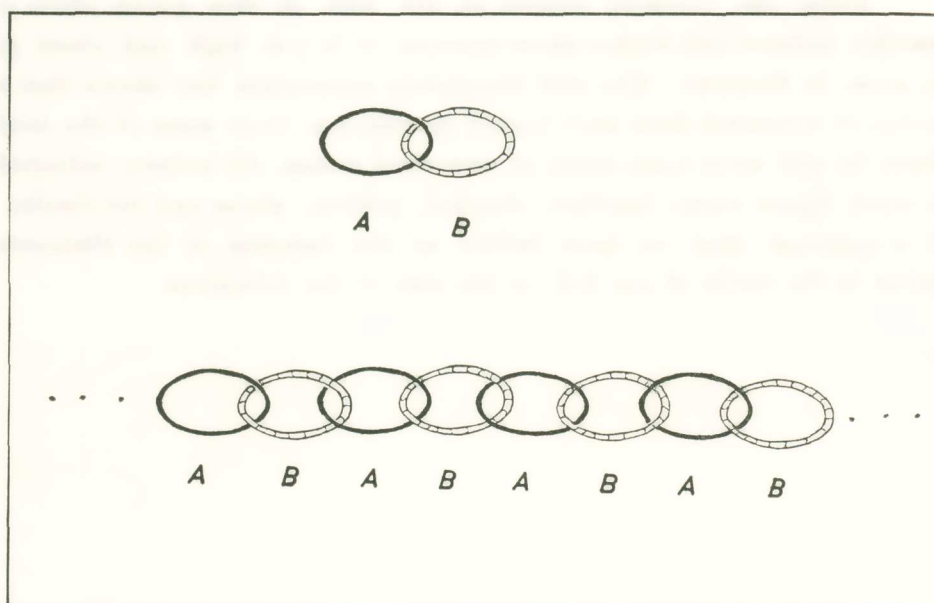


Abb. 1. Catena.

verbindungen, d.h. solche Verbindungen, bei welchen eine grosse Anzahl zweier Ringsysteme A und B zu einer langen Kette eingefädelt sind (Abb. 1) durch *Ausnutzung der orientierenden Wirkung von Grenzflächen* zu

* Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ — ΙΩΑΝΝΑΣ ΠΑΝΔΗ-ΑΓΑΘΟΚΛΗ, *Περὶ μιᾶς μεθόδου ὁριακῶν ἀντιδράσεων πρὸς σύνθεσιν πολυμερῶν καδενοειδῶν ἐνώσεων.*

** Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der National Hellenic Research Foundation. Athen - Griechenland. (Mitgeteilt an der Akademiesitzung vom 14. Mai 1970.)

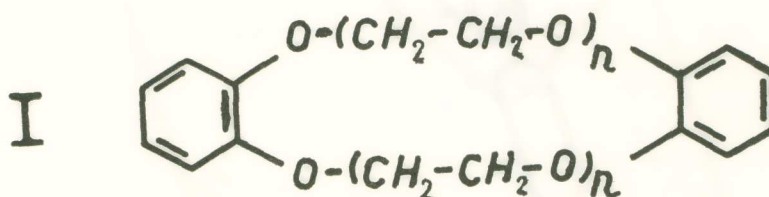
synthetisieren. Der Arbeitsgang, welcher auf einer Einfädung langgestreckter Moleküle durch grosse ringförmige Moleküle beruht, ist aus folgenden vier Stufen aufgebaut:

1. Auf einer weiten Wasseroberfläche wird eine langkettige, endständige Dikarbonsäure oder ein Diol bzw. ein Diamin in monomolekularer Schicht ausgebreitet. Solche Monoschichten von Verbindungen mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil bestehen aus einer Anordnung derart orientierter Moleküle, dass die hydrophilen Carboxylgruppen ins Innere der Wassermenge eintauchen, während die hydrophoben Alkylreste in die Gasphase hinausragen (Abb. 2 a).

2. Auf derselben Wasseroberfläche wird eine kapillaraktive Ringverbindung B, bestehend aus mindestens 18 Gliedern, ebenfalls ausgebreitet, so dass beide Oberflächenfilme sich vermischen. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, dass im Zustande hoher Kompression der beiden Oberflächenfilme die langkettigen Moleküle durch die grossen Ringe hindurchgehen. Diese Einfädung ist eine rein statistische, so dass keine konstanten stöchiometrischen Verhältnisse zwischen den Komponenten A und B zu erwarten sind (Abb. 2 b).

3. Durch eine Ringschlussreaktion an beiden Carboxylgruppen wird diese Einfädung festgelegt. Als Ringschlussreaktion kann entweder eine Salzbildung mit einem langkettigen Diamin oder eine Esterbildung mit einem Säuredichlorid oder eine Amidoanhydridbildung mit Hilfe eines Diisocyanates angewandt werden (Abb. 2 c).

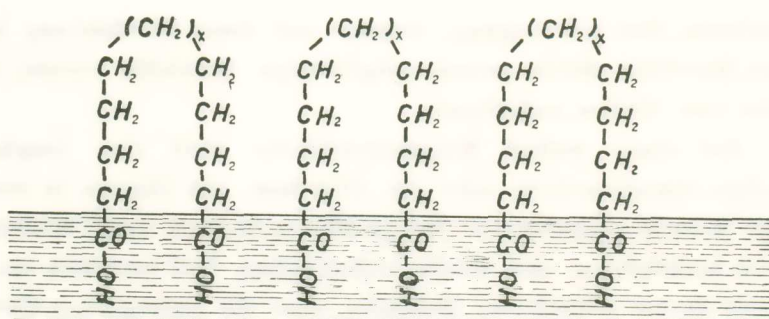
4. Die entstehenden polymeren Verbindungen werden durch Zusammenfügen der gebildeten Oberflächenfilme gesammelt. Es sind mindestens 30 bis 40 solcher Versuche notwendig, um Mengen zu erhalten, die papierchromatographisch sowie mit IR bzw. NMR untersucht werden können.



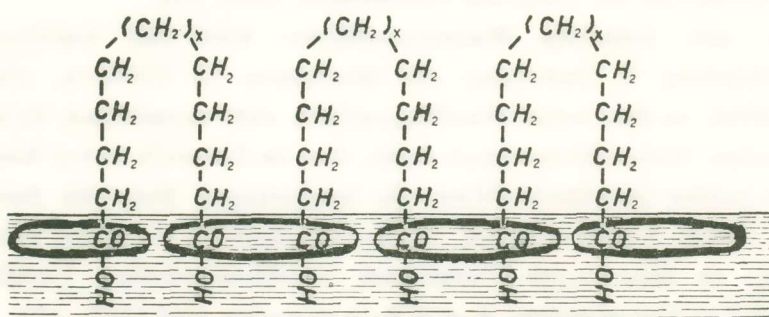
Dibenzopolyäthoxycyclane

$n = 2$ Crown - 18

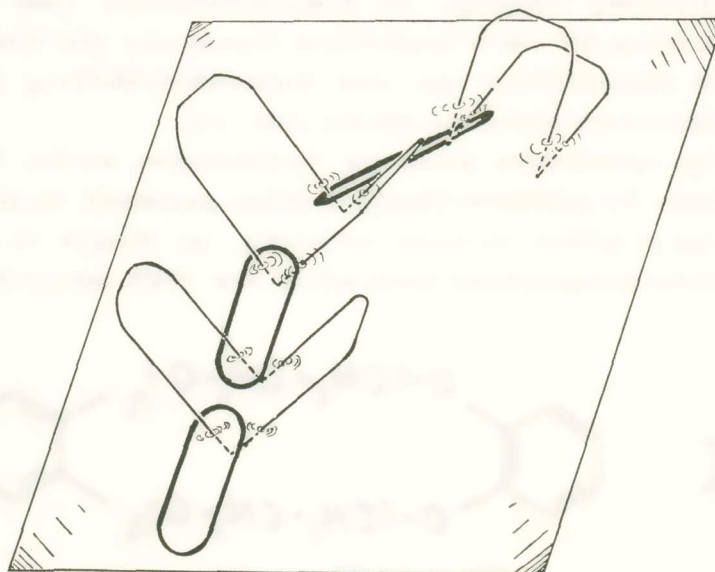
$n = 9$ Crown - 60



a



b



c

Abb. 2. Schematische Darstellung der Arbeitsstufen zur Synthese von Polymeren Catenaverbindungen an Grenzflächen.

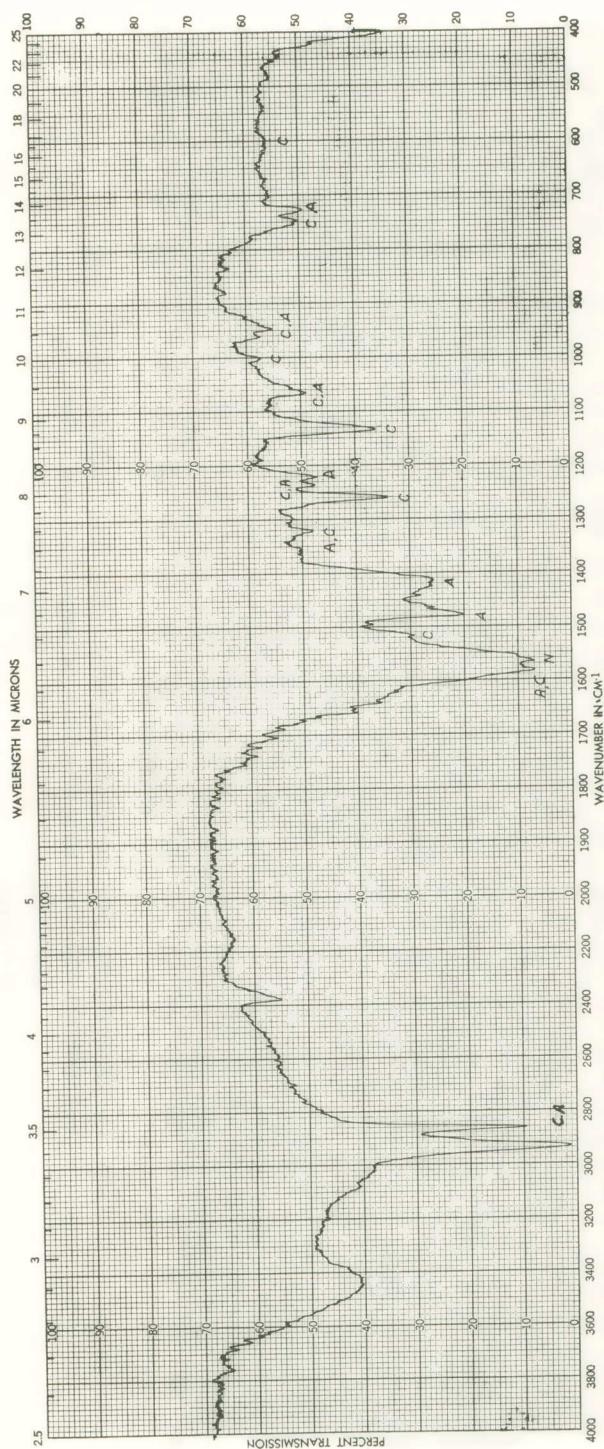


Abb. 3. IR Spektrum des Reaktionsproduktes aus 1,16 - Hexadecandicarbonsäure und 1,12 - Diaminododecan in Gegenwart von Crown - 18.

Bandenzugehörigkeit : A = Ammoniumsalz

C = Crown - 18.

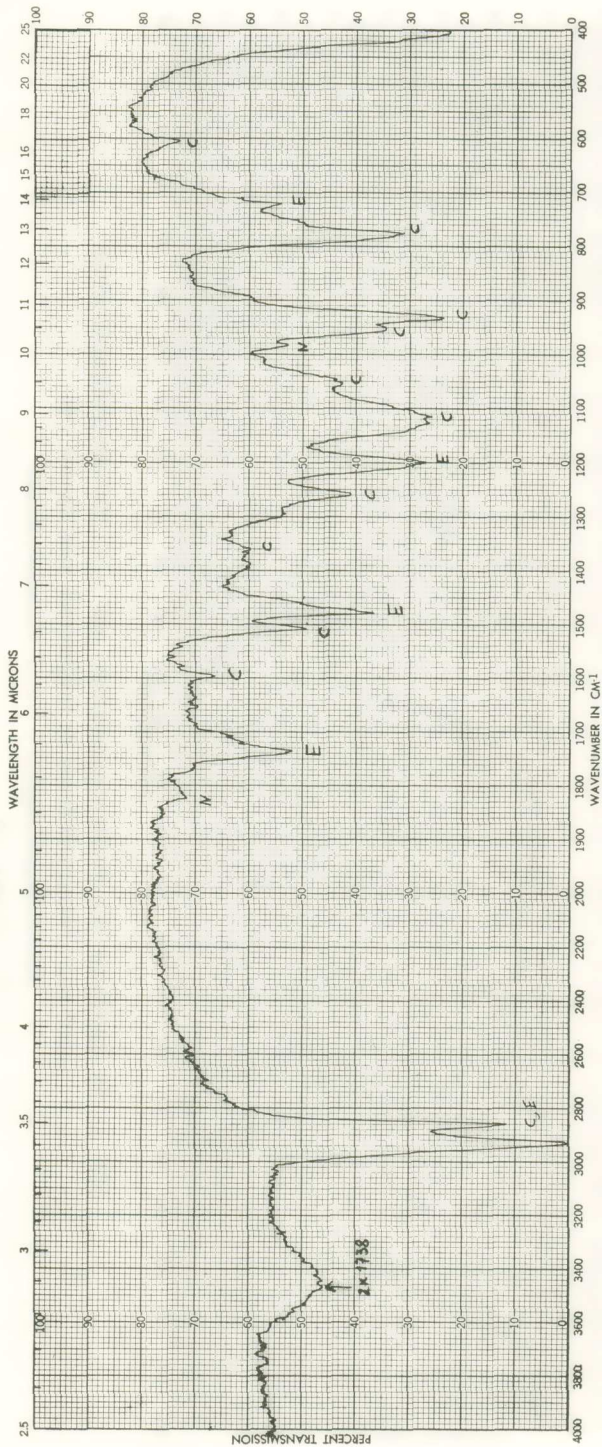


Abb. 4. IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus 1,14 - Tetradecandiol und 1,16 - Hexadecanedicarbonsäurechlorid in Gegenwart von Crown - 60.

Bandenzugehörigkeit : C = Crown - 60

E = Ester.

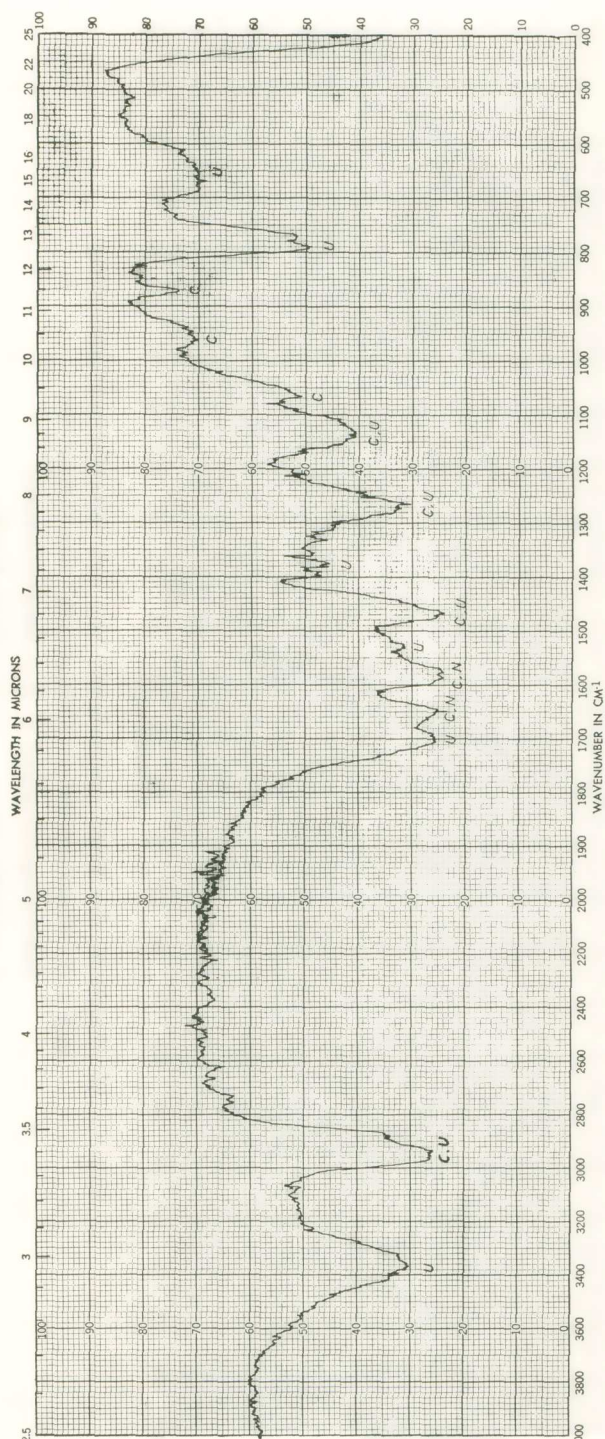


Abb. 5. IR - Spektrum des Reaktionsproduktes aus 1,14 - Tetradecandiol und Trimethylhexamethylenisocyanat in Gegenwart von Crown - 6o.
Bandenzugehörigkeit : U = Polyamidoanhydrid.

C = Crown - 6o.

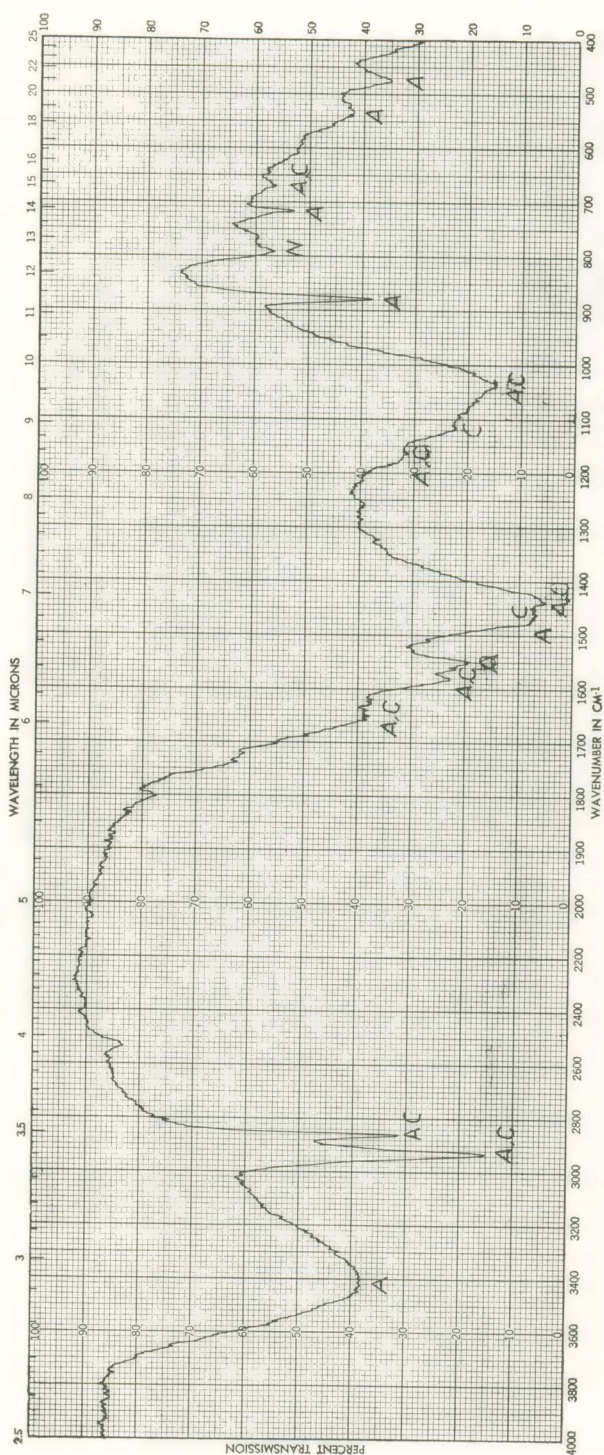


Abb. 6. IR - Spektrum des Reaktionsproduktes aus 1,16 - Hexadecandicarbonsäure und 1,12 - Diaminododecan in Gegenwart von Crown - 60.

Bandenzugehörigkeit : A = Ammoniumsalz

C = Crown - 60, N = Neue Bande.

Nach dem geschilderten Arbeitsverfahren sind aus folgenden Ausgangsprodukten in Gegenwart der als Ringverbindung B benutzten Dibenzopolyäthoxycyclane (I) polymere Verbindungen erhalten worden:

- a) 1, 16 - Hexadekandikarbonsäure mit 1,12 - Diaminododekan,
- b) 1, 14 - Tetradekandiol mit 1, 16 - Hexadekandicarbonsäuredichlorid,
- c) 1, 12 - Tetradekandiol mit Trimethylhexamethylen-diisocyanat (TMDI),
- d) 1, 16 - Hexadekandicarbonsäuredichlorid mit Hexamethylen-diamin.

Die Gliederzahl der angewandten Ringverbindung Dibenzopolyäthoxycyclane variierte von 18 bis 60 je nach der Länge der Polyoxyäthylenkette. Die IR-Spektren der erhaltenen polymeren Verbindungen sind in den Abbildungen 3, 4, 5 und 6 wiedergegeben. Aus deren Diskussion ergeben sich auch eindeutige Hinweise dafür dass nach dem geschilderten Verfahren eine Einfädung zweier Ringsysteme unter Bildung von polymeren Catenaverbindungen stattgefunden hat. Im Folgenden werden einige der wichtigsten Tatsachen, welche für eine Bildung dieser Körperklasse sprechen, aufgezählt:

1. Die Spektren der erhaltenen Produkte, welche von papierchromatographisch einheitlichen Flecken stammten, sind eine Superposition der Spektren der beiden Komponenten d.h. der Ringsysteme A und B. Dass es sich nicht um eine Mischung dieser Verbindungen handelt geht daraus hervor, dass durch kein Lösungsmittel, in welchem die einzelnen Komponenten löslich sind, eine Verschiebung der Intensität der Banden der Komponenten oder gar ein Herauslösen der einen Komponente möglich ist.

2. Es sind Produkte isoliert worden mit Molekulargewichten variierend von 890 bis zu 13.000, welche aber das gleiche IR-Spektrum zeigen, vor allem das gleiche Intensitätsverhältnis der Banden der beiden Ringkomponenten A und B. Es handelt sich demnach um Catenaverbindungen verschiedenen Polymerisationsgrades.

3. Manche der Absorptionsbanden der beiden Ringsysteme in den polymeren Catenaverbindungen sind um wenige Wellenzahlen gegenüber den Spektren der reinen isolierten Komponenten verschoben (± 5 bis

20 cm^{-1}). Dies wird als Folge der engen wechselseitigen Wirkung der eingefädelten Ringe gedeutet.

L I T E R A T U R N A C H W E I S

Zur Bildung von niedermolekularen Catenaverbindungen siehe :

E. WASSERMAN, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4433 (1960).

G. SCHILL und A. LÜTTRINGHAUS, Z. für Ang. Chem. **76**, 567 (1964).

G. SCHILL, Chem. Ber. **99**, 2689 (1966).

D. A. CLYTON und J. VINOGRAD, Nature **216**, 652 (1967).

G. SCHILL und C. ZÜRCHER, Angew. Chem. **81**, 996 (1969).

G. SCHILL und H. ZOLLENKOPF, Lieb. An. Chem. **721**, 53 (1969).

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἀναπτύσσεται πειραματικὴ μέθοδος πρὸς σύνθεσιν πολυμερῶν κρικωτῶν (καδενοειδῶν) ἐνώσεων, αἵτινες διὰ πρώτην φορὰν παρασκευάζονται. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον γίνεται χρῆσις τῆς ἰκανότητος ὀριζωνίων ἐπιφανειῶν, ὅπως προσανατολίσωσι πολικὰ μόρια. Τῇ βοηθείᾳ αὐτῆς κατορθοῦται ἡ κρικωτὴ σύνδεσις μεγάλου ἀριθμοῦ δακτυλίων.