

Polarographische Untersuchungen zur Polymerisation konjugiert ungesättigter Ketone, 1. Mitt.:

Die säurekatalysierte Polymerisation von Methylvinylketon
in Methanol

Von

L. Holleck und S. Mahapatra*

Chemisches Institut der Hochschule Bamberg, Bundesrepublik Deutschland

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juli 1969)

Die polarographischen Kurven konjugiert ungesättigter Ketone — im vorliegenden Fall von Methylvinylketon (*MVK*) — zeigen in saueren Lösungen zeitliche Veränderungen als Folge einer Polymerisation. Die Wirkung der Zusätze von Protonendonatoren (starke und schwache Säuren) zu methanol. Lösungen von *MVK* auf Kurvengestalt und -lage sowie das zeitliche Absinken der Stufen gestattet den Polymerisationsmechanismus (Start-, Folge- und Abbruchreaktion) zu formulieren. Die polarographische Methode erweist sich zur Verfolgung und Aufklärung von derartigen Polymerisationsreaktionen, bei denen die Monomeren Reduktionsstufen zeigen, als geeignet.

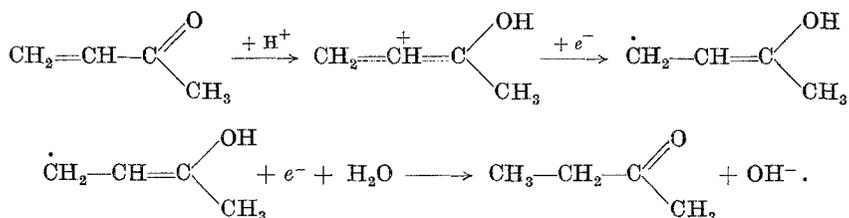
Polarographic Investigation of the Polymerization of Unsaturated Ketones, I: The Acid Catalyzed Polymerization of Methyl Vinyl Ketone in Methanolic Solution

Polarographic curves of conjugated unsaturated ketones — in the present case methylvinylketone (*MVK*) — in acid solutions change with time due to polymerization.

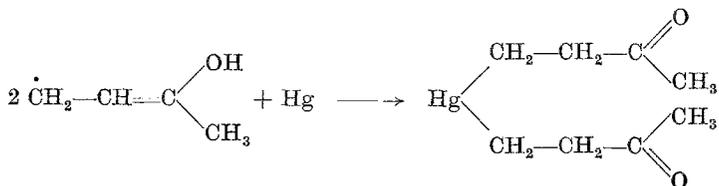
The effect of proton donors (strong and weak acids) to methanolic solutions of *MVK* on the shape and position as well as on the rate of decrease of the wave height allow to formulate the polymerization-mechanism (initiation-, propagation- and termination-reaction). The polarographic method proves to be suitable to observe and clarify polymerization reactions, if the monomer species show reduction-waves.

* Regional Research Laboratory, Bhubaneswar-4, Orissa, India.

Die polarographische Reduktion von Methylvinylketon (MVK)¹⁻³ erfolgt in gepufferten wäßr. Lösungen in zwei Einelektronenstufen. Das Halbstepotentiale der ersten Stufe in sauren Lösungen ist pH-abhängig, das der zweiten Stufe in alkalischer Lösung ist vom pH unabhängig. Die Protonierung ist in saurer Lösung sehr schnell und erfolgt vor der Elektrodenreaktion. In neutralem Bereich verlaufen Protonierung und Elektrodenreaktion gleichzeitig. Der Mechanismus der Elektrodenreaktion ist in wäßriger Lösung der folgende:



Im Bereich der ersten Stufe in sauren Pufferlösungen reagiert das entstehende Radikal wie folgt¹:



Um einerseits die Rolle der Protonierungsprozesse bei der Reduktion weiter zu klären, andererseits um in sauren Lösungen auftretende Polymerisationserscheinungen zu verfolgen, wurden Untersuchungen in wasserfreien — methanolischen — Lösungen angestellt, über die im folgenden berichtet wird.

Experimenteller Teil

Alle verwendeten Chemikalien waren vom besten Reinheitsgrad. Die Polarogramme wurden nach Vermischung der bereits entlüfteten Lösungen mit dem Radiometer-Polarograph PO 4 registriert unter Verwendung einer Kalomelelektrode (1,0M-LiCl_{aq}) als Bezugslektrode.

¹ L. Holleck und D. Marquarding, Naturwiss. **49**, 468 (1962); D. Marquarding, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1961).

² C. W. Johnson, C. G. Overberger und W. J. Seagers, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1495 (1953).

³ P. Martinet und J. Simonet, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 3533.

Ergebnisse

In Methanol zeigt *MVK* zwei Einelektronenstufen wie auch in wäßr. Lösungen bei pH-Werten zwischen etwa 4 und 6; das Halbstufenpotential liegt in Methanol bei $-1,49$ bzw. $-1,87$ Volt; die logarithmische Analyse ergibt eine Neigung von $0,106$ bzw. $0,196$ V; beide Stufen sind demnach stark irreversibel.

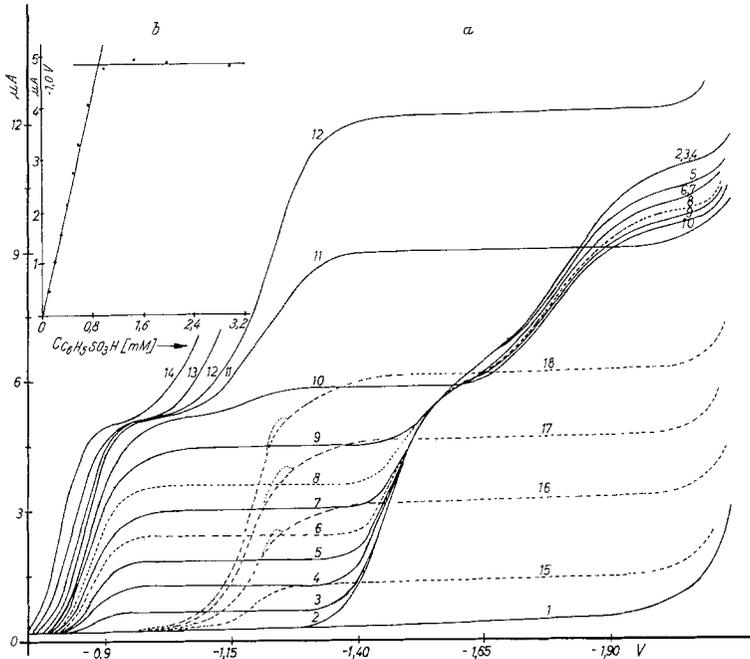


Abb. 1. Polarographische Stromspannungskurven (SSK) von *MVK* in Gegenwart von $C_6H_5SO_3H$ als Protonendonator in Methanol (Kurven gleich nach der Mischung aufgenommen); 1. Grundelektrolyt (0,1 Mol/l LiCl). 2. Grundelektrolyt + 0,001 Mol/l *MVK*. 3.—14. 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 5 und $10 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $C_6H_5SO_3H$ (mit 0,001 Mol/l *MVK*). 15.—18. 0,2; 0,5; 0,75 und $1,0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $C_6H_5SO_3H$ (ohne *MVK*)

Zur Untersuchung der Protonierungsreaktion in methanol. Lösung wurden sowohl starke als auch schwache Säuren in wachsender Menge zu einer Lösung von *MVK* zugesetzt und die Polarogramme unmittelbar nach jeder Zugabe des Protonendonators registriert.

Dabei ergab sich:

1. mit starken Säuren ($C_6H_5SO_3H$, $HClO_4$ etc.) wird ein Teil der ersten Stufe von *MVK* um 600 bis 700 mV in positiver Richtung verschoben (Abb. 1a),

2. die neue Stufe entspricht der Reduktion von *MVK* unter Beteiligung des Protonendonators (Protonenübertragung vor Elektronenaufnahme) und ihre Höhe ist der Konzentration der zugefügten Säure (bis zu einem Äquivalent) proportional (Abb. 1b),

3. nach Zugabe des Protonendonators ($C_6H_5SO_3H$) nehmen die Höhen sowohl der vorverlagerten Stufe wie auch der restlichen *MVK*-Stufen zeitlich ab. Befindet sich *MVK* im Überschuß gegenüber der Säure, sinkt die Stufe mit Protonenbeteiligung langsamer als die übrigen *MVK*-Stufen,

4. Symbat mit dem zeitlichen Absinken und schließlichen Verschwinden auch der ersten Stufe baut sich bei einem Potential um $-1,2$ V eine neue Stufe auf, die der Wasserstoffabscheidung aus der bei der *MVK*-Reduktion nicht ver-

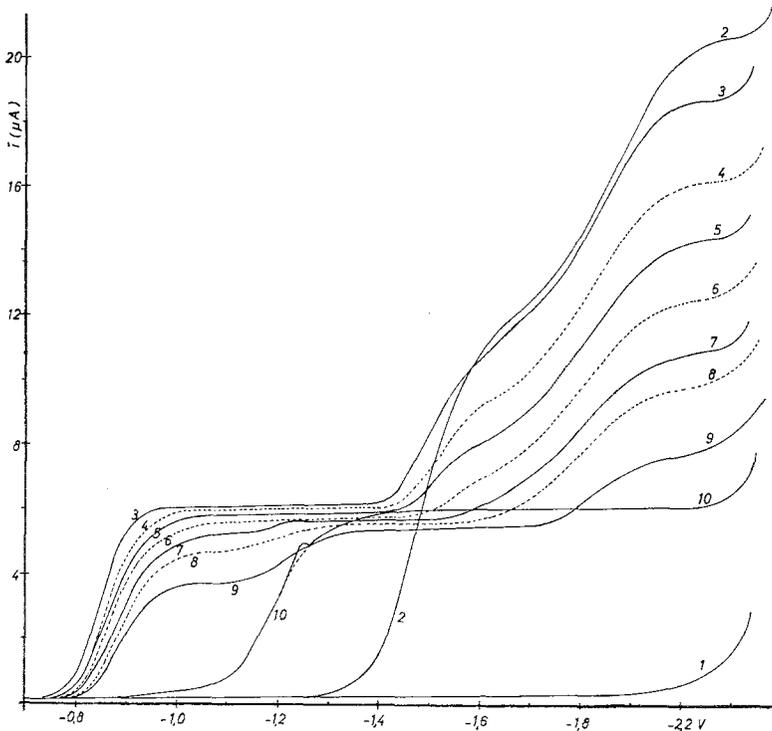


Abb. 2. Zeitliche Veränderung der Kurven von *MVK* ($2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) in Gegenwart von $C_6H_5SO_3H$ (10^{-3} Mol/l) in Methanol. Kurven 1 und 2 wie in Abb. 1, 3.—9. $\frac{1}{2}$, 11, 31, 51, 71, 91 und 146 Min. nach Mischung, 10. Grundelektrolyt + 10^{-3} Mol/l $C_6H_5SO_3H$

brauchten Säure entspricht (Abb. 2). Nach Beendigung der Reaktion verbleibt nur diese Säurestufe,

5. bei gegebener Konzentration von *MVK* nehmen beide Geschwindigkeiten des Absinkens der genannten Stufen mit wachsender Säurekonzentration zu. Für den Grenzstrom der ersten Stufe — verfolgt bei -1 Volt — ist dieses Absinken in Abb. 3 ersichtlich,

6. bei Zugabe von schwachen Säuren (z. B. $HCOOH$) ist das Ausmaß der Vorverlagerung der ersten *MVK*-Stufe geringer und tritt nur bei sehr hoher Säurekonzentration wesentlich in Erscheinung (Abb. 4).

Diskussion

Die geschilderten Ergebnisse zeigen, daß *MVK* in Gegenwart eines starken Protonendonators entweder eine säure-katalysierte Additions- oder Polymerisationsreaktion eingehen kann, ähnlich dem Verhalten des entsprechenden ungesättigten Aldehyds Acrolein^{4, 5}.

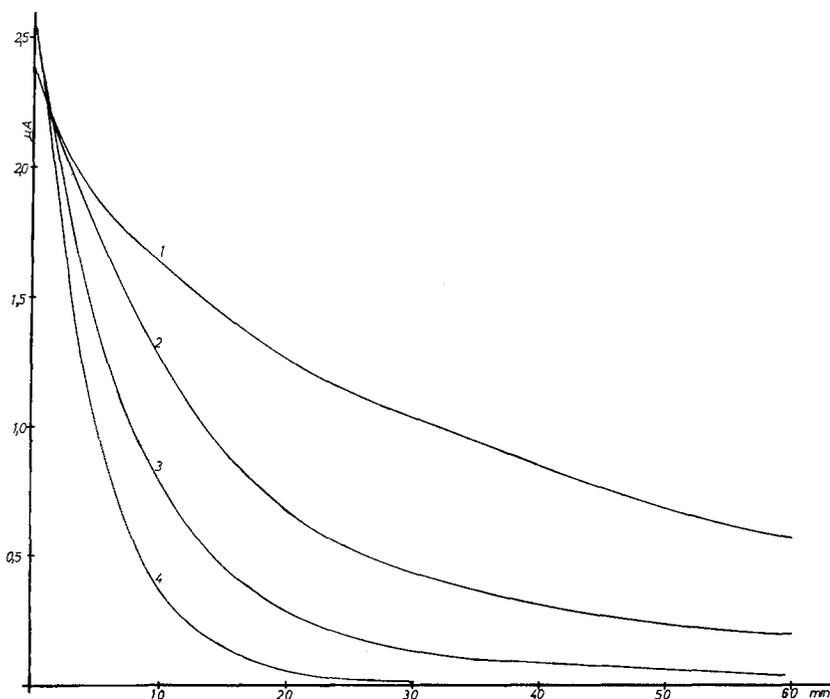


Abb. 3. Strom—Zeit-Kurven (bei $-1,0$ V) von *MVK* in Gegenwart von Säuren verschiedener Konzentration. 1.—4. $0,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l *MVK* + $2,5$; $5,0$; 10 und $20 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $C_6H_5SO_3H$

Da die Säurekonzentration zu Beginn und am Ende der Reaktion gleich groß ist, ist die Bildung einer Additionsverbindung zwischen *MVK* und der zugesetzten Säure $C_6H_5SO_3H$ auszuschließen.

Bezüglich einer denkbaren Additionsreaktion mit dem Lösungsmittel (Methanol) ist zu bemerken, daß eine solche Reaktion vom Lösungsmittel abhängig wäre und leicht nachzuweisen sein müßte. Die Absorptionsspektren von *MVK* in Methanol und Butanol wurden in Gegen-

⁴ C. W. Smith, „Acrolein“, Wiley & Sons, S. 110 (1962).

⁵ R. C. Schulz, Polymerization of Acrolein, S. 403 in „Vinyl polymerization“, Bd. 1, Marcel Dekker, N. Y. 1967.

wart von HClO_4 registriert. Das dabei beobachtete UV-Spektrum (Abb. 5, Kurven 3, 4) ähnelt dem eines nicht-konjugierten ungesättigten Ketons. Die langwellige Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ m}\mu$ entspricht dem $n-\pi^*$ -Übergang an der Ketogruppe des Dimeren und diejenige mit $\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ m}\mu$

offenbar dem gleichen Übergang bei einem Trimeren. Die kurzwellige Bande (mit $\lambda_{\text{max}} = 205 \text{ m}\mu$ in Methanol bzw. $209 \text{ m}\mu$ in Butanol) entspricht dem $\pi-\pi^*$ -Übergang der nicht-konjugierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Die Spektren in Methanol und Butanol sind

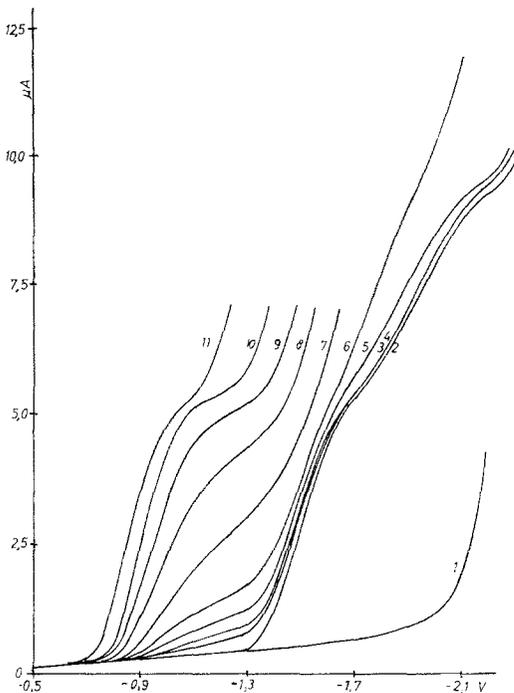


Abb. 4

Abb. 4. Strom—Spannungskurven von *MVK* in Gegenwart von HCOOH . 1. Grundelektrolyt (0,1 Mol/l LiClO_4 in Methanol). 2. Grundelektrolyt + $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l-*MVK*. 3.—11. 0,001; 0,002; 0,005; 0,050; 0,133; 0,533; 2,66 und 13,3 Mol/l HCOOH (mit 0,001 Mol/l *MVK*)

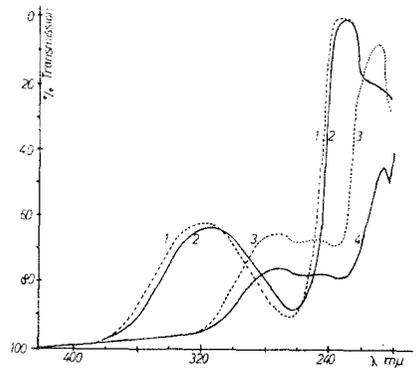


Abb. 5

Abb. 5. UV-Spektren von 10^{-2} Mol/l-*MVK*; 1. in Methanol und 2. in Butanol. 3. und 4. wie 1. und 2., jeweils + 10^{-2} M- HClO_4 (1-cm-Küvette)

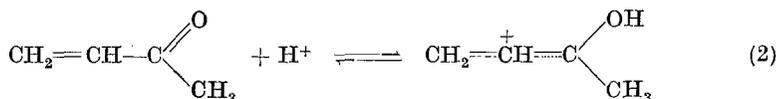
überdies ähnlich. Alle diese Ergebnisse zeigen an, daß das oben beschriebene Verhalten nicht auf eine säure-katalysierte Additionsreaktion von *MVK* mit Methanol zurückzuführen ist.

Ein Protonendonator-Zusatz zu Lösungen von substituiertem *MVK*, wie Isopropenyl-methyl-keton oder Mesityloxid, hat nicht die beim

MVK beobachteten Erscheinungen zur Folge. Hieraus kann geschlossen werden, daß die untersuchte Reaktion eine säure-katalysierte Polymerisation ist, ähnlich derjenigen von Acrolein, das sich über einen radikalischen⁶, kationischen⁷ und anionischen⁸ Mechanismus polymerisiert.

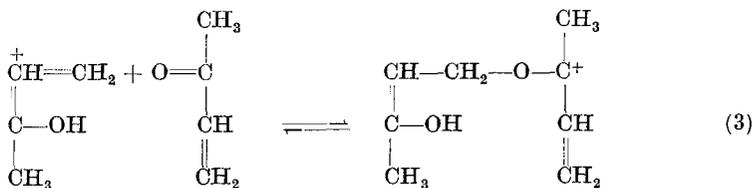
Die Polymerisation von *MVK* läßt sich nach unseren Befunden wie folgt darstellen.

Startreaktion



Das durch die katalysierende Säure ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ oder HClO_4) gebildete Carbonium-Ion leitet die Polymerisation ein und gibt auch Anlaß zur vorverlagerten polarographischen Stufe. Diese Stufe und die des Protonendonators ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$) haben Halbstufenpotentiale um $-0,85$ bzw. $-1,2$ V. Die logarithmische Analyse ergibt Neigungen von $0,062$ bzw. $0,096$ V; demnach ist die Stufe des protonierten *MVK* reversibler als die des Protonendonators. Die Folge- und Abbruchreaktionen der Polymerisation von *MVK* in sauren Lösungen lassen sich im weiteren über die Bildung des Dimeren (**D**) und Polymeren (**P**) formulieren:

Folgereaktionen

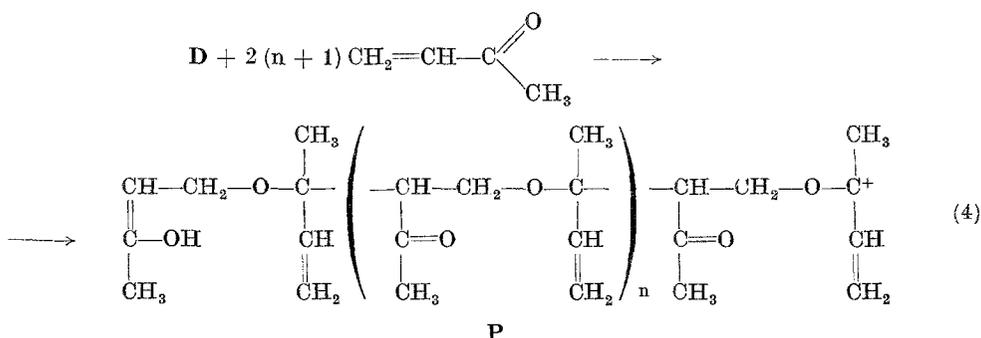
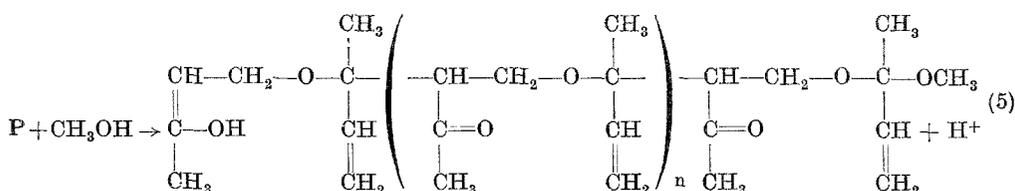


D

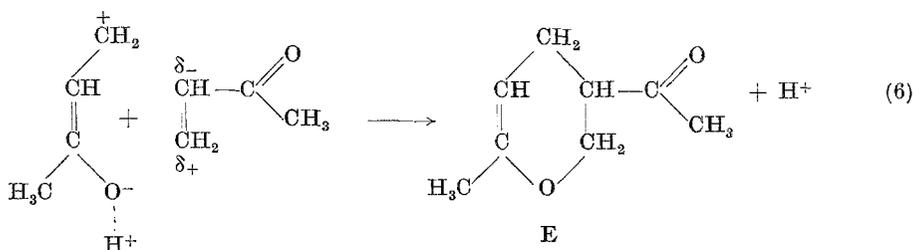
⁶ T. Matsuda, H. Yamakita und S. Fujii, Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku **14** (I), 13 (1965); Chem. Abstr. **65** (1966), 15 514 e; Y. Goto, Y. Tabata und H. Sobue, Kogyo Kagaku Zasshi **67**, 1276 (1964); Chem. Abstr. **62**, 7869 f. (1965).

⁷ L. E. Coleman, Jr. und N. A. Meinhardt, Fortschr. Hochpolym-Forsch., Bd. I (1959), S. 159.

⁸ T. Isuruta, R. Fujio und J. Kurukawa, Makromol. Chemie **80**, 172 (1964); S. Iwatsuki, Y. Yamashita und Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi **66**, 1162 (1963); Chem. Abstr. **60**, 9360 f. (1964).

*Abbruchreaktion*

Sowohl *MVK*⁹ als auch Acrolein¹⁰ bilden bei hohen Temperaturen in einer *Diels—Alder*-Reaktion Pyranverbindungen. Das IR-Spektrum von polymerem Acrolein⁵ zeigt die Gegenwart des Pyran-Rings an. Im Gegensatz aber zu den bei hoher Temperatur erhaltenen Produkten, wo 2-Formyl- oder 2-Acetyl-Dihydropyran gebildet werden, ist in Gegenwart von kationischen Katalysatoren die Bildung von 3-Formyl- oder 3-Acetyl-Dihydropyran (**E**) wahrscheinlich gemäß folgender Reaktionen:



Das Pyranderivat **E** kann sich auch durch Ringschluß aus dem Dimeren (**D**) bilden. Eine weitere Polymerisation kann an der Doppelbindung des Pyranrings erfolgen.

⁹ K. Alder, H. Offermanns und E. Rüden, Ber. dtsch. chem. Ges. **74 B**, 905 (1941).

¹⁰ K. Alder und E. Rüden, Ber. dtsch. chem. Ges. **74 B**, 920 (1941).

Die IR-Spektren von polymerem Acrolein⁵ (erhalten durch einen kationischen Prozeß), die Ähnlichkeit mit den hier für *MVK* erhaltenen zeigen, lassen analoge wiederholte Einheiten, wie in Schema 3 und 4 für *MVK* formuliert, erkennen. Es liegt daher nahe, solche Strukturen für das Dimere bzw. Polymere anzunehmen.

Auf der Grundlage obiger Beobachtungen wurden kinetische Untersuchungen bei konstantem Potential und unter Anwendung verschiedener Katalysatoren durchgeführt, über die in Kürze berichtet werden soll.

Schlußbetrachtung

Die Polarographie ist schon früher verschiedentlich zur Untersuchung von Polymerisationsreaktionen verwendet worden. Die hier verwendete Methode kann grundsätzlich auf alle Monomeren, die polarographische Stufen zeigen und eine Polymerisation in Gegenwart kationischer Katalysatoren eingehen, angewandt werden. Außerdem verdeutlicht diese Methode die Rolle der Protonen bei säurekatalysierter Polymerisation.

Dem DAAD danken wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (*S. M.*).