

ESR-Untersuchungen an kurzlebigen Radikalen während der Redoxpolymerisation einiger Monomeren:

Aufspaltungsparameter von Monomerradikalen

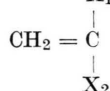
Von HANNS FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforschg. 19 a, 267—268 [1964]; eingegangen am 20. Januar 1964)

ESR-Untersuchungen an freien Radikalen, die im Verlauf der radikalischen Polymerisation ungesättigter Verbindungen (Monomere) auftreten, sind bereits von vielen Autoren publiziert worden¹. Jedoch wurden alle bisher veröffentlichten ESR-Spektren an festen Substanzen gewonnen. Infolge der dabei eintretenden Anisotropieverbreiterung der Einzellinien waren sie im allgemeinen nur mäßig aufgelöst und einer exakten theoretischen Analyse nicht zugänglich.

Wir haben bereits in einer früheren Arbeit² gezeigt, daß hochaufgelöste und dadurch auch leicht analysierbare ESR-Spektren kurzlebiger Radikale während der radikalischen Polymerisation von Monomeren in wäßriger Phase beobachtet werden können, wenn man ein Durchflußsystem anwendet und zum Start der Polymerisation das Redoxsystem $\text{TiCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ benutzt. Im allgemeinen werden dabei bei einem Monomeren der Struktur X_1 bereits zwei verschiedene Radikal-



typen beobachtet:

1. Monomerradikale $(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C})$ und $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ | \\ \text{X}_2 \end{array}$
2. Wachstumsradikale $(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{C})_n\text{CH}_2-\text{C})$ mit $n \geq 1$. $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ | \\ \text{X}_2 \end{array}$

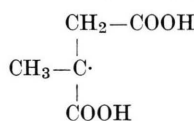
Diese beiden Radikaltypen unterscheiden sich in den Aufspaltungsparametern ihrer $\beta\text{-CH}_2$ -Protonen. Ihre relativen Intensitäten in den ESR-Spektren der polymerisierenden Systeme hängen von der anfänglichen Monomerenkonzentration ab: Bei niedrigen Monomeren-

konzentrationen überwiegen die Monomerradikale, bei hohen die Wachstumsradikale.

In dieser Arbeit werden als weitere vorläufige Einzelergebnisse unserer Untersuchungen in Tab. 1* die Aufspaltungsparameter der Monomerradikale einiger Acryl-, Methacryl- und Itaconderivate angegeben.

Die ESR-Spektren dieser Radikale wurden mit einem Varian-Spektrometer bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die Konzentration der Monomeren in den polymerisierenden Lösungen betrug etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, die Durchlaufgeschwindigkeiten lagen im Bereich von $2 - 10 \text{ cm}^3/\text{sec}$.

Infolge der hohen Auflösung, die in der Spalte „Linienbreiten“ in Tab. 1 sichtbar wird, konnten die ESR-Spektren leicht nach den Aufspaltungsparametern analysiert werden. Auch die Zuordnung dieser Aufspaltungsparameter zu Protonen bestimmter Atomgruppen der Radikale konnte nach den bekannten einfachen Regeln³ erfolgen. Lediglich im Falle der Itaconsäure und des Dimethylitaconats war die Zuordnung der beiden CH_2 -Aufspaltungen zu den $-\text{CH}_2-\text{COOX}$ - und $-\text{CH}_2-\text{OH}$ -Gruppen, wie sie in der Tabelle angegeben wird, nicht selbstverständlich, sondern wurde entsprechend den Aufspaltungsparametern⁴ des Radikals



gewählt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß keine Aufspaltung durch $-\text{OH}$ und $-\text{COOH}$ Protonen beobachtet werden. Entweder sind diese Aufspaltungen kleiner als die Breite der Einzellinien, oder sie werden durch einen raschen Austausch dieser Protonen mit den Protonen des Wassers herausgemittelt. Die gefundenen Aufspaltungsparameter aller übrigen Protonen stimmen in ihrer Größenordnung gut mit Werten vergleichbarer Radikale⁵ überein. Jedoch treten bei voneinander verschiedenen Radikalen mit gleichen Substituenten bestimmte Unterschiede in den Aufspaltungsparametern einzelner Protonen auf. So hängen z. B. die Aufspaltungsparameter der β -Protonen der $\text{HO}-\text{CH}_2$ -Gruppe, die allen Radikalen gemeinsam ist, beträchtlich von der Natur der weiteren Substituenten der Radikale ab. Eine eingehendere Untersuchung dieser Abhängigkeiten wird zusammen mit weiteren experimentellen Daten und einer Zusammenstellung der ESR-Spektren später veröffentlicht werden.

¹ R. BENSASSON, A. BERNAS, M. BODARD u. R. MARX, J. Chim. Phys. 60, 950 [1963] und weitere dort zitierte Arbeiten.

² H. FISCHER, Z. Naturforschg. 18 a, 1142 [1963].

* Tab. 1 auf S. 268.

³ D. J. E. INGRAM, Free Radicals as Studied by ESR-Spectroscopy, Butterworth, London 1958.

⁴ M. FUJIMOTO, J. Chem. Phys. 39, 846 [1963].

⁵ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. 39, 2147 [1963].



Radikal	Aufspaltungsparameter [Oe]			Linienbr. Δ Hms [Oe]
1. Acrylderivate	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(\text{HO}-\text{CH}_2-)$	a_{H}^{CH}	andere Aufspaltungen	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	27,58	20,45	—	1,3
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	26,62	20,73	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{COOCH}_3) = 1,14$	0,9
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	26,67	20,19	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3) = 1,52$	0,8
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	28,15	20,10	$a_{\text{N}}^{\text{CN}} = 3,53$	0,8
2. Methacrylderivate	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(\text{HO}-\text{CH}_2-)$	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$	andere Aufspaltungen	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	19,98	23,03	—	1,3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	20,12	23,01	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{COOCH}_3) = 1,48$	0,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	18,80	23,02	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3) = 1,44$	0,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	23,92	21,12	$a_{\text{N}}^{\text{CN}} = 3,44$	0,8
3. Itaconderivate	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(\text{HO}-\text{CH}_2-)$	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(-\text{CH}_2-\text{COO}-)$	andere Aufspaltungen	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	25,04	13,75	—	1,35
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	25,33	14,25	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{COOCH}_3) = 1,45$ (eine COOCH_3 -Gruppe)	0,9

Tab. 1. Aufspaltungsparameter von Monomerradikalen.