

## Über die Reduktionsformen einiger nichtenolisierenden aromatischer Ketone und Chinone, welche die Vinylpolymerisation zu initiieren vermögen

Von

I. B. Rashkov, Tz. G. Popov, Gr. S. Michailov, I. M. Panayotov  
und A. Z. Trifonov

Aus dem Institut für Organische Chemie  
der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. Dezember 1969)

Bekanntlich lösen die Reduktionsformen aromatischer Carbonylverbindungen (*ACV*) eine anionische Polymerisation von Vinylmonomeren aus. Das Vermögen der Reduktionsformen von *ACV*, den mit ihnen in Wechselwirkung tretenden Molekülen ein Elektron zu übertragen, wird von der Elektronenaffinität beider Partner bestimmt. Um Angaben bezüglich der Elektronenaffinität zu ermitteln, wurden die Potentiale der polarographischen Reduktion gemessen und mit den nach der *Hückel*-Methode berechneten Energiewerten des niedrigsten antibindenden Molekülorbitals korreliert. Für eine Reihe strukturell verwandter Verbindungen wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen den Halbstufenpotentialen der polarographischen Reduktion und des niedrigsten antibindenden Molekülorbitals gefunden. Die so erhaltene Reihe stimmt mit einer bereits früher aufgestellten überein.

Auf Grund quantenmechanischer Berechnungen und der gemessenen polarographischen Halbstufenpotentiale der *ACV* wurden die Änderungen der Freien Enthalpie, die Enthalpie-Änderung und die Gleichgewichtskonstante des Überganges eines Elektrons von der Reduktionsform zum Monomeren ermittelt. Ferner wurde der Zusammenhang zwischen Initiierungsvermögen der Reduktionsformen von *ACV* und der Elektronenaffinität diskutiert.

### *Reduced Forms of Some Nonenolizing Aromatic Ketones and Quinones Capable to Initiate Vinyl Polymerization*

It is known that the reduction forms of aromatic carbonyl compounds (*ACC*) initiate anionic polymerization of vinyl monomers. The ability of the reduction forms to transfer an electron to the interacting molecules is defined also by the electron affinity of the partners. To obtain data about the

electron affinity the half-wave potentials of polarographic reduction were measured and compared with the values of the lowest antibonding molecular orbital, according to the *Hückel's* method.

A linear correlation between the potentials of polarographic reduction and the energy of the lowest antibonding molecular orbit was found.

The results prove the correctness of the previously determined electroaffinity defined by electron transfers between the reduction forms and neutral molecules.

From the data of quantum chemical calculation and the polarographic reduction of *ACC* the changes of the free energy, enthalpy and the equilibrium constant for electron transfer reaction were calculated. The initiation ability of the reduction forms of *ACC* and the electron affinity discussed.

Bekanntlich initiieren die Reduktionsformen (*RF*) aromatischer Carbonylverbindungen (*ACV*), erhalten durch Einwirkung von Alkali-metallen in aromatischen Lösungsmitteln, die anionische Polymerisation von Vinylmonomeren<sup>1, 2, 3</sup>. Wir wiesen nach<sup>4</sup>, daß manche dieser Reduktionsprodukte imstande sind, eine Polymerisation auch durch Elektronenübertragung hervorzurufen. Da ihr Initiierungs-Vermögen durch die Elektronenaffinität der *ACV* bestimmt wird, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, Angaben über die Elektronenaffinität einer Reihe von *ACV* zu erhalten, deren *RF* fähig sind, eine Vinylpolymerisation zu initiieren.

Die Elektronenaffinität einer Verbindung läßt sich auf Grund der Energie des niedrigsten antibindenden Orbitals schätzen<sup>5</sup>. Bei manchen aromatischen Verbindungen<sup>6, 7</sup> ist der lineare Zusammenhang zwischen der Energie des niedrigsten antibindenden Molekül-Orbitals mit dem Halbstufenpotential der polarographischen Reduktion schon nachgewiesen. Bei der Reduktion solcher nicht enolisierenden Carbonylverbindungen in aprotischen Lösungsmitteln (Dimethylformamid [*DMF*], Dimethylsulfoxid [*DMSO*]) verläuft gewöhnlich der erste Schritt als

<sup>1</sup> A. Zilkha, P. Neta und M. Fraenkel, Proc. Chem. Soc. **1959**, 364; J. Chem. Soc. **1960**, 3357.

<sup>2</sup> D. Braun und W. Neumann, Makromol. Chem. **92**, 180 (1966).

<sup>3</sup> I. M. Panayotov und I. B. Rashkov, Commun. Deptmt. Chem. Bulg. Acad. Sci. (Sofia) **2**, 213 (1969).

<sup>4</sup> I. M. Panayotov, I. B. Rashkov und I. M. Yukhnovsky, Internat. Symposium on Macromol. Chem., Budapest, 1969, Preprint 3/40 (in Druck in Europ. Polym. J.).

<sup>5</sup> B. J. McClelland, Chem. Revs. **64**, 301 (1964).

<sup>6</sup> G. J. Hoijtink, Rec. trav. chim. Pays-bas **74**, 1525 (1955).

<sup>7</sup> J. Fueno, K. Morokuma und J. Furukawa, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **36**, 96 (1958); M. E. Peover, J. Chem. Soc. **1962**, 4540; M. E. Peover, Nature **193**, 475 (1962).

Einelektronen-Übergang, wobei sich ein Anionradikal (*AR*) bildet; bei negativeren Potentialen wird ein zweites Elektron übertragen und es entsteht ein Dianion (*DA*). Auf eine ähnliche Weise lassen sich *ACV* auch beim Kontakt mit Alkalimetallen reduzieren. Im Zuge unserer Untersuchungen wurden die Halbstufenpotentiale der polarographischen Reduktion der *ACV* mit den entsprechenden Energiewerten des anti-bindenden Orbitals verglichen.

### Experimenteller Teil

**Lösungsmittel:** *DMSO* wurde durch Rektifikation im Vak. an einer Kolonne vom Typ „Heligrad“ gereinigt und über einem Molekularsieb Linde 5 Å getrocknet. Tetrahydrofuran (*THF*) wurde auf die bereits beschriebene Weise<sup>3</sup> gereinigt und getrocknet.

**Aromatische Carbonylverbindungen:** Michlers Keton, 4-Methoxybenzophenon, 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, Xanthon, Fluorenon, Anthrachinon, Benzanthron — alles Handelspräparate — wurden durch mehrfaches Umkristallisieren und in einigen Fällen durch Destillation gereinigt und im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Die Darstellung von Benzoylnaphthalin, 9-Benzoylanthracen, 9-Benzoylphenanthren, 4-Benzoyldiphenyl<sup>8</sup>, Benzil, Acenaphthenchinon und Phenanthrenchinon<sup>3</sup> ist bereits beschrieben.

**Monomere:** Acrylnitril (*AN*) und Methylmethacrylat (*MMA*) wurden in bekannter Weise<sup>3</sup> gereinigt und getrocknet.

**Polymerisationsversuche:** Sie wurden in der bereits beschriebenen Weise<sup>3</sup> durchgeführt.

**Polarographische Reduktion:** Die zu untersuchende Lösung wurde zunächst 20 Min. mit reinem, trockenem  $N_2$  durchblasen. Die Strom—Spannungskurven wurden mit Hilfe eines Polarographen „Heyrovsky“ LP 55 (Laboratory přístroje, Prag) aufgenommen. Als indifferenten Elektrolyt wurde eine 0,1*m*-Lösung von Tetraäthylammoniumperchlorat benutzt. Die Konzentrationen der *ACV* waren von der Größenordnung  $10^{-3}$  Mol/l. Die Messungen erfolgten gegenüber Boden-Quecksilber. Die Halbstufenwerte wurden durch logarithmische Analyse<sup>9</sup> ermittelt.

**Quantenchemische Parameter und thermodynamische Größen:** Die Werte der Energie des ersten antibindenden Orbitals ( $E_{-1}$ ) wurden nach der Hückel-Methode (*HMO*) berechnet, indem man folgende Parameter benutzte.

$$\begin{array}{ll} h_O = 1,3 & K_{CO} = \sqrt{2} \\ h_{\bar{O}} = 2 & K_{C\bar{O}} = 0,9^{11} \\ h_{\bar{N}} = 1,3 & K_{CN} = 1^{10} \\ h_N = 0,5 & K_{C=N} = 1,4^{12} \\ h_{C(-CH_3)} = -0,5^{10} & K_{C-OCH_3} = 1 \\ h_{OCH_3} = 1 & \end{array}$$

<sup>8</sup> I. M. Juchnovsky, I. B. Raschkov und I. M. Panayotov, Mh. Chem. **101**, 1712 (1970).

<sup>9</sup> J. Tomeš, Coll. Czechosl. Chem. Commun. **9**, 12 (1937).

<sup>10</sup> A. Streitwieser, „Molec. Orbital. Theory of Org. Chem.“, Wiley, New York-London **1961**, S. 135.

<sup>11</sup> O. E. Polansky, Mh. Chem. **95**, 1281 (1964).

<sup>12</sup> I. Kuthan, Coll. Czechosl. Chem. Commun. **31**, 3593 (1966).

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  des Elektronenübergang-Prozesses wurde aus dem Halbstufenpotential der polarographischen Reduktion nach den Formeln berechnet<sup>13</sup>:

$$\Delta G = F(E_{\frac{1}{2}}^{In} - E_{\frac{1}{2}}^M) \text{ und } \ln K = -\Delta G/RT, \quad (1)$$

worin  $\Delta G$  die Änderung der Freien Enthalpie,  $F$  die Faradaysche Konstante,  $E_{\frac{1}{2}}^{In}$  und  $E_{\frac{1}{2}}^M$  die Halbstufenpotentiale des Polymerisationsinitiators ( $ACV$ ) bzw. des Monomeren ( $AN$  oder  $MMA$ ) bedeuten.

Die Werte von  $\Delta H$  wurden nach der Formel

$$\Delta H = (E_{-1}^{In} - E_{-1}^M) \cdot [\beta] \quad (2)$$

abgeschätzt, wo  $E_{-1}^{In}$  und  $E_{-1}^M$  die Energie des niedrigsten antibindenden Orbitals der entsprechenden Carbonylverbindung bzw. diejenige des Monomeren in  $\beta$ -Einheiten sind.

Der Wert von  $[\beta]$  wurde aus der Beziehung

$$\nu [\text{cm}^{-1}] = (E_{-1} - E_{+1}) \cdot [\beta] = \Delta m [\beta] \quad (3)$$

ermittelt, wo  $\nu [\text{cm}^{-1}]$  dem längstwelligen Übergang in den UV-Spektren von fünf der untersuchten Ketone entspricht;  $E_{-1}$ ,  $E_{+1}$  bezeichnen die Energien des niedrigsten antibindenden bzw. höchsten bindenden MO.

### Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die von uns ermittelten Halbstufenpotentiale sowie die Energien der ersten antibindenden Orbitale der untersuchten Ketone, Chinone und Monomeren enthalten.

In Übereinstimmung mit allgemeinen Literaturangaben wurde auch von uns bei den untersuchten Ketonen ein linearer Zusammenhang zwischen dem  $E_{\frac{1}{2}}$  und der Energie des ersten antibindenden Orbitals festgestellt (Abb. 1). Fluorenon und Xanthon wurden nicht berücksichtigt, weil sie strukturell stark von den übrigen Ketonen abweichen.

Sieht man von den Punkten 4 und 6 ab (Abb. 1), so läßt sich nach der Methode der kleinsten Quadrate ( $r = 0,997$ ) eine Gerade ziehen, die der Gleichung

$$E_{\frac{1}{2}}^I = 4,37 \cdot E_{-1} - 0,011 \quad (4)$$

genügt, wo  $E_{\frac{1}{2}}^I$  das aus der ersten Reduktionsstufe gemessene und in Volt ausgedrückte Halbstufenpotential ist, während  $E_{-1}$  die Energie des ersten antibindenden Molekularorbitals in  $\beta$ -Einheiten darstellt.

Die bei 1-Benzoylnaphthalin und 9-Benzoylanthracen beobachteten Abweichungen von der Korrelationsgeraden (Abb. 1) können nicht durch Non-Planarität dieser Moleküle allein verursacht werden, da 9-Benzoyl-

<sup>13</sup> H. Kawazura, Makromol. Chem. 59, 201 (1963).

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale und niedrigste antibindende HMO-Energien einiger *ACV*

| Nr. | Verbindung           | $-E_{\frac{1}{2}}^{\text{I}}$ (V) | $-E_{\frac{1}{2}}^{\text{II}}$ (V) | $E_{-1}(\beta)$ |
|-----|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| 1   | Michlers Keton       | 2,33                              | 2,69                               | 0,5192          |
| 2   | 4-Methylbenzophenon  | 2,00                              | 2,46                               | 0,4604          |
| 3   | 4-Methoxybenzophenon | 1,96                              | 2,35                               | 0,4733          |
| 4   | 1-Benzoylnaphthalin  | 1,89                              | 2,39                               | 0,3457          |
| 5   | Benzophenon          | 1,86                              | 2,27                               | 0,4174          |
| 6   | 9-Benzoylanthracen   | 1,73                              | 2,02 <sup>a</sup>                  | 0,2393          |
| 7   | 4-Benzoyldiphenyl    | 1,62                              | 2,17                               | 0,3834          |
| 8   | 9-Benzoylphenanthren | 1,52                              | 1,93 <sup>b</sup>                  | 0,3428          |
| 9   | Xanthon              | 1,58                              | 1,89 <sup>c</sup>                  | 0,5032          |
| 10  | Fluorenon            | 1,46                              | 2,20                               | 0,2407          |
| 11  | Benzanthron          | 1,11                              | 1,86                               | 0,2631          |
| 12  | Benzil               | 1,33                              | 1,88                               | 0,1917          |
| 13  | Anthrachinon         | 0,95                              | 1,54                               | 0,1452          |
| 14  | Acenaphthenchinon    | 0,94                              | — <sup>d</sup>                     | 0,2179          |
| 15  | Phenanthrenchinon    | 0,62                              | 1,37                               | 0,0929          |
| 16  | Acrylnitril          | 2,31                              | —                                  | 0,6393          |
| 17  | Methylmethacrylat    | 2,49                              | —                                  | 0,7189          |

a, b, c Die angegebenen Verbindungen ergeben bei ihrer polarographischen Reduktion auch eine dritte Stufe, deren Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{\text{III}}$  entsprechend die Werte  $-2,20$ ,  $-2,40$  und  $-2,37$  V besitzt.

d Das Acenaphthenchinon zeichnet sich in Dimethylformamidlösung durch vier Reduktionsstufen<sup>14</sup> aus.

phenanthren (bei welchem ähnliche sterische Verhältnisse wie bei 1-Benzoylnaphthalin vorliegen müßten) gut korreliert. Der Grund für die Abweichungen kann zur Zeit nicht sicher angegeben werden; für eine gute Korrelation müßte  $E_{-1}$  die Werte von  $0,4350 \beta$  (1-Benzoylnaphthalin), bzw.  $0,3993$  (9-Benzoylanthracen) besitzen.

Aus Tab. 1 und Abb. 1 ersieht man, daß mit der Abnahme der Energie des antibindenden Orbitals das polarographische Halbstufenpotential zu positiveren Werten verschoben wird; entsprechend wächst die Elektroaffinität der untersuchten Verbindung. Im Falle von Metallkomplexen der *ACV* lassen sich nicht nur aus diesen Angaben, sondern auch daraus, ob zwischen ihnen und den entsprechenden *ACV* Elektronenübergänge stattfinden, wie sie früher für eine Gruppe aromatischer Ketone nachgewiesen wurden<sup>8</sup>, Schlüsse bezüglich der Elektronenaffinität der Liganden (*ACV*) ziehen. Dabei soll hervorgehoben werden, daß die Bedingungen, unter denen diese Elektronenübergänge untersucht wurden, den Polymerisationsbedingungen näherstehen, als es bei der

<sup>14</sup> L. M. Panayotov und I. B. Rashkov, C. r. Acad. Bulg. Sci. **21**, 885 (1968).

polarographischen Reduktion der Fall ist. Die früher festgestellte Reihenfolge steigender Elektronenaffinitäten (Abb. 2) stimmt mit den aus  $E_{1/2}^I$  erhaltenen überein. In der zitierten Arbeit<sup>8</sup> wurde die Annahme gemacht,

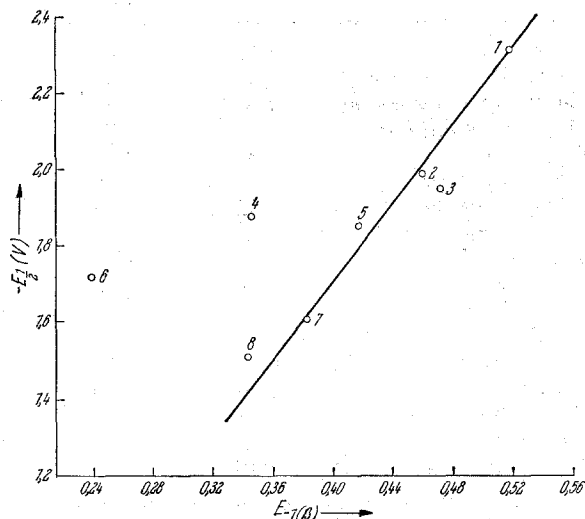


Abb. 1. Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale ( $E_{1/2}^I$ ) in Volt von der Energie des niedrigsten antibindenden Orbitals ( $E_{-1}$ ) in  $\beta$ -Einheiten. Die Ziffern entsprechen der Numerierung der Verbindungen in Tab. 1

daß die Nichtkoplanarität des 1-Benzoylnaphthalins zu einer Abnahme seiner Elektronenaffinität führt. In Einklang hiermit lassen sich bei Hinzufügen des *AR* des Benzophenons zum 1-Benzoylnaphthalin in der

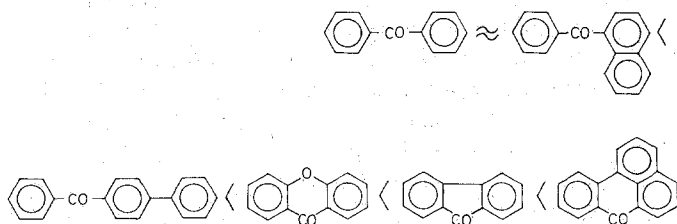
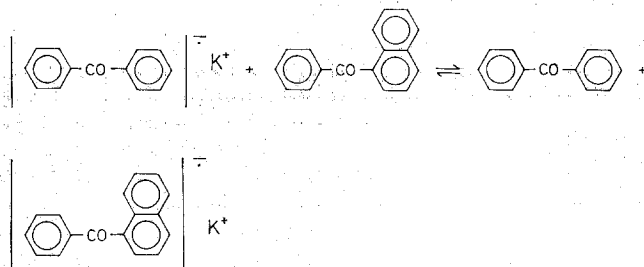


Abb. 2

Reaktionsmischung alle vier am Gleichgewicht beteiligten Partner feststellen. Dieses Gleichgewicht weist auf die vergleichbare Größe der  $E_{1/2}^I$ -Werte beider Verbindungen hin. Diese Annahme wird durch die gefundenen  $E_{1/2}^I$ -Werte von 1,890 V (1-Benzoylnaphthalin) bzw. 1,864 V (Benzophenon) bestätigt.

In einer früheren Arbeit<sup>4</sup> wurde gezeigt, daß es durchaus möglich ist, die Initiierung der *AN*-, bzw. der *MMA*-Polymerisation durch *AR* mancher *ACV* infolge Elektronenüberganges von dem *AR* zum Monomeren zu verwirklichen. Die Lage dieses Gleichgewichts wird von der



Elektronenaffinität der Reaktionspartner bestimmt. Wenn wir als Maß für die Elektronenaffinität der Reduktionsformen der *ACV* und des Monomeren das Halbstufenpotential  $E_{1/2}^I$  annehmen, läßt sich die Gleichgewichtskonstante *K* des Vorgangs berechnen<sup>13</sup> (Tab. 2). Wie auch andere Autoren<sup>13</sup> feststellten, streuen die *K*-Werte in dem breiten Bereich von 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>6</sup>. Natürlich besitzen diese Werte nur orientierenden Charakter. Den *DA* der aromatischen Ketone, die als aktivere Katalysatoren wirken und die Polymerisation auch des Styrols hervorgerufen<sup>2</sup>, entsprechen auch wesentlich negativere Reduktionspotentiale

Tabelle 2. Aus Gl. (1) berechnete Werte der Gleichgewichtskonstante für den Elektronenübergang von *RF* der *ACV* zu den jeweiligen Vinylmonomeren

| Nr. | $K_{293^\circ\text{K}}$ |                       |                       |                       |
|-----|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|     | Acrylnitril             |                       | Methylmethacrylat     |                       |
|     | Anionradikal            | Dianion               | Anionradikal          | Dianion               |
| 1   | 1,95                    | $3,24 \cdot 10^6$     | $1,58 \cdot 10^{-3}$  | $2,51 \cdot 10^3$     |
| 2   | $5,37 \cdot 10^{-6}$    | $4,74 \cdot 10^2$     | $4,79 \cdot 10^{-9}$  | $3,63 \cdot 10^{-1}$  |
| 4   | $6,17 \cdot 10^{-8}$    | $2,50 \cdot 10^1$     | $4,47 \cdot 10^{-11}$ | $1,96 \cdot 10^{-2}$  |
| 5   | $1,86 \cdot 10^{-8}$    | $2,14 \cdot 10^{-1}$  | $1,38 \cdot 10^{-11}$ | $1,66 \cdot 10^{-4}$  |
| 6   | $1,07 \cdot 10^{-10}$   | —                     | $8,91 \cdot 10^{-14}$ | —                     |
| 7   | $1,41 \cdot 10^{-12}$   | $3,30 \cdot 10^{-3}$  | $1,00 \cdot 10^{-15}$ | $2,57 \cdot 10^{-6}$  |
| 8   | $2,63 \cdot 10^{-14}$   | —                     | $1,86 \cdot 10^{-17}$ | —                     |
| 9   | $2,88 \cdot 10^{-13}$   | —                     | $1,95 \cdot 10^{-16}$ | —                     |
| 10  | $2,09 \cdot 10^{-15}$   | $1,17 \cdot 10^{-2}$  | $1,14 \cdot 10^{-17}$ | $9,12 \cdot 10^{-6}$  |
| 11  | $3,47 \cdot 10^{-20}$   | $1,55 \cdot 10^{-8}$  | $1,78 \cdot 10^{-24}$ | $6,31 \cdot 10^{-10}$ |
| 12  | $1,29 \cdot 10^{-17}$   | $4,10 \cdot 10^{-8}$  | $1,74 \cdot 10^{-21}$ | $3,24 \cdot 10^{-11}$ |
| 13  | $4,27 \cdot 10^{-24}$   | $5,13 \cdot 10^{-14}$ | $2,63 \cdot 10^{-27}$ | $4,07 \cdot 10^{-17}$ |
| 14  | $2,88 \cdot 10^{-24}$   | —                     | $1,51 \cdot 10^{-27}$ | —                     |
| 15  | $1,29 \cdot 10^{-30}$   | $6,03 \cdot 10^{-17}$ | $4,47 \cdot 10^{-33}$ | $4,68 \cdot 10^{-20}$ |

bzw. größere  $K$ -Werte. In Einklang mit den positiveren polarographischen Reduktionspotentialen der Chinone steht auch die niedrige katalytische Aktivität ihrer Reduktionsformen<sup>3</sup>. Andererseits sinkt mit Zunahme der Elektronenaffinität der  $ACV$  die Polymerisationsgeschwindigkeit von  $AN$  und  $MMA$  (Tab. 3).

Tabelle 3. Polymerisation von  $AN$  und  $MMA$ , durch die  $AR$  von  $ACV$  bewirkt (Lösungsmittel  $THF$ , Gegenion  $K^+$ , Zimmertemp.)

| $AR$ , in einer $10^{-2}$ Mol/l-Lösung gebildet | Qualitative Schätzung der Polymerisationsgeschwindigkeit des |                 |
|---|--|-----------------|
|   | $AN$ (2 Mol/l)   | $MMA$ (5 Mol/l) |
| 1   | explosionsartig  | sehr schnell*   |
| 4   | explosionsartig  | schnell         |
| 5   | explosionsartig  | schnell**       |
| 7   | schnell  | mäßig**         |
| 9   | schnell  | schnell**       |
| 10  | langsam***   | langsam***      |

\* Die Farbe der  $AR$ -Lösung verschwindet sofort.

\*\* Die Farbe der  $AR$ -Lösung verschwindet langsam.

\*\*\* Die Farbe der  $AR$ -Lösung bleibt bestehen.

Da die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerketten bei gleichen Versuchsbedingungen und Mechanismus unverändert bleiben soll, müssen die Differenzen in den Polymerisationsgeschwindigkeiten beim Initiieren mit verschiedenen Katalysatoren auf ungleiche Initiierungsgeschwindigkeiten zurückgehen. Die erhaltenen Ergebnisse weisen somit auf einen Zusammenhang zwischen der Initiierungsgeschwindigkeit der Polymerisation und der Elektronenaffinität der Ketone.

Der Wert für  $\beta$  in der Gl. (2) wurde aus Gl. (3) errechnet, da zwischen  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\Delta m$  ein lineares Abhängigkeitsverhältnis festgestellt wurde. Aus der nach der Methode der kleinsten Quadrate erhaltenen Ausgleichsgeraden ( $r = 0,951$ ), die von der nachstehenden Gleichung

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = 12\,392 \cdot \Delta m + 22\,032 \quad (5)$$

beschrieben wird, wurde  $\beta = -1,54$  eV berechnet.

Die für  $\Delta H$  erhaltenen Werte sind in der Tab. 5 enthalten. Sie ändern sich nach der Folge, in welcher die  $K$ -Werte abnehmen. Es muß hervorgehoben werden, daß bei einem großen Teil der untersuchten Ketone die Werte der Änderung der freien Energie gut mit den  $\Delta H$ -Werten übereinstimmen. (Für Reaktionen von diesem Typ wird angenommen<sup>13, 15</sup>, daß die Entropieänderungen unbedeutend sind und vernachlässigt werden können, d. h.  $\Delta H \approx \Delta G$ .)

<sup>15</sup> K. Higasi, H. Baba und A. Rembaum, „Quantum Org. Chem.“ im [russ.] Verlag Mir, Moskau, 1967, S. 343.



Tabelle 4. Spektren von *ACV*

| Nr. | $\lambda$ max** | $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\Delta m$<br>nach der HMO-<br>Methode |
|-----|-----------------|---------------------------|--|
| 7   | 291             | 34364                     | 1,0164                                 |
| 18* | 289             | 34602                     | 1,0408                                 |
| 3   | 283             | 35336                     | 1,0280                                 |
| 2   | 259             | 38610                     | 1,3300                                 |
| 5   | 253             | 39526                     | 1,4173                                 |

\* 4,4'-Dimethoxybenzophenon.

\*\* Nach Lit.<sup>16</sup>.Tabelle 5. Änderung der Freien Enthalpie beim Elektronenübergang von *AP* der *ACV* zu Vinylmonomeren

| Nr. | Acrylnitril            |                        | Methylmethacrylat      |                        |
|-----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|     | $\Delta G$<br>kcal/mol | $\Delta H$<br>kcal/mol | $\Delta G$<br>kcal/mol | $\Delta H$<br>kcal/mol |
| 1   | -0,46                  | 4,26                   | 3,77                   | 7,09                   |
| 2   | 7,11                   | 6,35                   | 11,28                  | 9,18                   |
| 3   | 8,15                   | 5,89                   | 12,32                  | 8,72                   |
| 4   | 12,04                  | 10,42                  | 13,90                  | 13,25                  |
| 5   | 12,74                  | 7,88                   | 14,50                  | 10,72                  |
| 6   | 13,43                  | 14,20                  | 17,51                  | 17,03                  |
| 7   | 15,96                  | 9,09                   | 20,13                  | 11,91                  |

 $\Delta G$ : Berechnet aus Gl. (1) nach Angaben in Tab. 1. $\Delta H$ : Berechnet aus Gl. (2) nach Angaben in Tab. 1 bei  $\beta = -1,54$  eV.

Wahrscheinlich existieren Grenzwerte von *K*, bei denen die *AR* nicht mehr imstande wären, ein Elektron zu übertragen und damit die Polymerisation einzuleiten. So z. B. soll der Grenzwert von *K* bei der Polymerisation des *MMA* zwischen den entsprechenden Werten für die Fälle mit dem Fluorenon und dem Benzil ( $1,14 \cdot 10^{-18}$  bzw.  $1,74 \cdot 10^{-21}$ ) liegen.

Zum Nachweis dieser Annahme und zur Aufklärung der Gründe für das Vorliegen dieses Grenzwertes ist eine zusätzliche Untersuchung des Polymerisationsvermögens und des Initiierungsmechanismus bei Vinylmonomeren unter der Wirkung der Reduktionsformen von aromatischen Carbonylverbindungen mit verhältnismäßig hohen Elektronenaffinitäten notwendig.

<sup>16</sup> K. Hiroyama, „Handbook of UV and Visible Absorption Spectra of Org. Compounds“, Plenum Press Data Division, New York, 1967, S. 166—170.