

**LICHTINITIIERTE POLYMER- UND POLYMERISATIONS-
REAKTIONEN†**
**XXII: UNTERSUCHUNGEN ZUR PHOTOLYSE VON PHOTO-
INITIATOREN MIT BENZYLIDEN-*tert.*-BUTYLAMIN-N-OXID ALS
SPIN-TRAP**

H. BAUMANN und H.-J. TIMPE

*Sektion Chemie der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg,
4200 Merseburg (D.D.R.)*

V. E. ZUBAREV, N. V. FOK und M. Y. MEL'NIKOV

Chemische Fakultät der Lomonosov-Universität, 117234 Moskau (U.d.S.S.R.)

(Eingegangen am 3. September 1984)

Zusammenfassung

Die durch photoinduzierte α -Spaltung aus Verbindungen des Typs: PhCO-R ($\text{R} = \text{C}(\text{OR}')\text{R}''\text{R}'''$, $\text{C}(\text{OR}')_2\text{Ph}$, CPh_3 , $\text{C}(=\text{NOCOR}')\text{Ph}$) erzeugten Radikale werden durch ESR spin trapping mit Benzyliden-*tert.*-butylamin-N-oxid (PBN) untersucht. Bei Benzolderivaten und Benzilketalen ist die Konzentration an PhCO-PBN -Addukten bedeutend grösser als die der R-PBN -Addukte. Addukte von $\cdot\text{C}(\text{OH})\text{R}''\text{R}'''$ sind stabiler als die derjenigen Radikale, die Ether- oder Estergruppen enthalten. In Gegenwart von PBN konnten bei der Photolyse von PhCO-CPh_3 , $\text{PhCO-PBN}\cdot$ und $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ Radikale nachgewiesen werden. $\text{PhCOO}\cdot$ und $\text{Ph}\cdot$ werden bei der Bestrahlung von Benzilmonoximbenzoat abgefangen, womit eine bereits postulierte Fragmentierungsreaktion dieser Verbindung bewiesen wurde. Die PhCO-PBN -Konzentration hängt von der absorbierten Lichtmenge ab, nähert sich aber nach einiger Bestrahlungszeit einem konstanten Wert. Aus dem Anfangsbereich dieser Korrelation können die Quantenausbeuten der PhCO-PBN -Bildung berechnet werden. Die so ermittelten Werte stimmen mit denen der Stationärbestrahlung bei den Initiatoren überein, die eine hohe α -Spaltungskonstante besitzen. In den anderen Fällen löscht PBN die Anregungszustände der Initiatoren.

Summary

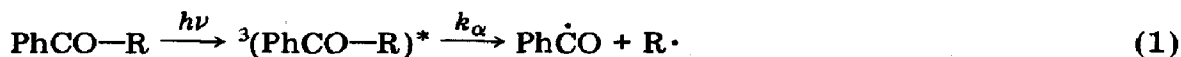
The radicals produced by photo-induced α -cleavage of PhCO-R compounds ($\text{R} = \text{C}(\text{OR}')\text{R}''\text{R}'''$, $\text{C}(\text{OR}')_2\text{Ph}$, CPh_3 , $\text{C}(=\text{NOCOR}')\text{Ph}$) are investi-

†21. Mitteilung: siehe H.-J. Timpe, R. Wagner, E. Hermanies und E. Schlimper, *Plaste Elaste*, 32 (1985) 122.

gated by means of ESR spin trapping on benzylidene-*tert*-butylamine-N-oxide (PBN). With benzoin derivatives and benzyl ketals the concentration of the PhCO—PBN adduct is much higher than those of the corresponding R—PBN adducts. Adducts of $\cdot\text{C}(\text{OH})\text{R}''\text{R}'''$ are more stable than those of derivatives containing ether or ester groups. PhCO—CPh₃ photolysis in the presence of PBN yields PhCO—PBN \cdot and Ph₃C \cdot radicals. PhCOO \cdot and Ph \cdot are trapped on photolysis of benzilmonoxime benzoate, confirming a postulated fragmentation reaction of this compound. The PhCO—PBN concentration is a function of the amount of absorbed light, but reaches a constant value after a certain irradiation time. Using the initial slopes of these correlations the quantum yields for PhCO—PBN formation can be determined; these data agree with those measured by stationary photolysis of initiators having large α -cleavage rate constants. In other cases PBN quenches the excited initiator states.

1. Einleitung

Photoinitiatoren, die nach Lichtanregung eine α -Spaltung (Norrish-Typ-I-Reaktion)



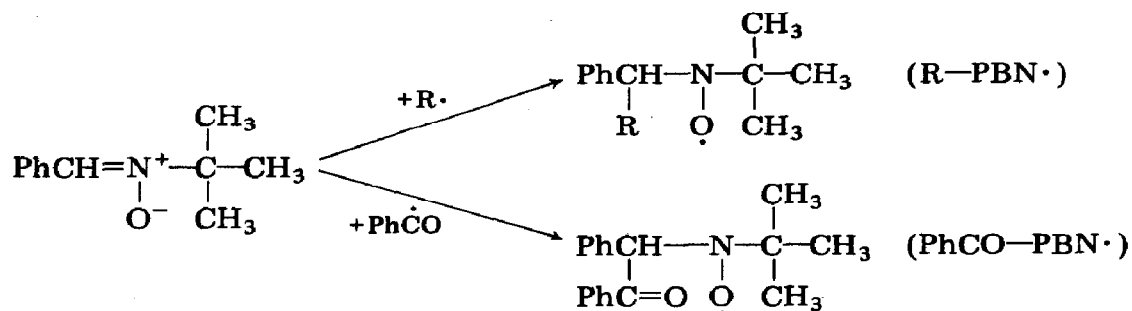
ergeben, haben in den letzten Jahren eine grosse praktische Bedeutung erlangt [1 - 3]. Geeignete Vertreter sind vorallem Benzoinderivate ($\text{R} = -\text{C}(\text{OR}')\text{R}''\text{Ph}$) [4, 5], Benzilketale ($\text{R} = -\text{C}(\text{OR}')_2\text{Ph}$) [6, 7] und Benziloximderivate ($\text{R} = \text{Ph}-\text{C}=\text{NOR}'$) [8]. Ihr Zerfall geht in den meisten Fällen von kurzlebigen Triplettzuständen aus und bei einigen Verbindungen liegen kurzspektrale Untersuchungen zu den Zwischenprodukten der Photolyse vor [9, 10]. Diese Untersuchungen werden jedoch dadurch erschwert, dass sowohl Triplettzustände als auch Radikalfragmente im gleichen Spektralbereich absorbieren und somit nur eine unsichere Zuordnung mit Hilfe des unterschiedlichen Zeitverhaltens der Transienten möglich ist.

Die Spin-Trapping-Methode [11 - 15] ist besser geeignet Strukturinformationen über radikalische Zwischenstufen zu gewinnen und bei quantitativer Arbeitsweise auch zwischen Haupt- und Nebenreaktionen zu unterscheiden. Im Falle des Benzoin und des Benzoinmethylethers wurde mit 2-Methyl-2-nitrosopropan als Spin-Trap die Spaltung der Photoinitiatoren gemäss Gl. (1) nachgewiesen [16]. In dieser Arbeit soll eine breitere Palette von Photoinitiatoren mit Hilfe von Benzyliden-*tert*-butylamin-N-oxid ("Phenyl-*tert*-butylnitron" = PBN) untersucht, die Quantenausbeuten der Bildung der Spinaddukte gemessen und Rückschlüsse auf die Kinetik der α -Spaltung gezogen werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Nachweis der Radikale

Die Spinaddukte wurden durch monochromatische Einstrahlung bei 365 nm in O₂-freier benzenischer Lösung direkt im Resonator des ESR-Spektrometers erzeugt. Die Reaktionen, die zur Spinadduktbildung führen, sind im Schema I zusammengefasst. Typische ESR-Spektren zeigt Abb. 1 für



Schema I.

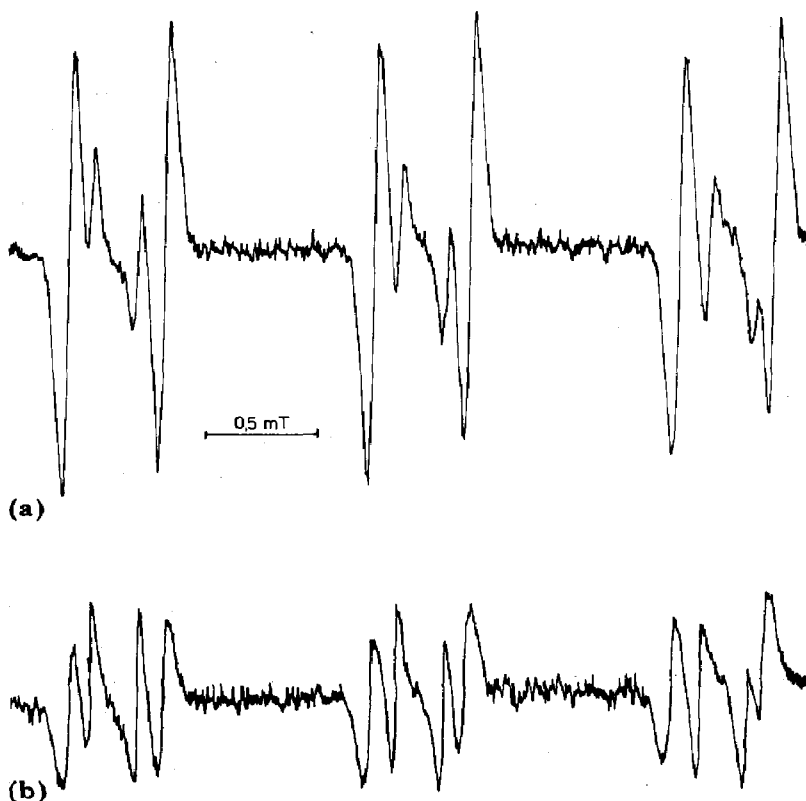
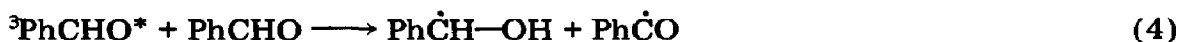
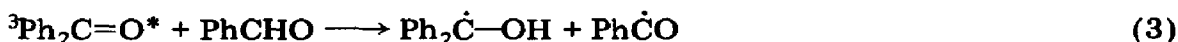


Abb. 1. ESR-Spektrum des Spinadduktes an PBN bei der Bestrahlung von α -Phenylbenzoin 1 (in C₆H₆, [1] = 10⁻² M, [PBN] = 10⁻¹ M, λ = 365 nm): (a) Unmittelbar nach Erreichen der stationären Radikalkonzentration; (b) nach 24 h Wartezeit unter Lichtausschluss.

die Photolyse des α -Phenylbenzoin (1), womit Benzoyl- und Diphenylketylradikale nachgewiesen wurden. Das unter Einfluss des N-Kernspins (a_N) gebildete Triplett wird durch den Benzylidenwasserstoff des PBN jeweils zum Dublett (a_H) aufgespalten. Über die Kopplungskonstanten a_N und a_H unterrichtet Tabelle 1. Für 1 und Benzoin 4 wurden durch unabhängige Experimente 2, 3, 5 jeweils identische Spinaddukte gemäss Gln. (2) - (4) gefunden



Das Spinaddukt des Benzoylradikals ($\text{PhCO}-\text{PBN}\cdot$) ist bequem nachzuweisen, da es sich auf Grund seines grösseren a_H -Wertes von den anderen Radikaladdukten der Initiatoren trennt. Es stimmt in seinen Parametern mit Literaturangaben [17] überein.

Bei den Derivaten 4 - 6 und 8 - 11 ist die Zuordnung der Addukte der substituierten Benzylradikale erschwert, da von den $\text{R}-\text{PBN}\cdot$ Diastereomere zu erwarten sind, die bei analogen Stoffen unterschiedliche ESR-Parameter ergaben [18]. Im Falle von 4 - 6 sind in den Addukten ausserdem H-Brücken zum Sauerstoff der Nitroxidgruppe (vgl. 2.2.) und somit *cis-trans*-Isomere möglich, die ebenfalls unterschiedliche Kopplungskonstanten aufweisen [19]. Da die Addukte der substituierten Benzylradikale gegenüber $\text{PhCO}-\text{PBN}\cdot$ in geringerer Konzentration vorliegen (vgl. 2.2), sind die Addukte der Diastereomeren bzw. Isomeren mit $a_H \geq 0,3$ mT nicht mehr sicher nachweisbar. Das gleiche gilt für das Spinaddukt des Dimethylhydroxymethylradikals aus der Photolyse des Initiators 7 ($a_H = 0,37$ mT [16]), wobei das neben dem Benzoylradikal gefundene Addukt nicht sicher zugeordnet werden kann. Hinweise auf eine Fragmentierung der Benzyletherradikale 17 (vgl. Gl. (5)) erzeugt aus 8 - 11, wurden nicht gefunden



Diese Reaktion tritt offensichtlich erst bei höheren Temperaturen auf [20].

Ob beim Initiator 12 das Acetalradikal oder das nach Ringöffnung entstehende Alkylradikal abgefangen wurde, kann nicht eindeutig entschieden werden. Die kleineren Werte von a_N und insbesondere a_H machen jedoch den Acetalradikalabfang wahrscheinlicher.

Bei der Photolyse von Benzyl dimethylketal 13 konnte die in der Literatur beschriebene Spaltung von $\cdot\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{Ph}$ in PhCOOCH_3 und $\text{CH}_3\cdot$ [6] (analog Gl. (5)) ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Auf Grund ungünstiger Aufspaltungsparameter sowie geringer Reaktivität mit dem Spin-Trap ist allerdings $\text{CH}_3\cdot$ nicht völlig auszuschliessen.


Radikale des Lösungsmittels wurden in keinem Fall gefunden, da sowohl die Benzoyl- als auch die substituierten Benzylradikale unter den angewandten Bedingungen mit Benzen keine nennenswerten H-Abstraktions- bzw. Additionsreaktionen eingehen.

TABELLE 1

Parameter der PBN-Addukte bei der Photolyse verschiedener Photoinitiatoren und Vergleich der Quantenausbeuten der Bildung der PhCO-PBN-Addukte ($\Phi_{\text{PhCO-PBN}}$) mit den Geschwindigkeitskonstanten der α -Spaltung (k_{α}) und den Quantenausbeuten der Initiator-photolyse (Φ_{-in})^a

Nummer	Initiator	Abgefangenes Radikal	σ_N^b (mT)	σ_H^c (mT)	$\Phi_{\text{PhCO-PBN}}$	Φ_{-in}	k_{α} (s ⁻¹)
1	OH PhCO-C-Ph Ph	Ph $\dot{C}O$ Ph $\dot{C}C-OH$	1,40 1,41	0,445 0,213	0,14	0,1 [35]	> 10 ⁹ [35]
2	Ph ₂ CO ^d + Ph ₂ CHOH	Ph ₂ $\dot{C}C-OH$	1,42	0,220	< 0,001 ⁱ	1,0 [36]	5 × 10 ⁵ g
3	Ph ₂ CO ^d + PhCHO	Ph $\dot{C}O$ Ph ₂ $\dot{C}C-OH$	1,41 1,41	0,444 0,212	0,008 0,023	—	—
4	OH PhCO-C-Ph H	Ph $\dot{C}O$ Ph $\dot{C}HOH$	1,41 1,40	0,440 0,210	0,023	0,41	1,1 × 10 ⁸
5	PhCHO	Ph $\dot{C}O$ Ph $\dot{C}HOH$	1,40 1,42	0,444 0,210	0,005	—	—
6	OH PhCO-C-Ph CH ₃	Ph $\dot{C}O$ Ph $\dot{C}(OH)CH_3$	1,40 1,39	0,440 0,217	0,14	—	—
7	OH PhCO-C-CH ₃ CH ₃	Ph $\dot{C}O$ j	1,40 1,41	0,440 0,203	0,001	—	3,3 × 10 ⁷

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Nummer	Initiator	Abgefangenes Radikal	a_N^b (mT)	a_H^c (mT)	$\Phi_{\text{PhCO-PBN}}$	$\Phi_{\text{-In}}$	k_a (s ⁻¹)
8	OCH_3 PhCO-CH-Ph	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$ $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$	1,40 —	0,438 —	0,42	0,42 [32]	$> 10^{10}$
9	O-i-Prop PhCO-CH-Ph	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$ $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H-O-i-Prop}$	1,40 1,41	0,450 0,150	0,45	0,39	$> 10^{10}$
10	OPh PhCO-CH-Ph	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$ $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOPh}$	1,41 1,30	0,440 0,144	0,17	0,50 [32]	6×10^9 [37]
11	OCOCH_3 PhCO-CH-Ph	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$ $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{HOCOCH}_3$	1,40 1,30	0,444 0,162	0,0011	0,33	$5,3 \times 10^7$
12	PhCO-C-Ph 	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$ $\text{Ph}\dot{\text{C}} \begin{cases} \text{OCH}_2 \\ \text{OCH}_2 \end{cases}$	1,41 1,39	0,450 0,15	0,12	—	—
13	OCH_3 PhCO-C-Ph OCH_3	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$ $\text{Ph}\dot{\text{C}}(\text{OCH}_3)_2$	1,40 1,42	0,450 2,12	0,61	0,52	$> 10^{10}$
14	PhCOCPH_3	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$ $\text{Ph}_3\text{C}\cdot^e$	1,41 —	0,445 —	0,0077	—	—
15	NOCOPh PhCO-C-Ph	$\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$ $\text{PhCOO}\cdot$ $\text{Ph}\cdot$ $\text{PhCO-N}(\dot{\text{O}})\text{Bu}^f$	1,39 1,29 1,38 0,769	0,444 0,144 0,225 —	0,002	0,86 ^b	—

16	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{PhCO}-\text{C}-\text{Ph}^k \\ \\ \text{Np} \end{array}$	PhCO	1,44	0,451
		PhC(OH)(Np)Ph	—	—

^aMessungen in O₂-freiem C₆H₆, Einstrahlung bei 365 nm, [PBN] = 10⁻¹ M, [Initiator] = 10⁻² M; die Werte für Φ_{-in} und k_a wurden, soweit nicht anders angegeben, der Zusammenfassung in Lit. 1 entnommen. ^bTriplet. ^cDublett im Triplet. ^dKomponente, die den überwiegenden Teil des Bestrahlungslichtes absorbiert. ^eReagiert nicht nachweisbar mit PBN und wurde direkt ESR-spektroskopisch nachgewiesen. ^fFolgeprodukt, kein PBN-Addukt (vgl. Lit. 25). ^gProdukt aus Geschwindigkeitskonstante des ³Ph₂CO* und der Konzentration an Ph₂CHOH [36]. ^hWert für PhCO-C(CH₃)=NOCOPh [8]. ⁱWert für die Bildung des Ph₂C-OH-PBN-Addukts. ^jStimmt nicht mit den bekanntesten Parametern des (CH₃)₂C-OH-PBN-Radikals überein und kann nicht zugeordnet werden. ^kNp = α -Naphthyl.

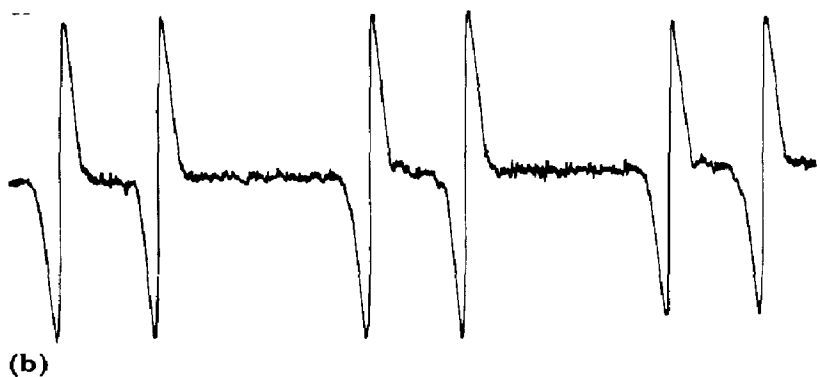
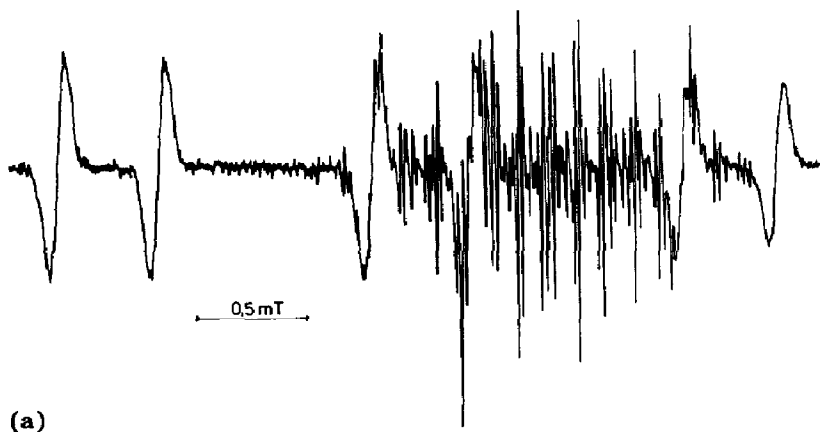


Abb. 2. ESR-Spektrum bei der Bestrahlung von Benzpinakolon 14 in Gegenwart von PBN ($[13] = 10^{-2}$ M, andere Bedingungen wie Abb. 1).

Beim Benzpinakolon (14) (vgl. Abb. 2a), reagiert nur das Benzoylradikal mit PBN. Daneben lässt sich das persistente Triphenylmethylradikal nachweisen, das mit PBN kein Spinaddukt liefert [21, 22]. Seine Reaktion mit dem Spinaddukt des Benzoylradikals kann ebenfalls gegenüber anderen Abreaktionen vernachlässigt werden. Wie Abb. 2b zeigt, ist das $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ nach 24 h unter O_2 -Ausschluss nicht mehr vorhanden, während $\text{PhCO-PBN}\cdot$ noch in grossen Konzentrationen vorliegt. Bei der Bestrahlung von 14 in Abwesenheit von PBN konnten weder $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ noch andere Radikale bei Zimmertemperatur nachgewiesen werden. Möglicherweise reagiert $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ schnell mit den Benzoylradikalen zu 14 oder anderen Produkten. Andere Autoren [23] diskutieren als Hauptreaktion eine σ -trope 1,3-Phenylverschiebung

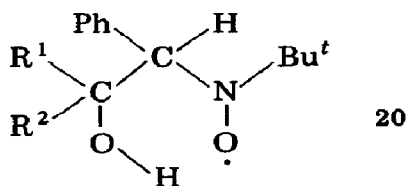


Bei der Photolyse von Benzilmonoximbenzoat (15) wurde die bereits postulierte Fragmentierung [8, 24] zu PhCO , $\text{PhCOO}\cdot$ und $\text{Ph}\cdot$ durch die

die erhaltenen Ergebnisse zeigt Abb. 4. In allen Fällen ergaben sich Kurven, die nach längerer Bestrahlungszeit einen stationären Wert der Radikalkonzentrationen erreichen. Dieser Grenzwert ist unabhängig von der Bestrahlungsintensität, hängt aber näherungsweise linear von der PBN-Konzentration ab. Dieses Verhalten widerspiegelt einen stationären Zustand gemäss Gln. (7) - (13), in dem die Geschwindigkeiten der Spinadduktbildung (Gln. (8) und (9)) denen der Reaktionen der angereicherten Spinaddukte mit den Initiatorradikalen (Gln. (10) - (13)) entsprechen. (Eine genaue kinetische Analyse und Ermittlung einzelner Geschwindigkeitskonstanten wurde von uns für das System 1-PBN vorgenommen (vgl. Lit. 26).)



Bimolekulare Reaktionen zwischen den Spinaddukten unter Bildung diamagnetischer Produkte sind bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen innerhalb der Bestrahlungszeit zu vernachlässigen. Während die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen vom Typ (10) - (13) Werte in der Nähe der Diffusionskontrolle aufweisen [26], wird die Spinadduktbildung (Gln. (8) und (9)) stark von der Reaktivität der Radikale gegenüber den als Spin-Trap verwendeten Substanzen beeinflusst. Wie aus den Konzentrationsverhältnissen der beiden Spinaddukte folgt, ist mit Ausnahme von 15 die Konzentration von $\text{PhCO-PBN}\cdot$ wesentlich grösser als die von $\text{R-PBN}\cdot$, da offensichtlich $k_1 \gg k_2$ ist. (Diese Abstufung gilt unter der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (10) - (13) etwa gleich sind [26].) Dadurch sind die $\text{R-PBN}\cdot$ in einigen Fällen nur schwer im ESR-Spektrum erkennbar. Im Falle der Addukte vom Typ 20 (Derivate 1, 4, 6) wird die Identifizierung der $\text{R-PBN}\cdot$ dadurch erleichtert, dass die bimolekularen Folgereaktionen beider Addukte mit sehr unterschiedlichen Ge-



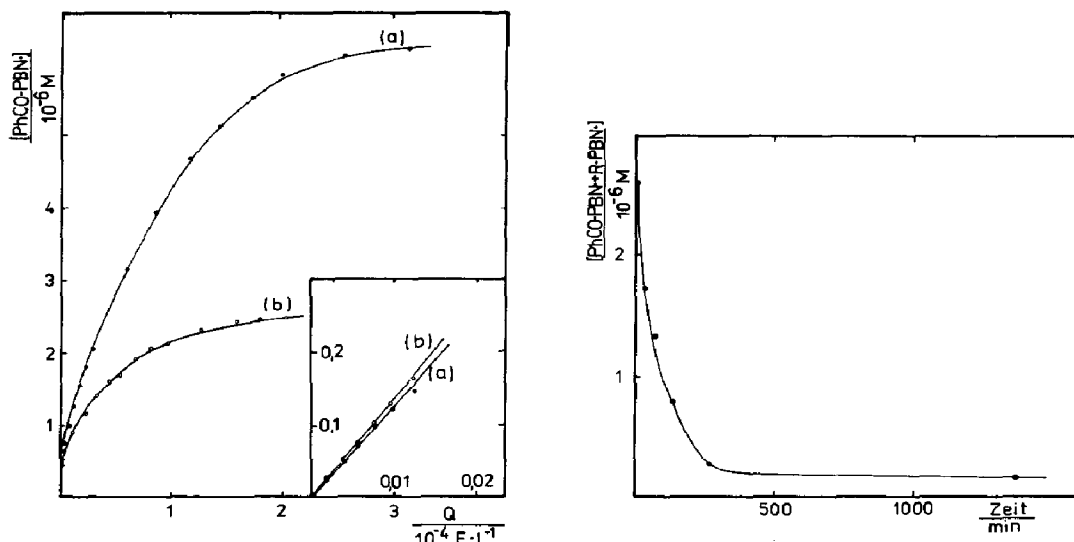
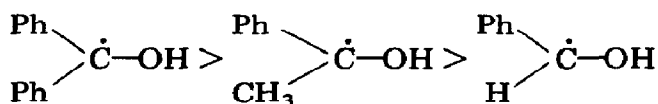


Abb. 4. Konzentration des PhCO-PBN-Spinadduktes in Abhängigkeit von der absorbierten Lichtmenge bei der Bestrahlung von α -Phenylbenzoin 1 ($[1] = 10^{-2}$ M, $\lambda = 365$ nm, O_2 -freies C_6H_6): (a) $[PBN] = 0,208$ M; (b) $[PBN] = 0,1$ M.

Abb. 5. Abhängigkeit der Summe der Adduktkonzentrationen von PhC \dot{O} und Ph $_2\dot{C}$ -OH an PBN nach Unterbrechung der Bestrahlung im stationären Zustand von der Zeit (Raumtemperatur, andere Bedingungen wie Abb. 1).

schwindigkeiten ablaufen. Der Vergleich der in Abb. 1a und 1b erhaltenen Spektren und die Verfolgung der Gesamtradikalkonzentration ($[PhCO-PBN\cdot] + [R-PBN\cdot]$) nach Abschalten des Bestrahlungslichtes, Abb. 5, zeigt die Situation am Beispiel des Initiators 1. Während unmittelbar nach Beendigung der Bestrahlung PhCO-PBN \cdot dominiert, findet man nach 24 h einen grösseren Anteil von R-PBN \cdot , das deutlich langsamer abreagiert. Denkbar ist eine Stabilisierung von 20 durch Ausbildung intramolekularer H-Brücken [27]. Aus der Konzentration der verschiedenen Addukte 20 nach 24 h lässt sich eine Reihenfolge abnehmender Stabilität der PBN-Addukte von



abschätzen. Offensichtlich fördern raumfüllende Gruppen die Ausbildung von H-Brücken bzw. schirmen den Angriff anderer Spinaddukte wirksamer ab. Für einen sterischen Einfluss sprechen auch die grösseren α_H -Werte der Addukte 20 gegenüber denen anderer Derivate, vgl. Tabelle 1.

Eine andere kinetische Situation liegt im Falle des Initiators 15 vor, bei dem durch Fragmentierungsreaktionen vorallem PhCOO \cdot -Radikale entstehen. (Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des PhCOO \cdot mit PBN wurde zu 4×10^7 M $^{-1}$ s $^{-1}$ bestimmt [28].) Im stationären Zustand ist

$[\text{PhCOO-PBN}\cdot] > [\text{PhCO-PBN}\cdot]$, was nochmals dokumentiert [12 - 14], dass steigende Elektrophilie der Radikale die Addition an PBN begünstigt.

Wie der Ausschnitt des Anfangsteils der $[\text{PhCO-PBN}\cdot]$ vs Q -Auftragung in Abb. 4 zeigt, erfolgt die Spinadduktbildung bei niedrigen Umsatzgraden nahezu linear. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass in diesem Bereich die Reaktionen der Initiatorradikale mit den PhCO-PBN -Addukten noch vernachlässigbar ist. Aus dem Geradenanstieg lassen sich somit die Quantenausbeuten der Bildung von $\text{PhCO-PBN}\cdot$ ($\Phi_{\text{PhCO-PBN}\cdot}$) bestimmen, die in Tabelle 1 den Quantenausbeuten der Initiatorphotolyse ($\Phi_{-\text{In}}$) und den Geschwindigkeitskonstanten der α -Spaltung (k_α , Gl. (1)) gegenübergestellt wurden. Es zeigt sich, dass bei Photoinitiatoren mit grossen k_α -Werten (1, 6, 8, 9) die $\Phi_{\text{PhCO-PBN}\cdot}$ gut mit den $\Phi_{-\text{In}}$ übereinstimmen. Damit ist die Spin-Trapping-Methode geeignet, Informationen über die Effektivität der Initiatorphotolyse zu gewinnen. Völlig abweichende Werte dagegen erhält man bei Initiatoren mit kleinem k_α (4, 7, 11). In Analogie zur Löschung des Benzophenontripletts durch 2-Methyl-2-nitrosopropan [29] bzw. des Acetontripletts durch Methylen-*tert.*-butylamin-N-oxid [30] nehmen wir an, dass PBN als Löscher für die Tripletzustände der Initiatoren wirkt. (Es kann angenommen werden, dass die Löschung in Analogie zur direkten Photolyse zur Bildung von $\text{PhCH} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \text{Bu}^t \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ führt [31]; vgl. auch Lit. 38.)



Die Quantenausbeute der PhCO-PBN -Bildung wird dann gemäss Gl. (15) durch die Effizienz der Löschung η_q beeinflusst. Versuche, durch

$$\Phi_{\text{PhCO-PBN}\cdot} = \eta_q \Phi_{-\text{In}} = \frac{k_\alpha}{k_\alpha + k_q[\text{PBN}]} \Phi_{-\text{In}} \quad (15)$$

Messung der $\Phi_{\text{PhCO-PBN}\cdot}$ in Abhängigkeit von $[\text{PBN}]$ η_q zu berechnen, schlugen fehl. Bei niedrigen PBN-Konzentrationen gestatten die geringen Radikalkonzentrationen keine ausreichend genauen ESR-Messungen.

Dennoch sind die in Tabelle 1 enthaltenen $\Phi_{\text{PhCO-PBN}\cdot}$ -Werte für praktische Photopolymersysteme von Interesse, da radikalisch polymerisierbare Monomere ebenfalls als Löscher für Initiatortriplettzustände wirken [1]. Deshalb widerspiegeln die $\Phi_{\text{PhCO-PBN}\cdot}$ die Initiierungseffektivitäten verschiedener Photoinitiatoren in besserer Weise als die Quantenausbeuten der Initiatorphotolyse.

3. Durchführung der Experimente

Für die Messungen wurde chromatographisch reines Benzen (Reachim) eingesetzt. Die Herstellung und Reinigung der Photoinitiatoren 1 - 12 erfolgte wie bereits beschrieben [32]. Benzilmonoximbenzoat 14 wurde aus Benzilmonoxim und Benzoylchlorid hergestellt [8] und aus Ethanol umkris-

tallisiert (Fp. 180 °C). Benzpinakolon 13 wurde aus Benzpinakol dargestellt [33]. Mehrfaches Umkristallisieren ergab einen Fp. von 137 °C.

Die ESR-Messungen wurden in Quarzröhrchen mit 3 mm Innendurchmesser durchgeführt. Zum Ausschluss von O₂ wurden die 200 µl enthaltenden Proberöhrchen 5 Zyklen von Einfrieren-Evakuieren (10⁻³ Torr)-Auftauen im Vakuum unterworfen und anschliessend im Vakuum abgeschmolzen.

Die Bestrahlung erfolgte direkt im Resonator des ESR-Spektrometers (E 3, Varian) bei Zimmertemperatur mit einer 250 W Hg-Höchstdrucklampe (DRSCH 250-3) in Verbindung mit zwei Quarzlinen, einem 365 nm Monochromatfilter (II-2, U.d.S.S.R.) und mehreren Abschwächungsfiltern (neutrale Graufilter). Dabei wurde das gesamte Probenvolumen von ca. 10 mm Höhe bestrahlt.

Als Referenzstandard für die absolute Spinkonzentration wurde ein CuCl₂·2H₂O Einkristall eingesetzt. Mit dessen Hilfe wurde ein im Resonator des Spektrometers fest angeordneter Rubinstandard geeicht, der bei jeder Messreihe mit aufgezeichnet wurde. Die Messung der PhCO—PBN-Konzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit erfolgte bei einer Amplitudenmodulation von 0,2 mT und wurden mit Hilfe ermittelter Formfaktoren ausgewertet. Die Spektren im Stationärzustand wurden bei einer Amplitudenmodulation von 0,05 bis 0,02 mT registriert. Die Bestrahlungsstärken wurden mit dem modifizierten Kaliumtrioxalatoferrat-Aktinometer [34] durch direkte Messung der Extinktion des Fe(II)-o-Phenanthrolin-komplexes (UV-VIS-Spektrophotometer SP 8000, Pye Unicam) im ESR-Röhrchen ermittelt. Je nach der Art des verwendeten Schwächungsfilters lagen sie im Bereich von 2×10^{-5} bis 9×10^{-8} Einstein l⁻¹ s⁻¹ und ermöglichten die Messungen der Konzentrationen bis zur Erreichung des stationären Zustandes in Zeiten ≤15 min.

Bei der Berechnung der Quantenausbeuten wurde der transmittierte bzw. von PBN absorbierte Anteil des Bestrahlungslichtes berücksichtigt. Der von den Photoinitiatoren absorbierte Anteil betrug durchschnittlich etwa 20% der eingestrahnten Lichtintensität.

Literatur

- 1 H. Baumann, H.-J. Timpe und H. Böttcher, *Z. Chem.*, **23** (1983) 197.
- 2 H. Baumann, H.-J. Timpe und H. Böttcher, *Z. Chem.*, **23** (1983) 394.
- 3 H.-J. Timpe und H. Baumann, *Chem. Technik.*, **36** (1984) 1.
- 4 H.-G. Heine und H. J. Traencker, *Progr. Org. Coat.*, **3** (1975) 115.
- 5 F. D. Lewis, R. T. Lauterbach, H.-G. Heine, W. Hartmann und H. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1519.
- 6 M. R. Sandner und C. L. Osborn, *Tetrahedron Lett.*, **5** (1974) 415.
- 7 A. Borer, R. Kirchmayr und G. Rist, *Helv. Chim. Acta*, **61** (1978) 305.
- 8 G. A. Delzenne, U. Laridon und H. Peeters, *Eur. Polym. J.*, **6** (1970) 933.
- 9 W. Schnabel, *Photogr. Sci. Eng.*, **23** (1979) 154.
- 10 J.-P. Fouassier und A. Merlin, *J. Photochem.*, **12** (1980) 17.
- 11 E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.*, **4** (1971) 31.

- 12 V. E. Zubarev, V. N. Belevskij und L. T. Bugaenko, *Usp. Khim.*, 48 (1979) 1361.
- 13 M. J. Perkins, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 17 (1980) 1.
- 14 V. E. Zubarev, *Metod Spinovykh Lovušek*, Moskauer Universität, Moskau, 1984.
- 15 D. Rehorek, *Z. Chem.*, 20 (1980) 325.
- 16 A. Ledwith, P. J. Russel und L. H. Sutcliff, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1972) 1925.
- 17 E. R. Davis, unveröffentlichte Ergebnisse, in Y. Kotabe, K. Kuwata und E. G. Janzen, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 3024.
- 18 Y. Kotabe und K. Kuwata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 394.
- 19 Y. Kotabe, K. Kuwata und E. G. Janzen, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 3024.
- 20 S. Steenken, H. P. Schuchmann und C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 763.
- 21 B. Kraeutler, C. D. Jaeger und A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4903.
- 22 E. G. Janzen und B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5909.
- 23 H.-G. Heine, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1473.
- 24 P. Baas und H. Cerfontain, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1979) 1653.
- 25 E. G. Janzen und B. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4481.
- 26 H. Baumann, H.-J. Timpe, V. E. Zubarev, N. V. Fok, M. Y. Mel'nikov und Y. V. Raskasovskij, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
- 27 V. E. Zubarev, *Vsjesojuzny Sovescanie po radiacionej chimii organiceskii soedineni pamjati N.A. Bach*, Moskau, 1980, Seite 56.
- 28 E. G. Janzen und C. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8236.
- 29 T. Ikeda, H. Yamaoka, T. Matsuyama und S. Okamura, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 2329.
- 30 V. M. Fel'dman, S. P. Jariov und V. N. Belevskij, *Vestn. Mosk. Univ., Khim.*, 22 (1981) 571.
- 31 A. L. Bluhm und I. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1444.
- 32 H. Baumann, U. Müller, D. Pfeifer und H.-J. Timpe, *J. Prakt. Chem.*, 324 (1982) 217.
- 33 W. E. Bachmann, *Org. Synth.*, 14 (1934) 12.
- 34 K. C. Kurien, *J. Chem. Soc. B*, (1977) 2081.
- 35 H. Baumann und H.-J. Timpe, *Z. Chem.*, 24 (1984) 18 und 19.
- 36 W. Moore, G. S. Hammond und R. P. Foss, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2789.
- 37 H. Rudolph, H. J. Rosenkranz und H.-G. Heine, *Appl. Polym. Symp.*, 26 (1975) 157.
- 38 A. P. Darmanyan und G. Moger, *J. Photochem.*, 26 (1984) 269.