

Polymerisationsfähige und polymere Verbindungen. IX¹⁾

Ein makromolekulares Polyradikal vom Diphenylstickstoffoxid-Typ

Von G. DREFAHL, H.-H. HÖRHOLD und K. D. HOFMANN

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung eines makromolekularen Polyradikals vom Diphenylstickstoffoxid-Typ berichtet. Die Struktur wird durch UV- und ESR-Spektren belegt.

Die Darstellung stabiler makromolekularer Polyradikale ist in jüngster Zeit an wenigen Beispielen durch Reaktionen an substituierten Polystyrolen gelungen. Solche Polyradikale besitzen Radikalstellen in Gestalt von Kohlenstoff- oder Stickstoffradikalen an zahlreichen Grundbausteinen der Polymerkette und sind somit von den üblichen makromolekularen Radikalen unterschieden, die nur eine Radikalstelle, meist am Ende der Kette, enthalten.

So ist es gelungen, Polymere mit Grundbausteinen vom Typ des Diphenylpicrylhydrazyl-Radikals^{2) 3)}, des Triphenylmethyl-Radikals⁴⁾ und vom Typ der Metallketyl-Ionenradikale^{5) 6)} zu erhalten.

Polymere mit radikaltragenden Grundbausteinen vom Typ des Diphenylstickstoffoxids sind bisher noch nicht bekannt. Es war das Ziel unserer Arbeit, über das von uns beschriebene Nitrosopolystyrol (I) zu einem makromolekularen Polyradikal vom Diphenylstickstoffoxid-Typ zu gelangen.

¹⁾ VIII. Mitt.: G. DREFAHL, H.-H. HÖRHOLD u. K. D. HOFMANN, J. prakt. Chem. **37**, 91 (1968).

²⁾ A. HENGLEIN u. M. BOYSEN, Makromolekulare Chem. **20**, 83 (1956).

³⁾ D. BRAUN, I. LÖFLUND u. H. FISCHER, J. Polymer Sci. **58**, 667—680 (1962).

⁴⁾ D. BRAUN u. R. J. FAUST, Angew. Chem. **78**, 905—906 (1966).

⁵⁾ D. BRAUN u. I. LÖFLUND, Makromolekulare Chem. **53**, 219 (1962).

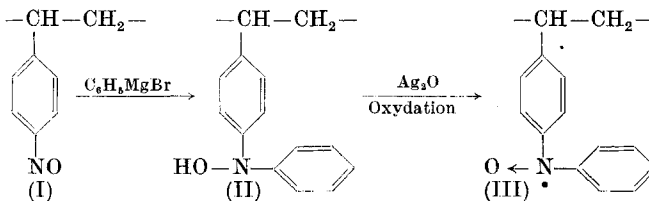
⁶⁾ G. GERBER u. G. EGGLE, Makromolekulare Chem. **54**, 136 (1962).

Syntheseweg

Zur Darstellung von p-Nitrosopolystyrol (I) wird STAUDINGER-Polystyrol bis zu einem Quecksilbergehalt von 34,1% mercuriert und mit Nitrosylchlorid umgesetzt. Es entsteht ein p-Nitrosopolystyrol mit einem Stickstoffgehalt von 2,8–3,0%, was der Anwesenheit von etwa 24 Mol-% p-Nitrosopolystyrol-Grundbausteinen entspricht.

Ähnlich wie andere aromatische Nitrosoverbindungen⁷⁾ kann dieses Nitrosopolymere der GRIGNARD-Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid unterworfen werden. Bei -15°C liefert diese Umsetzung ein polymeres, diarylsubstituiertes Hydroxylamin II. Das erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich in Tetrahydrofuran leicht zu dem entsprechenden Diarylnitstoffoxyd-Polyradikal III dehydrieren. Man erkennt die Bildung des Radikals schon an der beim Schütteln der Tetrahydrofuranlösung mit Silberoxid eintretenden Verfärbung der Lösung nach dunkelrot.

Die folgende Übersicht zeigt die einzelnen Reaktionsschritte:



Bei der Betrachtung des Formelschemas ist zu beachten, daß es sich bei allen Verbindungen um Polymere handelt, die mehrere verschiedene Grundbausteine enthalten und die gewissermaßen als Copolymere des Styrols mit entsprechenden Vinylmonomeren aufzufassen sind.

Ultraviolett-Spektren

Für die Charakterisierung des polymeren Radikals III und seiner Vorstufe II wurden die Ultraviolett-Spektren herangezogen. Durch Vergleich dieser UV-Aufnahmen mit denen entsprechender Modellsubstanzen konnte die erwartete Struktur gesichert werden.

Als Modelle für das polymere Hydroxylamin wurden N,N-Diphenylhydroxylamin, N-Phenyl-N-p-tolylhydroxylamin und N-Phenyl-N-p-cumylhydroxylamin ausgewählt. Als Vergleichssubstanz für das makromolekulare Polyradikal diente N,N-Diphenylstickstoffoxyd. Die den beiden anderen Hydroxylaminen entsprechenden Radikale sind sehr instabil, so daß sie sich für den Vergleich nicht eignen. Die Spektren aller Verbindungen wurden in Dioxan aufgenommen.

⁷⁾ H. WIELAND u. F. KÖGL, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1798 (1922).

Bei den genannten niedermolekularen Hydroxylaminen treten deutlich zwei Maxima bei 285 m μ und bei 240 m μ hervor. Diese charakteristischen Absorptionen sollten auch im Spektrum der polymeren Substanz II auftreten. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß für II das erste Maximum wenig verschoben bei 290 m μ erscheint. Die zweite bei 240 m μ zu erwartende Bande ist weniger gut ausgeprägt, aber immerhin erkennbar.

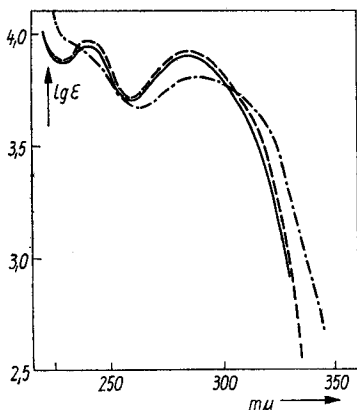


Abb. 1. UV-Spektren der Diarylhydroxylamine
 ————— N-Phenyl-N-p-tolylhydroxylamin
 - - - - N-Phenyl-N-p-cumylhydroxylamin
 -●-●- polymeres Diarylhydroxylamin II (Farbkurve)

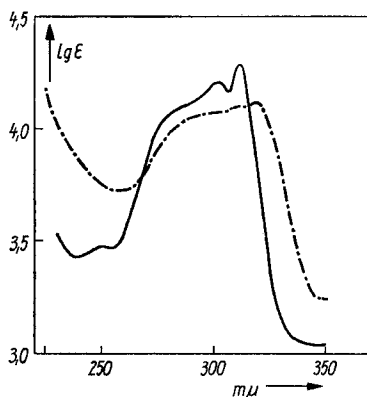


Abb. 2.
 UV-Spektren der N,N-Diarylstickstoffoxid-Radikale
 ————— N,N-Diphenylstickstoffoxid
 - - - - N,N-Diphenylstickstoffoxid-Radikale
 -●-●- Polyradikal III

Das Ultraviolett-Spektrum von N,N-Diphenylstickstoffoxid zeigt einen sehr charakteristischen Verlauf (Abb. 2). Es hat zwei Maxima dicht nebeneinander bei 313 m μ und 302 m μ . Das Spektrum des polymeren Analogons III ist wiederum weniger gut ausgeprägt, zeigt jedoch in den wesentlichen Zügen den gleichen Verlauf. Das intensivere Maximum erscheint etwas bathochrom verschoben bei 319–320 m μ . Die Verschiebung ist auf Grund der Alkyl-p-Substitution zu erwarten.

Die UV-Spektren stützen also die angenommenen Polymerstrukturen II und III.

Elektronenspinresonanz-Spektren

Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenspinresonanz lieferten den direkten Beweis, daß die synthetisierten Polymeren tatsächlich Radikalcharakter besitzen. Die Strukturanalyse stützt sich auf die ESR-Spektren

fester Proben, sowie auf die Untersuchung der Hyperfeinstruktur in Tetrahydrofuranlösung.

Theoretische Betrachtungen lassen für Radikale vom Diphenylstickstoffoxid-Typ eine Aufspaltung in drei Hyperfein-Komponenten erwarten. Sie resultiert aus der magnetischen Wechselwirkung des ungepaarten Radikalelektrons mit dem Kernspin des Stickstoffs. Die ESR-Spektren des Diphenyl- und Di-(p-methoxyphenyl)-stickstoffoxids sind bereits gemessen worden⁸⁾. Die g-Faktoren werden mit 2,0056 bzw. 2,0055 angegeben. Alle ESR-Spektren in Lösung zeigen hier die erwartete Triplett-Aufspaltung. Die Kopplungskonstante a_N wird für Diphenylstickstoffoxid mit 9,66 Oersted und für Di-(p-methoxyphenyl)-stickstoffoxid mit 10,06 Oersted angegeben. Es ist bemerkenswert, daß der Einfluß von p-Substituenten in Diarylstickstoffradikalen auf die Verteilung des ungepaarten Elektrons nur gering ist⁹⁾.

Die ESR-Spektren fester Polyradikal-Proben III zeigen eine symmetrische Einzellinie der Breite $\Delta H = 8,4$ Oerstedt $\pm 5\%$ (Abb. 3). Der Radikalgruppengehalt konnte aus diesen Spektren durch Vergleich ihrer Intensitäten mit der Intensität eines Vergleichsrubins ermittelt werden und ergab sich zu $8,8 \times 10^{20}$ Spins pro Gramm ($\pm 20\%$). Der g-Faktor hat mit 2,0056 den für Radikale dieses Typs charakteristischen Wert. Hier muß erwähnt werden, daß auch die Vorstufe des Radikals, das polymere Diarylhydroxylamin II, schon ein ESR-Signal zeigt, welches auf radikalische Glieder zurückgeführt werden muß. Das findet seine Erklärung, wenn man berücksichtigt, daß auch in der niedermolekularen Chemie schon bei der Grignardierung von aromatischen Nitroverbindungen, neben den überwiegenden

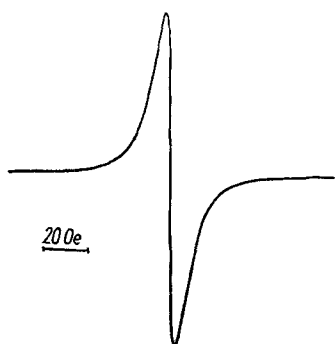


Abb. 3. ESR-Spektrum der Festkörperprobe des Polyradikals III

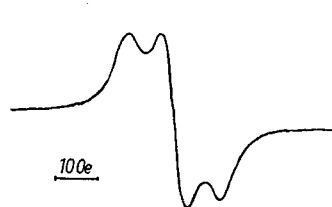


Abb. 4. ESR-Spektrum des Polyradikals III in THF-Lösung

⁸⁾ R. HOSKINS, J. chem. Physics **25**, 788 (1956) u. a.

⁹⁾ P. H. H. FISCHER u. F. A. NEUGEBAUER, Z. Naturforsch. **19a**, 1514 (1964).

Diarylhydroxylaminen, Diarylnickstoffoxid-Radikale als Nebenprodukte auftreten¹⁰⁾).

Zur Ermittlung der Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums des Polyradikals III wurde das Lösungsspektrum aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Tetrahydrofuran, das vorher entgast wurde, um eine Linienverbreiterung durch gelösten molekularen Sauerstoff zu vermeiden. Für das makromolekulare Polyradikal ergab sich bei diesen Messungen ein Spektrum mit drei Hyperfeinkomponenten (Abb. 4), die im Gegensatz zum niedermolekularen Modell nur mäßig aufgelöst sind.

Durch Verringerung der Beweglichkeit eines Radikals wird im allgemeinen eine Linienverbreiterung bewirkt¹¹⁾. Ohne Zweifel ist die Radikalbeweglichkeit bei niedermolekularen Modellverbindungen größer als bei den relativ unbeweglicheren Makromolekülen. So ist es verständlich, daß die Spektren von makromolekularen Polyradikalen weniger gut aufgelöst sind. Bei zeitabhängigen Messungen wurde allerdings beobachtet, daß dieselbe Probe nach einiger Zeit ein wesentlich besser aufgelöstes Hyperfeinspektrum lieferte.

Aus den erhaltenen Spektren wurde die Kopplungskonstante a_N ermittelt. Sie beträgt für das Polyradikal III 9,30 Oersted $\pm 20\%$. Die Kopplungskonstante stimmt somit unter Berücksichtigung der Fehlergrenze, ebenso wie der g -Faktor, mit den bekannten Werten für Radikale vom Diphenylstickstoffoxid-Typ überein.

Inhibierung der Styrolpolymerisation

Die ESR-Untersuchungen haben gezeigt, daß das Polymere ein echtes, freies Polyradikal darstellt. Es war deshalb von Interesse, seinen Einfluß auf die radikalische Polymerisation von Vinylverbindungen, z. B. Styrol, zu untersuchen. Dazu wurden Polymerisationsreihen zur Styrolpolymerisation mit Azodiisobutyronitril bei 50 °C in Benzol, unter Zusatz verschiedener Mengen des Polyradikals III, durchgeführt. Die Umsätze konnten aus den nach der Fällung bestimmten Polystyrolmengen errechnet werden. Abb. 5 zeigt die so erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven. Daraus ist klar ersichtlich, daß mit einer Erhöhung der Radikalkonzentration die Induktionsperiode größer wird. Die nachfolgende Polymerisation ist nicht verzögert. Weiter kann eine nahezu lineare Beziehung zwischen der Polyradikal-Konzentration und der

¹⁰⁾ K. MARUYAMA, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 1013 (1964); Angew. Chem. **77**, 273 (1965).

¹¹⁾ S. I. WEISSMAN, J. chem. Physics **25**, 890 (1956).

Induktionszeit festgestellt werden. Die Annahme, daß der inhibierende Effekt durch die freien Radikale in dem Polymeren hervorgerufen wird, scheint also berechtigt.

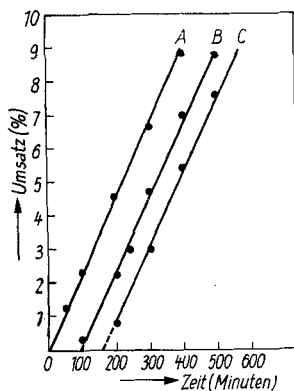


Abb. 5. Zeit-Umsatz-Kurven für die durch Azodiisobutyronitril (0,025 Mol/Liter) katalysierte Styrolpolymerisation (3,84 Mol/Liter) bei 50 °C in Benzol in Gegenwart verschiedener Konzentrationen des Polyradikals

A kein III

B 0,25 g III pro Liter

C 0,50 g III pro Liter

Beschreibung der Versuche

Grignardierung von Nitrosopolystyrol. Zunächst stellt man eine GRIGNARD-Lösung aus 2 g Magnesium und 13 g Brombenzol in 45 ml Tetrahydrofuran her. Das erhaltene GRIGNARD-Reagens wird mit 50 ml absolutem Benzol verdünnt und dann im Eis-Kochsalz-Gemisch auf -15°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wird langsam eine Lösung von 2,7 g Nitrosopolystyrol (2,8–3,0% N) in einer Mischung von 25 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Benzol zugetropft. Nach Zugabe des Nitrosopolymeren wird noch 3 Minuten weitergerührt. Zur Zersetzung trägt man unter gleichzeitiger Außenkühlung fein zerstoßenes Eis ein. Das entstandene $\text{Mg}(\text{OH})_2$ soll als schwer beweglicher Schlamm am Boden bleiben. Die überstehende organische Phase wird abdekantiert und mit CaCl_2 unter Kühlung auf 0°C getrocknet. Danach wird filtriert und in 1000 ml Pentan ausgefällt. Man erhält ein gelblichweißes Pulver.

Oxydation des polymeren Hydroxylamins. 600 mg des polymeren Diarylhydroxylamins werden in 14 ml Tetrahydrofuran gelöst. Unter Kühlung auf -7°C setzt man rasch 2,4 g Silberoxid zu und schüttelt etwa 10 Minuten. Nun gibt man 1 g geglühtes Natriumsulfat zu, schüttelt gut durch und läßt noch 2 Stunden bei -5°C im Kühlbad stehen. Das Reaktionsgemisch bleibt weitere 2 Tage im Kühlschrank. Danach wird die Festsubstanz abzentrifugiert und das Polyradikal durch Eintropfen der Lösung in 300 ml Pentan ausgefällt. Man saugt ab, wäscht und trocknet. Zur Reinigung kann aus Benzol in Pentan umgefällt werden. Nach dem Trocknen wird ein rotbraunes Pulver erhalten.

Herrn Dr. G. WIEDERHOLD und Herrn Diplom-Physiker G. VEITH vom Physikalischen Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena sind wir für die Aufnahme und Diskussion der ESR-Spektren zu besonderem Dank verpflichtet.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1967.