

sich aus Gl. (5) mit  $\tau_0/\ln 2 = T_{1,s}$

$$\frac{1}{T_{1,s}} = \frac{1}{M+1} \left( \frac{M}{T_1^I} + \frac{1}{T_{1,M}^{II}} \right). \quad (6)$$

Für  $T_{1,s} \ll T_1^I$  folgt hieraus  $T_{1,M}^{II} = T_{1,s}/(M+1)$ . Wir berechnen nun  $T_1$  für derartige Mischungen unter der Voraussetzung des sehr *langsamen* Protonenaustauschs zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3^I$  und dem jeweiligen  $\text{Al}_2\text{O}_3^{II}$ . Der Einfachheit halber verwenden wir dazu Zahlen, die bei unseren Experimenten auftreten:  $T_1^I = 45$  ms;  $T_{1,s} = 2,5$  ms. Das Ergebnis zeigt Abb. 4; die waagerechte Gerade entspricht dem sehr schnellen Protonenaustausch. Aus Tab. 2 bei SEL-

WOOD und SCHROYER<sup>3</sup> ergibt sich für  $0 \leq M \leq 85$  eine Zunahme von  $T_1$  von 7 auf 30 ms. Einen solchen flachen Anstieg von  $T_1$  läßt der in Abb. 4 erkennbare starke Einfluß der nicht imprägnierten Komponente bei konzentrationsunabhängiger Zugänglichkeit der paramagnetischen Zentren schon bei geringer Abweichung vom sehr schnellen Austausch als durchaus möglich erscheinen.

Für fördernde Diskussionen und zahlreiche Anregungen danken wir Herrn Prof. Dr. H. PFEIFER, Fräulein H. STRANG sei für die Durchführung numerischer Rechnungen gedankt.

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

VON HANNS FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforschg. **19 a**, 866—887 [1964]; eingegangen am 9. April 1964)

By application of a flow system ESR-spectra of 17 transient free radicals are observed in solution during redox-polymerization of some monomers. From the discussion of the splitting parameters a model of the steric structure of these free radicals is derived. A simple rule is given which allows the calculation of spin densities of substituted carbon radicals to a high degree of accuracy. In the frame of this work the so called 5+4-line spectrum of polymerization radicals of methacryl derivatives is completely explained, also.

Elektronenspinresonanz-(ESR)-Untersuchung an freien Radikalen, die im Verlauf der radikalischen Polymerisation ungesättigter Verbindungen (Monomere) auftreten, sind bereits von vielen Autoren publiziert worden<sup>1</sup>. Jedoch wurden alle bisher veröffentlichten ESR-Spektren an festen oder gelförmigen Proben gewonnen, in denen die Rekombination der reaktionsfreudigen Radikale unterdrückt ist. Durch die Anisotropieverbreiterung der einzelnen ESR-Linien, die bei solchen Proben praktisch immer auftritt<sup>2</sup>, waren die beobachteten ESR-Spektren im allgemeinen nur mäßig aufgelöst und einer exakten Analyse nicht zugänglich.

In jüngster Zeit sind zwei Methoden bekannt geworden, die die Aufnahme der ESR-Spektren kurzlebiger Radikale auch an flüssigen Proben gestatteten

und somit die Anisotropieverbreiterung umgehen:

(1) Nach der Methode von FESSENDEN und SCHULER<sup>3-6</sup> werden kurzlebige Radikale durch Bestrahlung flüssiger organischer Substanzen unmittelbar im Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers erzeugt und gleichzeitig vermessen. Zur Durchführung dieser Methode ist ein leistungsstarker VAN DE GRAAFF-Generator ( $E > 3$  MeV) als Strahlungsquelle erforderlich. Außerdem können nur Radikale mit nichtpolaren Substituenten untersucht werden. Bisher haben FESSENDEN und SCHULER eine umfangreiche Reihe niedermolekularer Kohlenwasserstoffradikale studiert und eingehend beschrieben<sup>6</sup>.

(2) DIXON und NORMAN<sup>7-10</sup> erzeugen kurzlebige Radikale organischer Verbindungen durch Anwendung eines Durchflußsystems. Zwei saure wäßrige

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

<sup>2</sup> D. J. E. INGRAM, Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, Butterworth, London 1958.

<sup>3</sup> R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. **33**, 935 [1960].

<sup>4</sup> R. W. FESSENDEN, J. Chem. Phys. **37**, 744 [1962].

<sup>5</sup> R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, Bericht des Mellon Instituts, Pittsburgh, RRL-112 [1963].

<sup>6</sup> R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. **39**, 2147 [1963].

<sup>7</sup> W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, Nature, Lond. **196**, 891 [1962].

<sup>8</sup> W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, Proc. Chem. Soc. **1963**, 97.

<sup>9</sup> W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. **1963**, 3119.

<sup>10</sup> W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, VI. Int. Symp. on Free Radicals, Vortrag AA, Cambridge 1963.



Lösungen von Wasserstoffperoxyd einerseits und Titan-(III)-chlorid andererseits, denen die organischen Substanzen zugefügt sind, werden in ständigem Fluß vor dem Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers gemischt und unmittelbar anschließend durch den Hohlraumresonator geleitet. Infolge der Redoxreaktion des Wasserstoffperoxyds mit dem Titanchlorid entstehen dabei Hydroxylradikale ( $\text{HO}\cdot$ ), die mit den organischen Substanzen zu kurzlebigen Kohlenstoffradikalen reagieren. Die ESR-Spektren dieser Radikale werden während des Durchflusses der Lösungen registriert. DIXON und NORMAN haben mit dieser Methode freie Radikale untersucht, die aus niedermolekularen organischen Alkoholen und Säuren entstehen.

Sie haben insbesondere festgestellt, daß freie Kohlenstoffradikale bei gesättigten Verbindungen durch Abspaltung von Wasserstoffatomen, bei ungesättigten Verbindungen durch Anlagerung von Hydroxylradikalen an die Doppelbindungen gebildet werden. Ein Nachteil der Durchflußmethode nach dem beschriebenen Schema ist, daß sie in ihrer einfachsten Form nur auf wasserlösliche organische Verbindungen angewandt werden kann.

Das Ziel der im folgenden dargestellten Arbeit war die Untersuchung freier Radikale während der Polymerisation von Monomeren an flüssigen Proben. Obwohl dazu im Prinzip beide Methoden benutzt werden können, wenden wir die weniger aufwendige Technik von DIXON und NORMAN an und beschränken uns auf wasserlösliche Verbindungen. Insbesondere werden freie Radikale während der Polymerisation von Acryl-, Methacryl- und Itaconderivaten untersucht. Alle beobachteten Radikale enthalten ein trigonales Kohlenstoffatom und entstehen durch Addition von Hydroxylradikalen an die Monomeren oder durch weitere Polymerisationsreaktionen dieser Radikale, wie es nach dem oben zitierten Befund von DIXON und NORMAN erwartet wird.

Nach der Beschreibung der theoretischen Grundlagen einer Analyse von ESR-Spektren solcher Radikale und der Versuchsanordnung in Abschnitt 1, stellen wir in Abschnitt 2 die beobachteten ESR-Spektren und ihre Deutungen dar. Eine eingehende Beschreibung der allgemeinen Eigenschaften von ESR-Spektren polymerisierender Systeme wird in Abschnitt 2.2 angegeben. In Abschnitt 3 werden

die Aufspaltungsparameter der Radikale und die Breiten der einzelnen ESR-Linien diskutiert. Dabei werden u. a. neuartige Regeln und Vorstellungen über Spindichteverteilungen und sterische Konfiguration der Radikale entwickelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird weiterhin das sogenannte 5+4-Linien-Spektrum des Polymerisationsradikals von Methacrylderivaten erstmals vollständig gedeutet.

Experimentelle Teilergebnisse, die in diesem Bericht auftreten, sind als kurze Originalmitteilungen bereits veröffentlicht worden (s. Anm. <sup>11-13</sup>).

## 1. Theoretische Grundlagen und experimentelle Einzelheiten

### 1.1 Theoretische Grundlagen

Die Lagen der einzelnen Übergangslinien in den ESR-Spektren freier Radikale in Lösung werden in erster Näherung durch die Formel

$$H_{\text{res}} = \frac{h\nu}{g\mu_B} - \sum_{\lambda} a_{\lambda} m_{I\lambda} \quad (1)$$

beschrieben<sup>2</sup>.  $g$  ist dabei der isotrope Anteil des  $g$ -Tensors der freien Radikale und setzt sich aus den Diagonalelementen dieses Tensors zu

$$g = \frac{1}{3} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz})$$

zusammen.  $m_{I\lambda}$  ist die magnetische Quantenzahl des Kerns mit der Nummer  $\lambda$ , dessen Kernmoment mit dem Elektronenmoment des Radikals magnetisch koppelt.  $a_{\lambda}$ , der sogen. Aufspaltungsparameter, ist ein Maß für die Größe der Kopplung und wird als isotroper Anteil des Aufspaltungstensors entsprechend zu  $g$  durch

$$a_{\lambda} = \frac{1}{3} (a_{\lambda xx} + a_{\lambda yy} + a_{\lambda zz})$$

gegeben. Die Summation ist über alle koppelnden Kerne auszuführen.

In zweiter Näherung wird Formel (1) durch additive Glieder quadratischer Abhängigkeit von  $m_{I\lambda}$  erweitert<sup>4</sup>. Ihnen entsprechen in den ESR-Spektren kleine Aufspaltungen vieler durch (1) gegebener Linien. Da wir solche Effekte 2. Ordnung nicht beobachtet haben (vgl. Abschnitt 3.5), wird im folgenden stets (1) ohne Änderungen zur Analyse der ESR-Spektren angewandt.

<sup>11</sup> H. FISCHER, Z. Naturforschg. **18a**, 1142 [1963].

<sup>12</sup> H. FISCHER, Z. Naturforschg. **19a**, 267 [1964].

<sup>13</sup> H. FISCHER, J. Polymer. Sci., Teil B (Letters), **2**, 529 [1964].

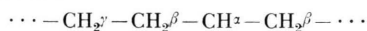
Formel (1) entsprechen

$$N = \prod_i (2I_i + 1) \quad (2)$$

Linien, wenn alle  $a_i$  voneinander verschieden sind. Sind dagegen gewisse  $a_i$  untereinander gleich oder stehen sie in ganzzahligen Verhältnissen zueinander, so fallen einzelne der  $N$  Linien zusammen und ihre Intensitäten addieren sich.

### 1.2 Nomenklatur

Wir bezeichnen, wie üblich<sup>2</sup>, koppelnde Protonen eines Radikals



je nach der Stellung der entsprechenden Wasserstoffatome zum Radikalkohlenstoffatom mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -...-Protonen. Weiterhin kennzeichnen wir die Aufspaltungsparameter durch folgende einfache Indizierung: Ein unterer Index gibt an, welcher Art eines koppelnden Kerns der Aufspaltungsparameter zugehört, ein oberer Index, welchem Substituenten des Radikals der Kern zugeschrieben wird. Zum Beispiel ist  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$  der Aufspaltungsparameter eines Protons einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Hat ein Radikal mehrere gleichartige Substituenten, so wird außerdem in einer Klammer hinter dem Aufspaltungsparameter angegeben, welcher größeren Atomgruppe in dem Radikal der im oberen Index bezeichnete Substituent angehört [z. B.  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{COOCH}_3)$ ]. Die Breite der Einzellinien geben wir als Abstand der Extremwerte ihrer ersten Ableitungen ( $\delta H_{\text{ms}}$ ) an.

### 1.3 Experimentelles

Die im Prinzip einfache Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die beiden Lösungen, von denen eine  $\text{TiCl}_3$ , die andere  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält, werden in den Vorratsbehältern  $L_1$  und  $L_2$  zubereitet. Von hier aus werden sie in ein evakuiertes Leitungssystem gesogen, vereinigen sich unmittelbar vor dem Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers in einer Mischzelle  $M$  und gelangen über ein Reduzierstück zur Durchflußregulierung  $R$  in das Auffangsgefäß  $B$ . Ein besonderer Vorteil dieser Anordnung ist die nur geringe Abhängigkeit der Durchflußgeschwindigkeit vom Stand der Lösungen in  $L_1$  und  $L_2$ .

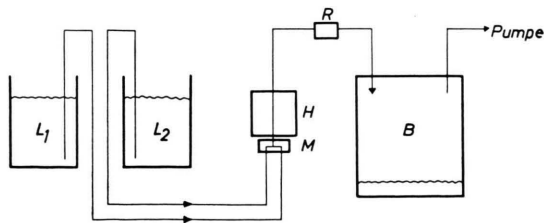


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Die Mischzelle wurde der von DIXON und NORMAN nachgebildet. Die Durchflußgeschwindigkeit der Lösungen konnte von  $1,5 - 10 \text{ cm}^3/\text{sec}$  variiert werden und betrug bei der Aufnahme der in Abb. 6–20 dargestellten ESR-Spektren  $2,6 \text{ cm}^3/\text{sec}$ . Zur Aufnahme eines Spektrums wurden jeweils  $2 - 2,5 \text{ l}$  beider Lösungen benötigt.

Bei den Messungen wurden die Konzentrationen der Komponenten des Redoxsystems in weitem Bereich verändert. Als günstigste Konzentrationen wurden ermittelt:  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,35 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{TiCl}_3) = 0,01 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,07 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Das zur Verfügung stehende Varian-ESR-Spektrometer arbeitet im X-Band und besitzt  $100 \text{ kHz}$ -Feldmodulation und einen  $6 \text{ Zoll}$ -Magneten. Es hatte bei unseren Untersuchungen eine Nachweisempfindlichkeit von etwa  $10^{12}$  Spins/Oe. Diese Nachweisempfindlichkeit mußte voll ausgenutzt werden, da die Radikalkonzentration in der Meßzelle etwa  $10^{15}$  Spins/Meßvolumen betrug und somit schwache Linien in den ESR-Spektren zum Teil nur  $10^{13}$  Spins entsprachen. Dies erklärt das teilweise niedrige Signal-Rausch-Verhältnis in den Abb. 6 bis 20.

Zur Ausmessung der ESR-Spektren diente ein Protonenresonanzfeldgeber, dessen Arbeitsfrequenz mit einer Frequenzdekade (ND 5, Schomandl K.G.) eingestellt wurde.

Die in Tab. 1 angegebenen Aufspaltungsparameter sind Mittelwerte aus jeweils mindestens 8 Messungen.

### 1.4 Substanzen

Folgende Redoxreagentien und Monomere wurden bei unseren Untersuchungen verwandt:

$\text{H}_2\text{O}_2$ : 30 Gew.-Proz. in  $\text{H}_2\text{O}$ , medizinisch rein;  $\text{TiCl}_3$ : 14,5–15,5 Gew.-Proz. in  $\text{H}_2\text{O}$ , Eisengehalt maximal 0,01%; Propionsäure; sämtlich von E. Merck A.G., Darmstadt. Methacrylsäure, stabilisiert mit 0,5% Kupferoleat; Methacrylsäuremethylester, stabilisiert mit 0,05% Hydrochinon; Methacrylsäureäthylester, stabilisiert mit 0,1% Hydrochinon; Methacrylnitril, stabilisiert mit 0,01% Hydrochinon; Acrylsäuremethylester, stabilisiert mit 0,1% Hydrochinon; Acrylsäureäthylester, stabilisiert mit 0,1% Hydrochinon; sämtlich von Röhm & Haas A.G., Darmstadt. Acrylsäure, stabilisiert mit 0,1% Hydrochinon; Acrylnitril, Maleinsäure, sämtlich von BASF, Ludwigshafen/Rhein. Itaconsäure und Dimethylitaconat von Pfizer & Co., New York. Crotonsäure von Farbwerke Hoechst A.G., Frankfurt/Main. Fumarsäure von Dr. Schuchard & Co., München.

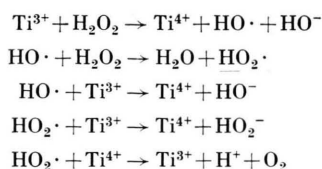
Eine Entstabilisierung der Monomere hatte keinen Einfluß auf die Struktur der ESR-Spektren.

## 2. ESR-Spektren und ihre Deutung

### 2.1 Zum Redoxsystem $\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

Das ESR-Spektrum von Lösungen, die nur die Redoxkomponenten enthalten, besteht im wesentli-

chen aus einer schmalen ( $\delta H_{ms} = 1,0$  Oe), etwas unsymmetrischen Einzellinie, die wir in Analogie zu anderen Autoren<sup>7, 9</sup> dem Hydroxylradikal ( $\text{HO}\cdot$ ) zuordnen. Außerdem ist sehr schwach und nur bei hohen Modulationsamplituden eine weitere breite Einzellinie sichtbar ( $\delta H_{ms} \approx 25$  Oe), die vermutlich dem Radikal  $\text{HO}_2\cdot$  entspricht<sup>7, 14</sup>. Das Auftreten dieser beiden Radikale ist vernünftig, da die Redoxreaktionen mit hoher Wahrscheinlichkeit nach dem folgenden Reaktionsschema ablaufen:



Dieser Mechanismus ist von vielen Autoren<sup>15, 16</sup> für das Redoxsystem  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  sichergestellt worden und kann auf unser System übertragen werden<sup>9</sup>, zumal die Bildung von molekularem Sauerstoff bei unseren Messungen stets beobachtet wurde.

## 2.2 Acrylsäure. Allgemeine Eigenschaften der ESR-Spektren polymerisierender Systeme

Im ESR-Spektrum von Lösungen, die neben den Redoxkomponenten Monomere enthalten, erwarten wir nach dem in Abb. 2 dargestellten vereinfachten Schema der radikalischen Redoxpolymerisation von Vinylmonomeren, außer der Einzellinie der Hydroxyl-Radikale Liniengruppen, die Kohlenstoffradikale zugeordnet werden können. Dabei sollte der Anteil der Hydroxylradikale in den Spektren mit wachsender Monomerenkonzentration sinken. Wenn weiterhin die ESR-Spektren der in Abb. 2 auftretenden Kohlenstoffradikale voneinander verschieden sind, erwarten wir eine Abhängigkeit der relativen Anteile auch dieser Radikale von der Monomerenkonzentration.

Die experimentellen Befunde entsprechen bei allen von uns untersuchten Monomeren dieser allgemeinen, aus dem vereinfachten Schema gefolgerten Erwartung. Das soll hier für den Fall Acrylsäure

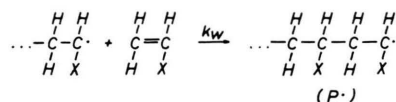
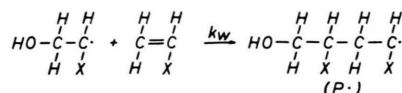
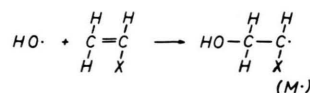
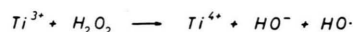
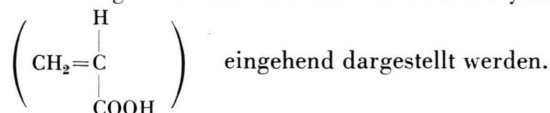
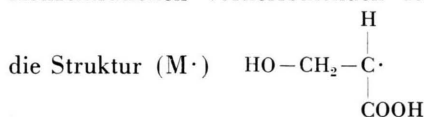


Abb. 2. Vereinfachtes Schema einer radikalischen Polymerisation.

In Abb. 3 sind einige ESR-Spektren angegeben, die bei verschiedenen Acrylsäurekonzentrationen aufgenommen wurden.

Nur bei sehr niedrigen Konzentrationen ( $c < 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) ist die Linie des Hydroxylradikals sichtbar. Bei höheren Konzentrationen wird sie vollständig durch ein linienreiches Spektrum ersetzt, dessen Struktur ebenfalls von der Acrylsäurekonzentration abhängt. Die genaue Analyse der Konzentrationsabhängigkeit aller Linien dieses Spektrums zeigt, daß es zwei Sorten von Radikalen zugeordnet werden muß, die beide je eine Gruppe von 2 gleichwertigen koppelnden Protonen und ein weiteres koppelndes Proton enthalten. Eine der beiden Radikalsorten überwiegt bei niedrigen, die andere bei hohen Acrylsäurekonzentrationen ( $c > 4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

Nach dem in Abb. 2 angegebenen Schema ist mit diesem Befund auch die Struktur dieser beiden Radikaltypen unmittelbar evident: Die bei niedrigen Konzentrationen vorherrschenden Radikale haben



Sie entstehen durch Anlagerung jeweils einer Monomerkette an ein Hydroxylradikal. Die bei höheren Konzentrationen überwiegend auftretenden Ra-

<sup>14</sup> E. SAITO u. B. M. J. BIELSKI, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4467 [1961].

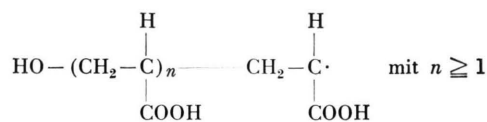
<sup>15</sup> F. HABER u. J. WEISS, Naturwiss. **20**, 948 [1932].

<sup>16</sup> W. G. BARB, J. H. BAXENDALE, P. GEORGE u. K. R. HARGRAVE, Trans. Faraday Soc. **47**, 462 [1951] und andere dort zitierte Arbeiten.



Abb. 3, Teil 1 und Teil 2: Acrylsäure. Variation der ESR-Spektren mit der Monomerenkonzentration. Eingezeichnet Linien von HO·, P· und M·. Eingehende Analyse siehe Abb. 6 und Abb. 7.

dikale sind dagegen echte Polymerisations- oder Wachstumsradikale (P·) der Struktur:



und werden durch weitere Anlagerung von Monomeren an die Radikale (M·) gebildet.

Die beiden Radikaltypen unterscheiden sich in den Aufspaltungsparametern ihrer  $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppen; Polymerisationsradikale mit verschiedenen  $n \geq 1$  unterscheiden sich in den ESR-Spektren offensichtlich nicht.

Die Abhängigkeit der Konzentrationen aller drei beobachteten Radikaltypen (HO·, M· und P·) von der Acrylsäurekonzentration, die aus Abb. 3 entnommen werden kann, ist in Abb. 4 nochmals dargestellt.

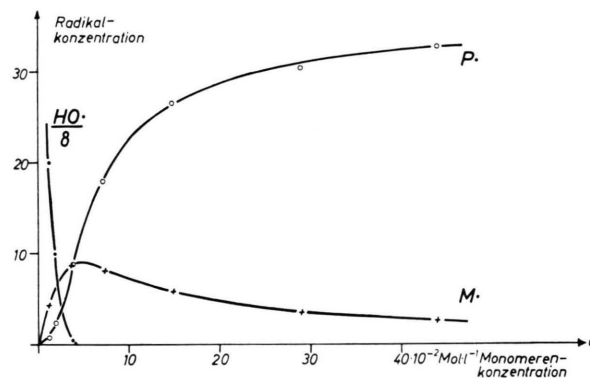


Abb. 4. Acrylsäure. Konzentration von HO·, M· und P· als Funktion der Monomerenkonzentration.

Aus dem Verlauf der Einzelkonzentrationen geht hervor, daß praktisch niemals eine Radikalsorte allein beobachtet werden kann. Die ESR-Spektren sind immer eine Superposition der Spektren mindestens zweier Radikalsorten. In Abb. 5 ist insbesondere das Verhältnis der beiden Radikalsorten P· und M· als Funktion der Acrylsäurekonzentration  $c$

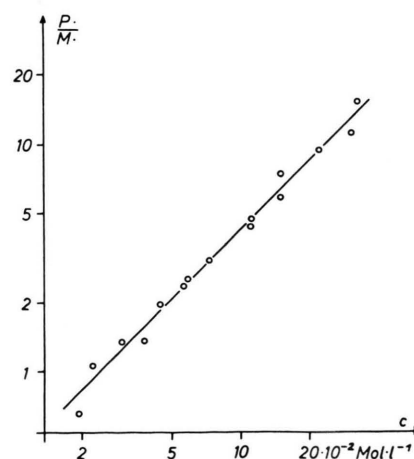


Abb. 5. Acrylsäure. Verhältnis  $[\text{P}\cdot]/[\text{M}\cdot]$  als Funktion der Monomerenkonzentration.

aufgetragen. Es genügt der linearen Beziehung

$$[P\cdot]/[M\cdot] = K \cdot c \quad (3)$$

in weitem Konzentrationsbereich.

Relationen und Kurvenverläufe, wie sie hier in Abb. 4 und 5 für die Radikale der Acrylsäure angegeben werden, gelten, bei allerdings anderen Konstanten  $K$  in (3) auch für alle weiteren von uns untersuchten Monomeren. Hierin spiegeln sich die reaktionskinetischen Eigenschaften der Substanzen, und es ist klar, daß aus solchen oder ähnlichen Messungen Aussagen über die Geschwindigkeitskonstanten von Kettenstart, -wachstum und -abbruch der Polymerisationsreaktionen (Abb. 2) erwartet wer-

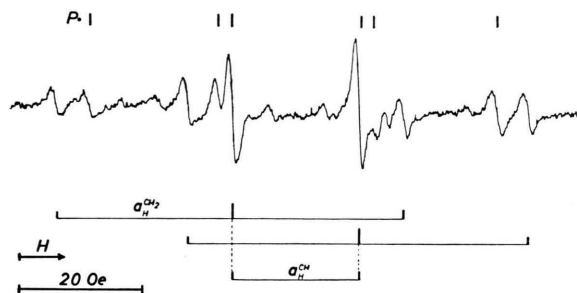


Abb. 6. Acrylsäure,  $c = 2,19 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

ESR-Spektrum des Radikals R 1:  $\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}\cdot$

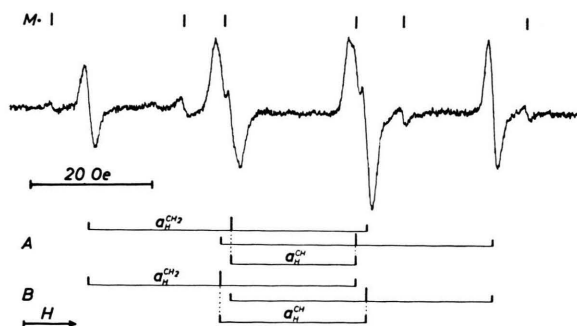
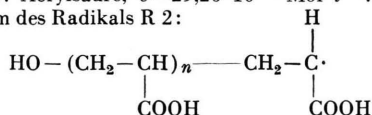


Abb. 7. Acrylsäure,  $c = 29,20 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .  
ESR-Spektrum des Radikals R 2:



den können. Dies wird in einer späteren Arbeit eingehender diskutiert werden.

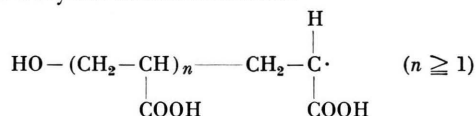
In den Abbildungen 6 und 7 sind zwei weitere ESR-Spektren der Radikale der Acrylsäure dargestellt<sup>17</sup>.

Abb. 6 enthält am unteren Rand die Analyse der



(lfd. Nr. R 1) nach Aufspaltungsparametern gemäß Gl. (1)<sup>18</sup>. Eine Aufspaltung durch Protonen der HO- und -COOH-Gruppen wird nicht beobachtet. Dies gilt auch für alle anderen von uns untersuchten Radikale mit solchen Gruppen. Am oberen Rand der Abbildung werden die bei der hier gewählten Konzentration des Monomeren schwächeren Linien der Polymerisationsradikale angegeben.

Abb. 7 zeigt ein ESR-Spektrum, das im wesentlichen Polymerisationsradikalen



(lfd. Nr. R 2) zugeordnet werden kann. Die Abbildung enthält außerdem die Linienlagen der Monomerradikale (R 1) am oberen Rand und im unteren Teil zwei mögliche Interpretationen A und B des Spektrums von R 2 nach Aufspaltungsparametern. Keine dieser beiden Interpretationen kann nach der Struktur des Spektrums unmittelbar angeschlossen werden, da sich die Einzellinien von R 2 stark überlappen und zum Teil auch mit Linien des Monomerradikals R 1 zusammenfallen. Aus der Größe der den Alternativen A und B entsprechenden Aufspaltungsparametern kann jedoch in Abschnitt 3.2 geschlossen werden, daß die Interpretation A wahrscheinlicher ist.

In einer Arbeit von OHNISHI und Mitarb.<sup>19</sup> ist ein ESR-Spektrum beschrieben worden, das ebenfalls Polymerisationsradikalen der Acrylsäure zugeordnet wurde. Es wurde an festen Acrylsäureproben aufgenommen und ist infolge der Anisotropieverbreiterung der Einzellinien (s. Einleitung) kaum in Einzellinien aufgelöst.

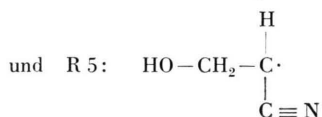
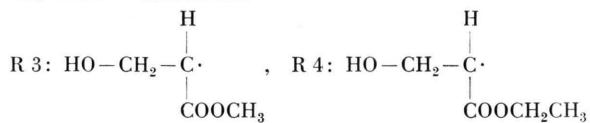
<sup>17</sup> Das in Abb. 6 und 7 eingeführte Interpretationsschema wird auch in allen folgenden Abbildungen beibehalten.

<sup>18</sup> Die Einzelwerte der Aufspaltungsparameter aller in Abschnitt 2 behandelten Radikale sind in Tab. 1 zusammengestellt.

<sup>19</sup> Y. SHIOJI, S. I. OHNISHI u. J. NITTA, J. Polymer. Sci., Teil A 1, 3373 [1963].

### 2.3 Acrylsäuremethylester, Acrylsäureäthylester, Acrylnitril

In den Abb. 8, 9 und 10 sind die ESR-Spektren der Monomerradikale



von Acrylsäuremethylester, Acrylsäureäthylester und Acrylnitril dargestellt.

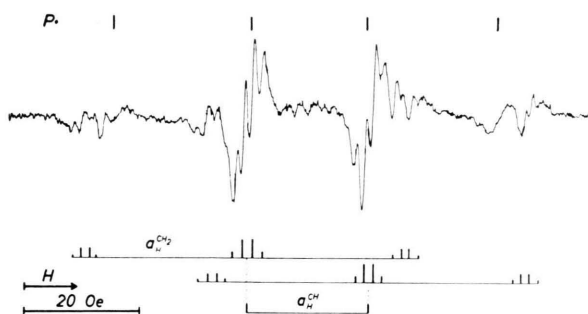


Abb. 8. Acrylsäuremethylester,  $c = 2,84 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

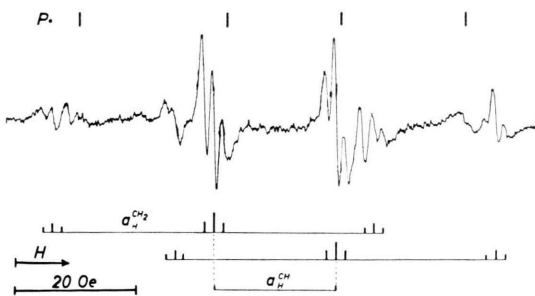
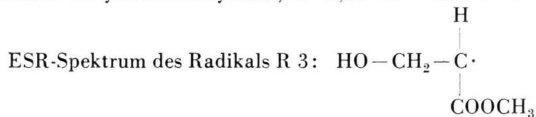
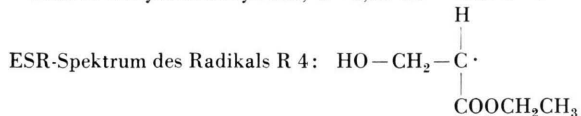


Abb. 9. Acrylsäureäthylester,  $c = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



Diese Spektren gleichen im Prinzip dem ESR-Spektrum der Monomerradikale der Acrylsäure (Abb. 6), weisen jedoch zusätzliche Aufspaltungen durch Protonen der Estergruppen, bzw. den Stickstoffkern der Nitrilgruppen auf.

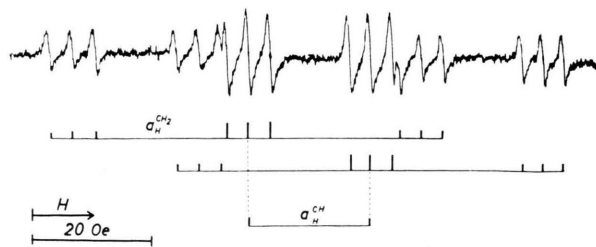
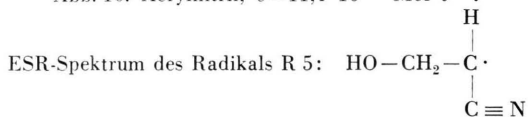


Abb. 10. Acrylnitril,  $c = 11,4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

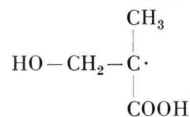


Der Aufspaltungsparameter der  $\beta$ -Protonen des Monomerradikals von Acrylnitril hängt von der Temperatur der Lösungen ab.

Die ESR-Spektren der Polymerisationsradikale von Acrylsäuremethylester und -äthylester wurden ebenfalls aufgenommen. Sie entsprechen dem Spektrum der Polymerisationsradikale der Acrylsäure (Abb. 7). Dagegen ist es im Fall des Acrylnitrils nicht gelungen, ein ESR-Spektrum zu erzeugen, das überwiegend Polymerisationsradikalen zugeordnet werden müßte.

### 2.4 Methacrylsäure

Das ESR-Spektrum der Monomerradikale R 6:



der Methacrylsäure ist in Abb. 11 wiedergegeben.

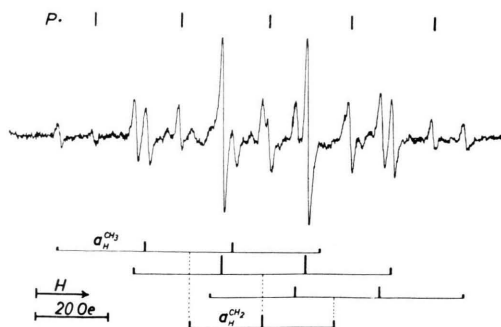
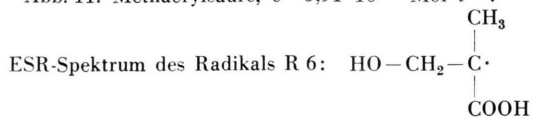


Abb. 11. Methacrylsäure,  $c = 5,91 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



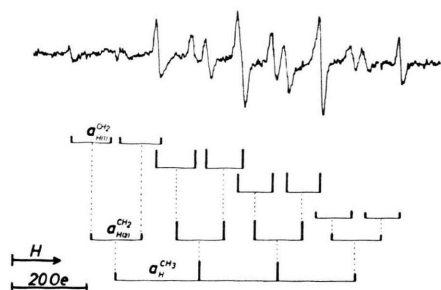
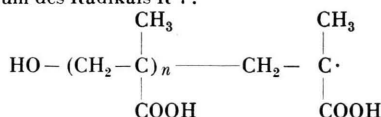
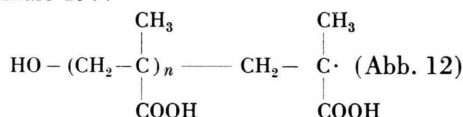


Abb. 12. Methacrylsäure,  $c = 40,7 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . ESR-Spektrum des Radikals R 7:



Ein ESR-Spektrum der entsprechenden Polymerisationsradikale R 7:



wurde bereits früher publiziert<sup>13</sup>. Es entspricht dem sogenannten „5 + 4“-Linien-Spektrum, das von vielen Autoren für die freien Radikale in bestrahlten festen Methacrylmonomeren und -polymeren, in mechanisch bearbeiteten Methacrylpolymeren und in gelartigen Proben polymerisierender Methacrylmonomere gefunden worden ist<sup>1, 20-29</sup>; ist jedoch wesentlich besser in Einzellinien aufgelöst.

Die in Abb. 12 eingezeichnete Analyse zeigt, daß die beiden  $\beta$ -Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Polymerisationsradikals R 7 nicht gleichwertig sind, sondern verschiedene Aufspaltungsparameter besitzen. Dadurch nimmt R 7, wie in Abschnitt 3.3 behandelt wird, unter allen von uns untersuchten Radikalen eine Sonderstellung ein.

Weiterhin zeigt Abb. 12, daß die Breite der einzelnen Linien charakteristisch vom zugeordneten Spinzustand der  $\beta$ -Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe abhängt: Linien, für die

$$m_{\text{H}(1)}^{\text{CH}_2} + m_{\text{H}(2)}^{\text{CH}_2} = \pm 1$$

ist, sind schmal, und Linien, für die

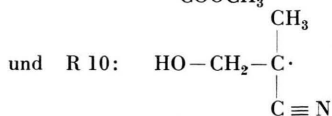
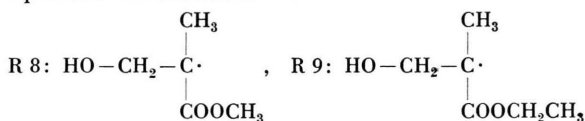
$$m_{\text{H}(1)}^{\text{CH}_2} + m_{\text{H}(2)}^{\text{CH}_2} = 0$$

ist, sind breit. Schließlich liefert ein Vergleich des bei  $39^\circ\text{C}$  aufgenommenen Spektrums der Abb. 12 mit dem früher bei  $47^\circ\text{C}$  gefundenen<sup>13</sup>, daß sowohl die Aufspaltungsparameter der  $\text{CH}_2$ -Protonen als auch die Linienbreiten der einzelnen Hyperfeinkomponenten von der Meßtemperatur abhängen.

Diese Eigenschaften der von uns beobachteten Spektren hat auch das sogen. „5 + 4“-Linien-Spektrum<sup>1, 20-29</sup>. Infolge der geringeren Auflösung dieses an festen oder gelförmigen Proben gewonnenen Spektrums haben sie zum Teil zur Mißinterpretation geführt. In Abschnitt 3.3 kann jedoch gezeigt werden, daß sie vollständig durch eine vernünftige sterische Konfiguration des Polymerisationsradikals erklärt werden können.

## 2.5 Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäure-äthylester, Methacrylnitril

Die Abbildungen 13, 14 und 15 zeigen die ESR-Spektren der Monomerradikale



von Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureäthylester und Methacrylnitril.

Wie bei den Acrylderivaten (Abschnitt 2.3) entsprechen auch hier die Spektren dem ESR-Spektrum des Monomerradikals der Methacrylsäure (Abb. 11) zuzüglich einiger Aufspaltungen durch Kernspins der Ester- und Nitrilgruppen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind im Balkenschema unter den Abb. 13 – 15 diese Aufspaltungen weggelassen worden.

<sup>20</sup> E. E. SCHNEIDER, M. J. DAY u. G. STEIN, *Nature*, Lond. **168**, 645 [1951].

<sup>21</sup> R. J. ABRAHAM, K. H. MELVILLE, D. W. OVENALL u. D. H. WHIFFEN, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1133 [1958].

<sup>22</sup> S. E. BRESLER, E. N. KAZBEKOV u. E. M. SAMINSKIJ, *Visokomolekuljarnie Soedinjenja*, USSR **1**, 132 [1959].

<sup>23</sup> C. H. BAMFORD u. J. C. WARD, *Polymer* **2**, 277 [1961].

<sup>24</sup> D. J. E. INGRAM, M. C. R. SYMONS u. G. M. TOWNSEND, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 409 [1958].

<sup>25</sup> K. HOTTA u. R. S. ANDERSON, IV. Int. Symp. on Free Radicals, Washington 1959.

<sup>26</sup> L. H. PIETTE, in „NMR and ESR-Spectroscopy“, Pergamon Press, Oxford 1960.

<sup>27</sup> A. I. MILEVSKAJA u. M. V. VOLKENSTEIN, *Opt. i Spektroskopiya* **11**, 349 [1961].

<sup>28</sup> M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.* **1959**, 277.

<sup>29</sup> M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1186.

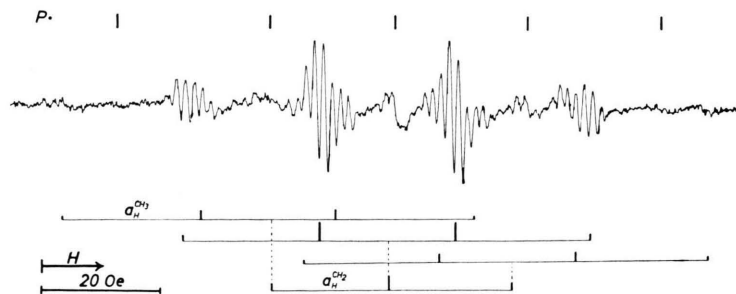


Abb. 13. Methacrylsäuremethylester,  
 $c = 2,34 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .  
 ESR-Spektrum des Radikals R 8:

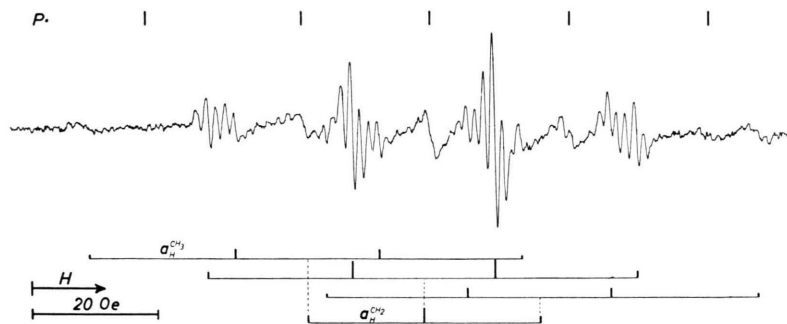
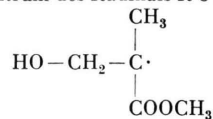


Abb. 14. Methacrylsäureäthylester,  
 $c = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .  
 ESR-Spektrum des Radikals R 9:

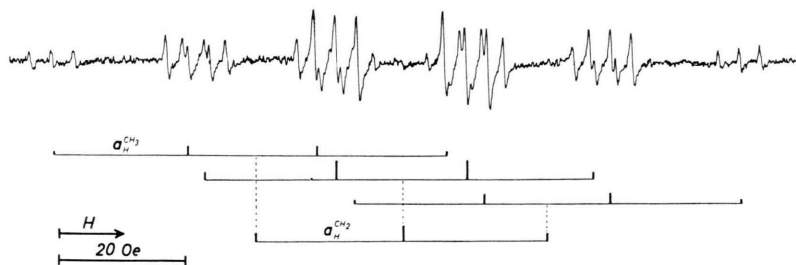
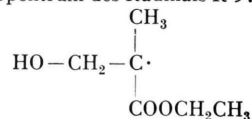
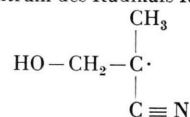


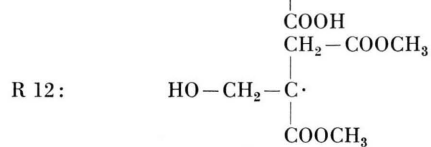
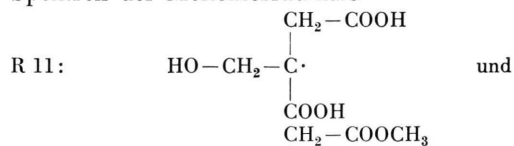
Abb. 15. Methacrylnitril,  
 $c = 17,9 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .  
 ESR-Spektrum des Radikals R 10:



Die ESR-Spektren der Polymerisationsradikale von Methacrylsäureestern gleichen dem Spektrum des Radikals R 7 (Abb. 12) der Methacrylsäure. Polymerisationsradikale von Methacrylnitril wurden nicht beobachtet.

### 2.6 Itaconsäure und Dimethylitaconat

In den Abbildungen 16 und 17 sind die ESR-Spektren der Monomerradikale



von Itaconsäure und Dimethylitaconat dargestellt.

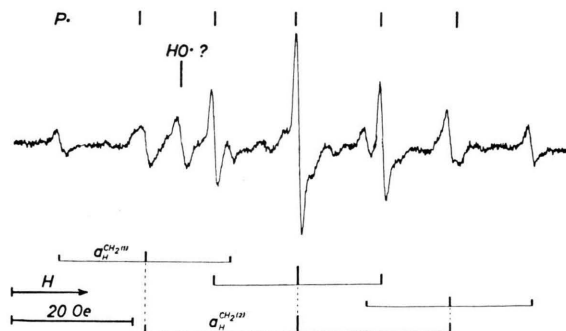
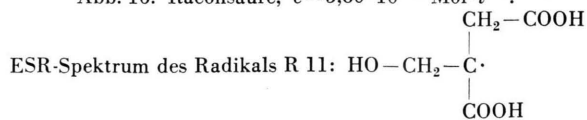


Abb. 16. Itaconsäure,  $c = 5,80 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



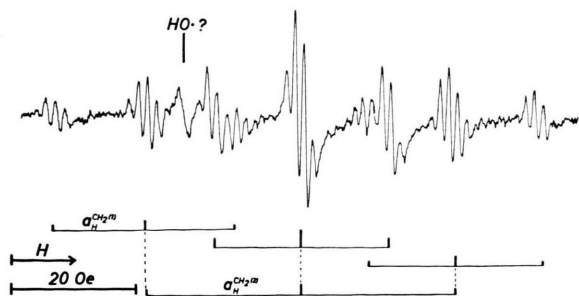
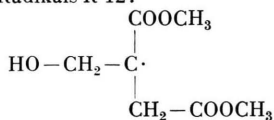
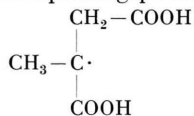


Abb. 17. Dimethylitaconat,  $c = 7,91 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .  
ESR-Spektrum des Radikals R 12:



Sie können durch zwei untereinander nicht gleiche Triplet-Aufspaltungen von  $\text{CH}_2$ -Protonen beschrieben werden. Bei Dimethylitaconat wird auch eine kleine Aufspaltung durch die Protonen einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe beobachtet. Wir ordnen versuchsweise die kleinere der beiden  $\text{CH}_2$ -Aufspaltungen den  $\beta$ -Protonen der  $\text{HO}-\text{CH}_2$ -Gruppe zu, in Analogie zu dem Verhältnis der Aufspaltungsparameter des Radikals<sup>30</sup>

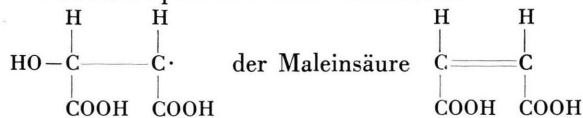


Die kleine  $\text{CH}_3$ -Aufspaltung beim Monomerradikal von Dimethylitaconat ist wahrscheinlich auf die Protonen der  $\alpha$ -ständigen  $-\text{COOCH}_3$ -Gruppe und nicht auf die  $\text{CH}_3$ -Protonen der  $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ -Gruppe zurückzuführen.

Außer den Linien der Monomerradikale zeigen Abb. 16 und 17 schwache Linien von Polymerisationsradikalen und eine relativ starke Einzellinie, die nur unsicher Hydroxylradikalen zugeordnet werden kann.

### 2.7 Malein-, Fumar- und Crotonsäure

Das ESR-Spektrum des Radikals R 13:



ist bereits von DIXON und NORMAN<sup>9</sup> beschrieben worden.

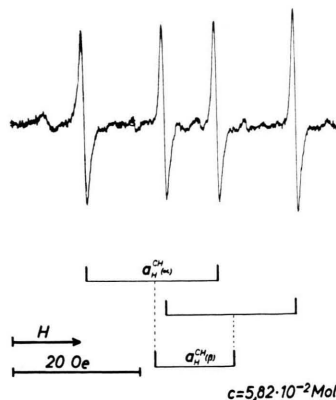
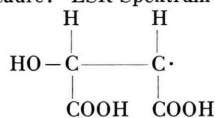
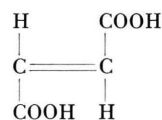


Abb. 18. Maleinsäure: ESR-Spektrum des Radikals R 13:



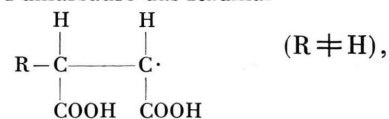
Die von diesen Autoren angegebenen Aufspaltungsparameter der beiden  $\text{CH}$ -Protonen stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit unseren Werten überein (vgl. Tab. 1). Wie DIXON und NORMAN ordnen auch wir die größere der  $\text{CH}$ -Aufspaltungen dem  $\alpha$ -Proton und die kleinere dem  $\beta$ -Proton zu. Dies wird in Abschnitt 3.2 und 3.3 durch weitere theoretische Überlegungen gestützt. Ferner wird dort gezeigt (vgl. Abb. 22), daß der Aufspaltungsparameter des  $\beta$ -Protons von der Temperatur abhängt.

Das ESR-Spektrum des Monomerradikals der Fumarsäure



ist mit dem in Abb. 18 angegebenen Spektrum des Monomerradikals R 13 der Maleinsäure identisch (vgl. Tab. 1). Dies ist verständlich, da die cis-trans-Isomerie dieser beiden Säuren bei der Radikalbildung verlorengeht.

WHIFFEN und Mitarbeiter<sup>31</sup> fanden in bestrahlten Einkristallen von Fumarsäure das Radikal



das in seiner Struktur unserem Monomerradikal R 13 ähnlich ist. Der isotrope Anteil des Aufspal-

<sup>30</sup> M. FUJIMOTO, J. Chem. Phys. **39**, 846 [1963].

<sup>31</sup> R. J. COOK, J. R. ROWLANDS u. D. H. WHIFFEN, J. Chem. Soc. **1963**, 3520.

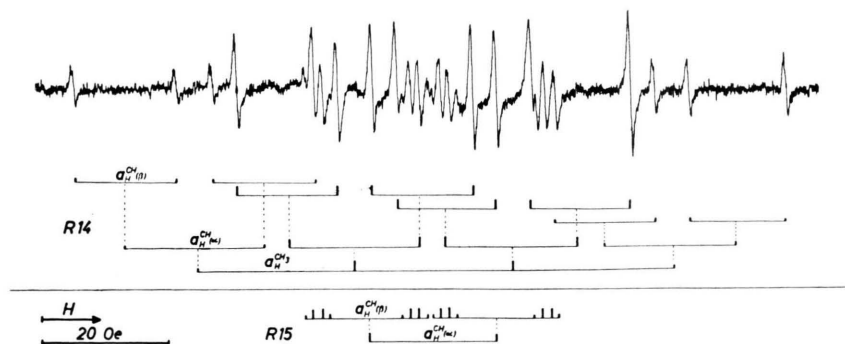
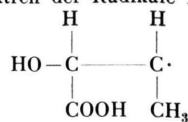
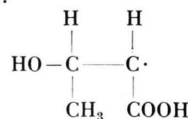


Abb. 19. Crotonsäure,  
 $c = 5,81 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  
 ESR-Spektren der Radikale R 14:

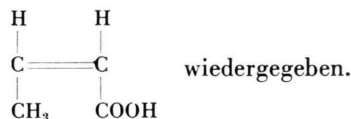


und R 15:

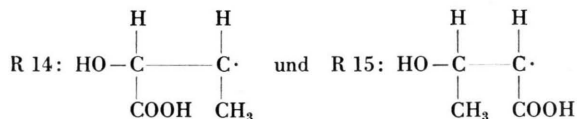


tungsparameters des  $\alpha$ -Protons wurde zu  $a_{\text{H}}^{\text{CH}}(\alpha) = 21,4 \text{ Oe}$  bestimmt und stimmt gut mit dem von uns gefundenen Wert  $a_{\text{H}}^{\text{CH}}(\alpha) = (20,70 \pm 0,04) \text{ Oe}$  überein.

In Abb. 19 wird das ESR-Spektrum der Monoradikale der Crotonsäure



Dieses Spektrum entspricht nicht einem Radikal, sondern muß durch zwei gleichzeitig auftretende Radikalsorten



interpretiert werden. Wie aus dem Interpretationschema hervorgeht, zeigen beide Radikale zwei verschiedene  $\text{CH}$ -Aufspaltungen. Die größere dieser Aufspaltungen ordnen wir, wie bei der Maleinsäure, dem  $\alpha$ -Proton zu. Weiterhin zeigen die ESR-Spektren beider Radikale Aufspaltungen durch die Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen.

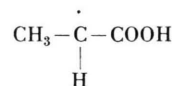
Ein Vergleich der Intensitäten der den beiden Radikalen R 14 und R 15 zugeordneten Linien zeigt, daß R 14 zu 69% und R 15 zu 31% bei der An-

lagerung der Hydroxylradikale an die Doppelbindung gebildet werden, daß also die Anlagerung an die  $\text{CHCOOH}$ -Gruppe der Säuren reaktionskinetisch bevorzugt ist.

Bei keiner der in diesem Abschnitt behandelten Säuren konnten wir ESR-Spektren erzeugen, die überwiegend Polymerisationsradikalen zugeschrieben werden müßten.

### 2.8 Propionsäure

Bei der Einwirkung von Hydroxylradikalen auf die gesättigte Verbindung Propionsäure ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) entstehen zu 54% Radikale R 16:



und zu 46% Radikale R 17:  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ .

Dem Radikal R 17 entsprechen zwei ungleichwertige  $\text{CH}_2$ -Aufspaltungen, von denen wir die größere den beiden  $\beta$ -Protonen zuordnen. (Vgl. Abschnitt 3.3.) Nach der in Abschnitt 2.2 angegebenen Definition sind R 16 und R 17 weder Monomer- noch Polymerisationsradikale. Sie entstehen durch Abspaltung von Wasserstoffatomen und sind in diese Arbeit nur aufgenommen worden, weil die Einzelwerte ihrer Aufspaltungsparameter für die in Abschnitt 3 folgenden Diskussionen wichtig sind.

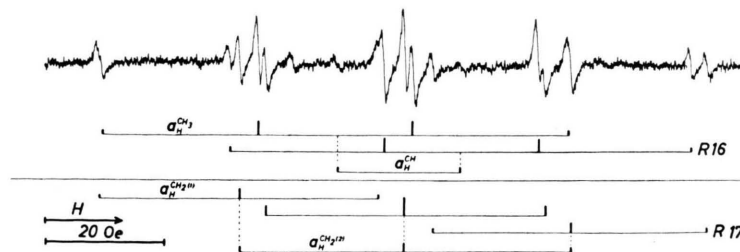
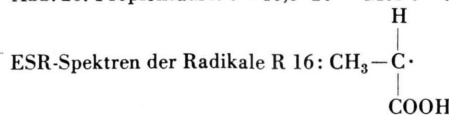


Abb. 20. Propionsäure.  $c = 40,3 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



und R 17:  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ .

Nr.	Radikal/Aufspaltungsparameter (Oe)	$\delta H_{ms}$ (Oe)
R 6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 23,03 \pm 0,04 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 19,98 \pm 0,04 \end{array}$	1,3
R 7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{HO}-(\text{CH}_2-\text{C})_n-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array} \quad 32$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 22,45 \pm 0,35 \\ a_{\text{H}(1)}^{\text{CH}_2} = 11,04 \pm 0,20 \\ a_{\text{H}(2)}^{\text{CH}_2} = 13,75 \pm 0,20 \end{array}$	
R 8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 23,01 \pm 0,05 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 20,12 \pm 0,06 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{COOCH}_3) = 1,48 \pm 0,02 \end{array}$	0,7
R 9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 23,02 \pm 0,06 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(\text{HO}-\text{CH}_2) = 18,80 \pm 0,06 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3) = 1,44 \pm 0,03 \end{array}$	0,9
R 10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 21,12 \pm 0,04 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 23,92 \pm 0,05 \\ a_{\text{N}}^{\text{CN}} = 3,44 \pm 0,02 \end{array}$	0,8
R 14	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}\cdot \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 25,81 \pm 0,04 \\ a_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}} = 21,86 \pm 0,04 \\ a_{\text{H}(\beta)} = 16,17 \pm 0,04 \end{array}$	0,8
R 16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HOOC}-\text{C}\cdot \\   \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 24,98 \pm 0,05 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 20,18 \pm 0,05 \end{array}$	0,9

Nr.	Radikal/Aufspaltungsparameter (Oe)	$\delta H_{ms}$ (Oe)
R 1	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 27,58 \pm 0,10 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 20,45 \pm 0,07 \end{array}$	1,3
R 2	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{HO}-(\text{CH}_2-\text{C})_n-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array} \quad 33$ $\begin{array}{l} \text{A: } a_{\text{C}}^{\text{CH}_2} = 22,06 \pm 0,18 \\ \quad a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 20,67 \pm 0,21 \\ \text{B: } a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 21,34 \pm 0,21 \\ \quad a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 22,62 \pm 0,25 \end{array}$	1,4
R 3	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 26,62 \pm 0,08 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 20,19 \pm 0,06 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}(\text{COOCH}_3) = 1,14 \pm 0,09 \end{array}$	0,9
R 4	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(\text{HOCH}_2) = 26,67 \pm 0,06 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 20,19 \pm 0,08 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3) = 1,52 \pm 0,04 \end{array}$	0,8
R 5	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \quad 34$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 28,15 \pm 0,05 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}} = 20,10 \pm 0,08 \\ a_{\text{N}}^{\text{CN}} = 3,53 \pm 0,05 \end{array}$	0,8
R 13	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}\cdot \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array} \quad 35$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}} = 20,76 \pm 0,04 \\ a_{\text{H}(\beta)}^{\text{CH}} = 12,53 \pm 0,04 \end{array}$	0,8
R 15	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}\cdot \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{l} a_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}} = 20,62 \pm 0,09 \\ a_{\text{H}(\beta)}^{\text{CH}} = 15,64 \pm 0,18 \\ a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 1,38 \pm 0,07 \end{array}$	0,7

Tab. 1. Aufspaltungsparameter und Linienbreiten kurzlebiger Radikale.

<sup>32</sup> Vermessen bei 47°. Aufspaltungsparameter der  $\beta$ -Protonen temperaturabhängig. Alternierende Linienbreiten: Breite Linien  $\delta H_{ms} \approx 2,1$  Oe, schmale Linien  $\delta H_{ms} \approx 1,3$  Oe.

<sup>33</sup> Zwei mögliche Interpretationen A und B (s. Abschn. 2.2).

<sup>34</sup> Aufspaltungsparameter der  $\beta$ -Protonen temperaturabhängig.

<sup>35</sup> DIXON und NORMAN<sup>9</sup> finden

$$a_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}} = (20,2 \pm 1,0) \text{ Oe}, \quad a_{\text{H}(\beta)}^{\text{CH}} = (12,1 \pm 1,0) \text{ Oe}.$$

Die von uns angegebenen Werte wurden am Radikal der Fumarsäure bestimmt. Die entsprechende Vermessung bei Verwendung von Maleinsäure liefert:

$$a_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}} = (20,76 \pm 0,04) \text{ Oe}, \quad a_{\text{H}(\beta)}^{\text{CH}} = (12,52 \pm 0,05) \text{ Oe}.$$

Aufspaltung der  $\beta$ -Protonen temperaturabhängig (s. Abschnitt 3.3).

Nr.	Radikal/Aufspaltungsparameter (Oe)	$\delta H_{ms}$ (Oe)
R 11	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\   \\ \text{HO—CH}_2\text{—C}\cdot \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ $a_{\text{H}^{(1)}}^{\text{CH}_2}(\text{CH}_2\text{COOH}) = 13,75 \pm 0,09$ $a_{\text{H}^{(2)}}^{\text{CH}_2}(\text{HOCH}_2) = 25,04 \pm 0,05$	1,4
R 12	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOCH}_3 \\   \\ \text{HO—CH}_2\text{—C}\cdot \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ $a_{\text{H}^{(1)}}^{\text{CH}_2}(\text{CH}_2\text{COOCH}_3) = 14,25 \pm 0,06$ $a_{\text{H}^{(2)}}^{\text{CH}_2}(\text{HO—CH}_2) = 25,33 \pm 0,08$ $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 1,45 \pm 0,02$	0,9
R 17	$\text{HOOC—CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $a_{\text{H}^{(1)}}^{\text{CH}_2} = 22,39 \pm 0,06$ $a_{\text{H}^{(2)}}^{\text{CH}_2}(\text{HOOC—CH}_2) = 26,81 \pm 0,05$	0,9

Tab. 1 (Fortsetzung).

## 2.9 Zusammenfassung von Aufspaltungsparametern und Linienbreiten

Die Aufspaltungsparameter und Linienbreiten der kurzlebigen Radikale sind in Tab. 1 angegeben. Radikale mit gleichartigen Substituenten wurden zu Gruppen zusammengefaßt, wobei im Interesse größerer Übersichtlichkeit die Reihenfolge R 1 ... R 17 nicht aufrechterhalten worden ist.

## 3. Diskussion

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit werden die in Tab. 1 angegebenen Aufspaltungsparameter und Linienbreiten im Rahmen bekannter Theorien vollständig diskutiert. Zum Teil erlaubt es die Fülle des vorliegenden experimentellen Materials auch, bekannte Ansätze durch neuartige einfache Regeln und Vorstellungen zu erweitern und zu ergänzen.

### 3.1 Die Berechnung von Spindichten

Nach allen bisher vorliegenden Arbeiten zur theoretischen Beschreibung der ESR-Spektren freier Radikale des von uns untersuchten Typs sind die isotropen Aufspaltungsparameter  $a$  von Protonen mit

der Spindichte  $\rho$  in der 2pz-Eigenfunktion des trigonalen Radikalkohlenstoffatoms durch die von McCONNELL<sup>37, 38</sup> eingeführte Relation

$$a = Q \rho \quad (4)$$

verknüpft. Dabei ist  $Q$  eine Konstante, die je nach der Lage des betrachteten Protons zum Radikalkohlenstoffatom ( $\alpha$ -,  $\beta$ -Proton) charakteristische Werte annimmt. Sie kann, wenn auch geringfügig (vgl. 3.2), von der Art der weiteren Substituenten der Radikale abhängen. Für die  $\beta$ -Protonen rotierender  $\text{CH}_3$ -Gruppen haben jedoch FESSENDEN und SCHULER<sup>6</sup> an einer Reihe einfacher Alkylradikale gezeigt, daß  $Q$  von allen weiteren Substituenten unabhängig ist und den Wert

$$Q_{\text{H}^{\text{CH}_3}} = (29,30 \pm 0,05) \text{ Oe} \quad (5)$$

besitzt.

Nehmen wir nun an<sup>39</sup>, daß auch in unseren Radikalen R 6 bis R 10, R 14, R 16 die Methylgruppen frei rotieren, so können wir mit (4) und (5) aus den in Tab. 1 angegebenen Aufspaltungsparametern von  $\text{CH}_3$ -Protonen die Spindichte in den 2pz-Funktionen der Radikalkohlenstoffatome dieser Radikale berechnen. Die so bestimmten Spindichten sind in Tab. 2, Teil I, angegeben.

Sie sind sämtlich niedriger als 1 und spiegeln offensichtlich Einflüsse der Substituenten wider. Es liegt nahe, zu versuchen, diese Einflüsse durch eine allgemeine Regel zu erfassen. Dazu setzen wir an:

„Jeder Substituent X eines trigonalen Radikalkohlenstoffatoms verringere die Spindichte in der 2pz-Eigenfunktion nach Maßgabe eines nur von der Struktur von X abhängenden Faktors  $[1 - \Delta(X)]$ , wobei für Wasserstoffatome als Substituenten  $\Delta(\text{H}) = 0$  sei, so daß

$$\rho = \prod_{i=1}^3 [1 - \Delta(X_i)]$$

wird.“

Dem entspricht die Beobachtung von FESSENDEN und SCHULER<sup>6</sup>, daß Methylgruppen als Substituenten die Spindichten um einen konstanten Wert von 8,1% verringern, während Wasserstoffatome die Spindichten nicht beeinflussen. In unserer Schreibweise ist damit:

$$\Delta(\text{CH}_3) = 0,081. \quad (6)$$

<sup>36</sup> Eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe.

<sup>37</sup> H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **24**, 764 [1956].

<sup>38</sup> H. M. McCONNELL u. D. B. CHESNUT, J. Chem. Phys. **28**, 107 [1958].

<sup>39</sup> Ein Argument für diese Annahme wird in Abschn. 3.3 erbracht.

Nr.	Radikal	$\rho$
R 6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$0,786 \pm 0,001$
R 7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{HO}-(\text{CH}_2-\text{C})_n-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$	$0,766 \pm 0,012$
R 8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$0,785 \pm 0,002$
R 9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$0,786 \pm 0,002$
R 10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$0,721 \pm 0,001$
R 14	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}\cdot \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{H} \end{array}$	$0,881 \pm 0,001$
R 16	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HOOC}-\text{C}\cdot \\   \\ \text{H} \end{array}$	$0,853 \pm 0,002$

Tab. 2, Teil I. Spindichten von Radikalen mit  $\text{CH}_3$ -Gruppen.

Dieser Wert erlaubt nun, aus den in Tab. 2, Teil I, angegebenen Spindichten die  $\Delta$ -Werte weiterer Substituenten zu bestimmen:

$$\Delta(\text{COOH}) = 0,072 \pm 0,002, \quad (7)$$

$$\Delta(\text{COOCH}_3) = 0,073 \pm 0,003, \quad (8)$$

$$\Delta(\text{COOCH}_2\text{CH}_3) = 0,072 \pm 0,003, \quad (9)$$

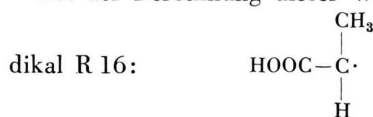
$$\Delta(\text{CH}_2\text{OH}) = 0,079 \pm 0,002, \quad (10)$$

$$\Delta(\text{HO}-\text{CH}) = 0,041 \pm 0,003, \quad (11)$$

$$\Delta(\text{C}\equiv\text{N}) = 0,148 \pm 0,002, \quad (12)$$

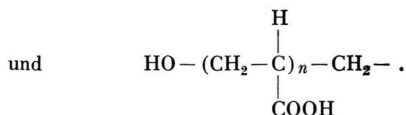
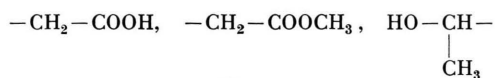
$$\Delta(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{C})_n-\text{CH}_2-) = 0,101 \pm 0,015. \quad (13)$$

Bei der Berechnung dieser Werte nahm das Ra-



eine Schlüsselstellung ein. Aus seiner Spindichte ließ sich  $\Delta(\text{COOH})$  direkt bestimmen, während alle anderen Radikale R 6 – R 10, R 14 dies nicht gestatten. Das Radikal R 16 haben wir aus der Reaktion der Hydroxylradikale mit Propionsäure (Abschnitt 2.8) gewonnen, womit die Aufnahme der Radikale einer gesättigten Verbindung in dieser Arbeit erklärt ist.

In denjenigen unserer Radikale, die keine  $\alpha$ -ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen besitzen (R 1 – R 5, R 11 – R 13, R 15, R 17), sind nun noch folgende Substituenten enthalten, deren  $\Delta$ -Werte nicht unmittelbar berechnet werden können:



Es liegt jedoch aus (7–13) nahe, folgende vernünftige Relationen anzusetzen:

$$\Delta(\text{CH}_2-\text{COOH}) = 0,080 \pm 0,007 \approx \Delta(\text{CH}_2\text{OH}), \quad (14)$$

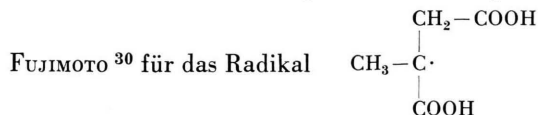
$$\Delta(\text{CH}_2-\text{COOCH}_3) = 0,080 \pm 0,007 \approx \Delta(\text{CH}_2-\text{COOH}), \quad (15)$$

$$\Delta(\text{HO}-\text{CH}) = 0,050 \pm 0,010 \approx \Delta(\text{HO}-\text{CH}-\text{COOH}), \quad (16)$$

$$\Delta(\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-\text{CH}_2-) = 0,050 \pm 0,010 \approx \Delta(\text{HO}-\text{CH}-\text{COOH}). \quad (17)$$

Aus (6–7) lassen sich dann auch die Spindichten von R 1 – R 5, R 11 – R 13, R 15 und R 17 bestimmen (Tab. 2, Teil II).

Wir haben den oben angeführten Ansatz zur Erfassung der Spindichten an substituierten Kohlenstoffradikalen an einigen von anderen Autoren vermessenen Radikalen überprüft. Zum Beispiel gibt



den isotropen Anteil des Aufspaltungsparameters der rotierenden  $\text{CH}_3$ -Gruppe  $a_{\text{H}^{\text{CH}_3}} = (23,8 \pm 0,5) \text{ Oe}$  an. Daraus ergibt sich mit (5) die Spindichte zu  $\rho = 0,812 \pm 0,017$ . Nach unserem Ansatz erhalten wir mit den  $\Delta$ -Werten der einzelnen Substituenten (6, 7, 14)  $\rho = 0,786 \pm 0,010$ . Innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen stimmen die beiden Werte



=  $(27,12 \pm 0,50)$  Oe, d. h. daß also die Alternative B zur Erklärung des Spektrums (vgl. Abschn. 2.2) ausgeschlossen werden kann.

(5) Die Kopplungskonstante der  $\alpha$ -Protonen des Radikals R 17:

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}$  von  $Q_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}} = (24,32 \pm 0,10)$  Oe unterscheidet sich im Rahmen der Fehlergrenze nicht von der des einfacheren Radikals  $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , bei dem  $Q_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}} = 24,35$  Oe bestimmt wurde<sup>6</sup>. Da R 17 in unmittelbarer Umgebung der  $\alpha$ -Protonen keine polaren Gruppen enthält, wird diese Überein-

stimmung auch erwartet, wenn unser Verfahren zur Berechnung von Spindichten sinnvoll ist.

Größe und Abhängigkeiten der Konstanten  $Q_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}}$  von der Art und Anzahl der Substituenten können hier nicht weiter behandelt werden, da bisher geeignete theoretische Modelle in der Literatur nicht vorliegen.

### 3.3 Aufspaltungsparameter von $\beta$ -Protonen

#### 3.3.1 Allgemeine Eigenschaften

Nach HELLER und McCONNELL<sup>40</sup> hängt der Aufspaltungsparameter eines  $\beta$ -Protons in einem Radikal mit starrem Atomgerüst stark von der sterischen Anordnung des  $\beta$ -Protons relativ zur Knotenebene der  $2p_z$ -Eigenfunktion des Radikalkohlenstoffatoms ab und genügt der zu (4) analogen Relation

$$a_{\text{H}(\beta)} = Q_{\text{H}(\beta)} \varrho = \varrho \cdot B_{\text{H}(\beta)} \cos^2 \Theta. \quad (18)$$

Dabei ist  $\Theta$  ein Winkel, dessen Definition aus der in Abb. 21 angegebenen schematischen Darstellung eines Radikals mit 2  $\beta$ -Protonen hervorgeht.

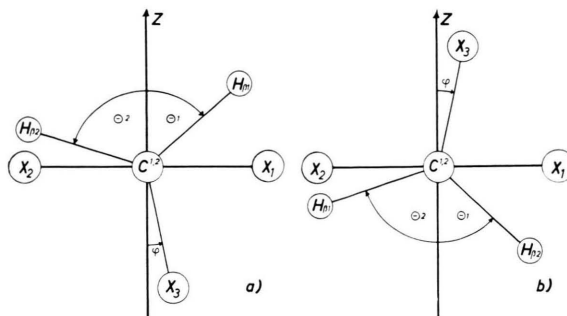
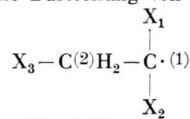


Abb. 21. Schematische Darstellung von Radikalen des Typs



(Achse der Bindung  $\text{C}^{(1)}-\text{C}^{(2)}$  senkrecht zur Zeichenebene, Achse der  $2p_z$ -Eigenfunktion in der Zeichenebene.)

$B_{\text{H}(\beta)}$  gibt den Maximalwert der Kopplungskonstante  $Q_{\text{H}(\beta)}$  an und liegt nach den Ergebnissen vieler Autoren<sup>40-44</sup> im Bereich  $40 \text{ Oe} \leq B_{\text{H}(\beta)} \leq 62 \text{ Oe}$ .

<sup>40</sup> C. HELLER u. H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **32**, 1535 [1960].

<sup>41</sup> D. H. WHIFFEN, Pure and Appl. Chem. **4**, 185 [1962] und dort zitierte Arbeiten.

<sup>42</sup> H. FISCHER u. K.-H. HELLWEGE, Z. Naturforsch. **18a**, 994 [1963].

<sup>43</sup> H. FISCHER, Kolloid-Z. **180**, 64 [1962].

<sup>44</sup> S. AONO, Int. Symp. on Molecular Structure, D 209, Tokio 1962.

Nr.	Radikal	$Q_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}}$ (Oe)
R 1	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$23,93 \pm 0,23$
R 3	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$24,25 \pm 0,24$
R 4	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}} \\   \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$23,62 \pm 0,23$
R 13	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}-\dot{\text{C}} \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$	$23,30 \pm 0,23$
R 15	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}-\dot{\text{C}} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array}$	$23,40 \pm 0,50$
R 2	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-\text{CH}_2-\dot{\text{C}} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{COOH} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	$24,78 \pm 0,50$ (Alternative A) $27,12 \pm 0,50$ (Alternative B)
R 5	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}} \\   \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$	$25,60 \pm 0,15$
R 17	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$24,32 \pm 0,10$

Tab. 3. Kopplungskonstanten  $Q_{\text{H}(\alpha)}^{\text{CH}}$  von  $\alpha$ -Protonen.

Eine genauere Angabe für  $B_{H(\beta)}$  ergibt sich aus der Kopplungskonstanten  $Q_H^{CH_3}$  von  $\beta$ -Protonen freier rotierender  $CH_3$ -Gruppen (5). Diese Konstante ist nämlich nach (4) und (18) gerade gleich  $B_{H(\beta)}$  multipliziert mit dem über die freie Rotation gemittelten  $\cos^2 \Theta = 1/2$ , so daß mit (5)

$$B_{H(\beta)} = 2 Q_H^{CH_3} = (58,60 \pm 0,10) \text{ Oe} \quad (19)$$

wird.

Bei der Diskussion der einzelnen in Tab. 1 angegebenen Aufspaltungsparameter von  $\beta$ -Protonen haben wir die Protonen folgender Gruppen zu unterscheiden: 1.  $\beta$ -Protonen von  $CH_3$ -Gruppen und 2.  $\beta$ -Protonen von  $X_3-CH_2$ - und  $X_3-CH$ -Gruppen,

wobei die Substituenten  $X_3$  und  $X_4$   $HO$ -,  $COOH$ -,  $CH_3$ -Gruppen oder längere Kohlenstoffketten sein können.

### 3.3.1.1 $\beta$ -Protonen von $CH_3$ -Gruppen

Wir hatten bereits in Abschnitt 3.1 angenommen (vgl. Anm. <sup>39</sup>), daß die  $CH_3$ -Gruppen aller von uns untersuchten Radikale frei rotieren. Diese Annahme ist sicher gerechtfertigt, da einerseits die  $\beta$ -Protonen der  $CH_3$ -Gruppen in den ESR-Spektren stets als äquivalent ausgewiesen werden und da andererseits eine freie Rotation von Methylgruppen in Radikalen ähnlichen Typs von anderen Autoren <sup>6</sup> auch noch bei Temperaturen festgestellt wurde, die wesentlich niedriger als unsere Meßtemperatur waren. Damit werden die Aufspaltungsparameter der  $\beta$ -Protonen von  $CH_3$ -Gruppen sicher durch (4) und (5) bestimmt.

### 3.3.1.2 $\beta$ -Protonen von $X_3-CH_2$ - und $X_3-CH$ -

Gruppen: Sterische Konfiguration der Alkylradikale

Die Annahme freier Rotation auch der  $X_3-CH_2$ - und  $X_3-CH$ -Gruppen um die  $C^{(1)}-C^{(2)}$ -Bindungs-

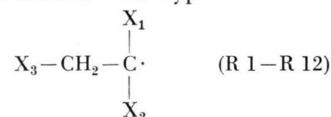
achse führt nur bei dem Radikal R 17:



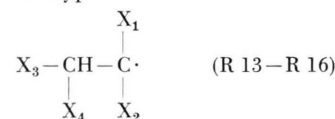
mit der Beziehung (18) und den aus den Tab. 1 und 2 bekannten Aufspaltungsparametern bzw. Spindichten zu einem Wert von  $B_{H(\beta)} = (58,30 \pm 0,50) \text{ Oe}$ , der gut mit (19) übereinstimmt. Bei allen anderen Radikalen R 1–R 16 erhalten wir auf dem gleichen Weg stark von (19) abweichende, zum Teil völlig

unsinnige Ergebnisse. Deshalb nehmen wir nur für R 17 eine freie Rotation an und erklären die Aufspaltungsparameter der entsprechenden  $\beta$ -Protonen von R 1–R 16 im Rahmen des folgenden einfachen Modells ihrer sterischen Konfiguration:

In den Radikalen vom Typ

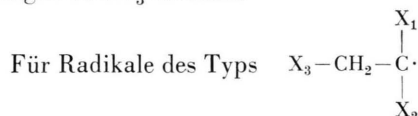


nehme der Substituent  $X_3$  im zeitlichen Mittel bevorzugt die beiden in Abb. 21 a und 21 b durch den Winkel  $\varphi$  gekennzeichneten Lagen ein.  $X_3$  soll weiterhin um diese beiden Lagen schwingen und aus einer Lage in die andere übergehen können. In diesem Bild der behinderten Rotation hängen dann sowohl die Schwingungsamplitude als auch die Häufigkeit der Übergänge von der Meßtemperatur und von der Art der Substituenten  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  ab. Diese legen gleichzeitig auch die Größe von  $\varphi$  fest. Für Radikale vom Typ



gelte das gleiche, nur ist hier ein Wasserstoffatom in Abb. 21 durch einen weiteren Substituenten  $X_4$  ersetzt.

Die sterische Anordnung der Wasserstoffatome  $H\beta$ , in Abb. 21 durch  $\Theta$  gekennzeichnet, ist über die tetragonale Bindungsanordnung von  $C^{(2)}$  starr mit der Lage von  $X_3$  verknüpft. Die Bewegungen der Wasserstoffatome lassen sich damit aus den Bewegungen von  $X_3$  ableiten.



geht aus Abb. 21 insbesondere hervor, daß die beiden  $\beta$ -Protonen ihre Anordnung relativ zur  $2p_z$ -Eigenfunktion (hier gegeben durch  $\Theta_1 = \frac{1}{3}\pi - \varphi$ ,  $\Theta_2 = \frac{1}{3}\pi + \varphi$ ) austauschen, wenn  $X_3$  aus der einen bevorzugten Lage in die andere übergeht. Daraus lassen sich bezüglich der Aufspaltungsparameter dieser beiden Protonen folgende einfache Schlüsse ziehen:

*Fall 1.* Die mittlere Lebensdauer der bevorzugten Zustände ist klein gegen die Zeit, die der Differenz der Aufspaltungsparameter der beiden  $\beta$ -Protonen entspricht. In diesem Fall wird eine Tripletaufspal-

tung (1 : 2 : 1) beobachtet, wobei der Abstand der einzelnen Linien des Triplets durch:

$$Q_{H(\beta)} = B_{H(\beta)} \cdot \frac{1}{2} (\cos^2 \Theta_1 - \cos^2 \Theta_2) \\ = B_{H(\beta)} \cdot \frac{1}{4} (3 - 2 \cos^2 \varphi) = B_{H(\beta)} \overline{\cos^2 \Theta} \quad (20)$$

gegeben ist.

*Fall 2.* Die mittlere Lebensdauer der bevorzugten Zustände ist groß gegen die Zeit, die der Differenz der Aufspaltungsparameter entspricht: Dann erscheinen die beiden  $\beta$ -Protonen als inäquivalent (wenn ihre Äquivalenz nicht durch eine spezielle Symmetrie des Radikals erzwungen wird), und wir beobachten eine Quartetaufspaltung (1 : 1 : 1 : 1) mit

$$Q_{H\beta(1)} = B_{H(\beta)} \cos^2 \Theta_1 \quad \text{und} \\ Q_{H\beta(2)} = B_{H(\beta)} \cos^2 \Theta_2. \quad (21)$$

*Fall 3.* Die mittlere Lebensdauer genügt keiner der beiden vorgenannten Bedingungen, sondern liegt im Übergangsbereich. Hier tritt ein Phänomen auf, das erstmals im ESR-Spektrum des Vinylradikals beobachtet wurde und das eingehend von FESSENDEN und SCHULER<sup>6</sup> diskutiert und beschrieben worden ist: Mit sinkender Lebensdauer werden die inneren Linien der in Fall 2 beobachteten Quartetaufspaltung, für die

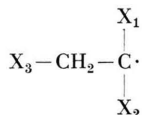
$$m_{I\beta(1)} + m_{I\beta(2)} = 0$$

ist, zunächst breit, rücken zusammen und überlagern sich schließlich zu einer erst breiten und dann für sehr kleine Lebensdauer schmalen Linie, wie es Fall 1 entspricht. Die äußeren Linien des Quartetts, für die

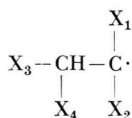
$$m_{I\beta(1)} + m_{I\beta(2)} = \pm 1$$

ist, bleiben bei sinkender Lebensdauer schmal, verändern jedoch ihre Lagen.

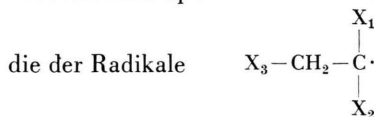
Im Rahmen dieser 3 Fälle werden im folgenden alle Aufspaltungsparameter von  $\beta$ -Protonen der Radikale des Typs



behandelt. Für Radikale vom Typ



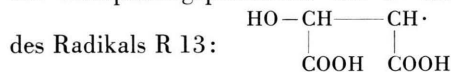
gelten zwar im Prinzip die gleichen Überlegungen. Da wir bei diesen Radikalen jedoch für jeden der drei Fälle nur eine Dublettaufspaltung erwarten, sind die ESR-Spektren stets wesentlich einfacher als



Das hier entwickelte Modell stellt, insbesondere durch die Einführung des Winkels  $\varphi$ , eine Erweiterung bisher publizierter Vorstellungen<sup>6, 45-47</sup> dar. Seine Gültigkeit kann durch eine Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Aufspaltungsparameter von  $\beta$ -Protonen weiter gestützt werden:

Es ist bereits bemerkt worden, daß sowohl die Schwingungsamplitude als auch die Häufigkeit der Übergänge von  $X_3$  sicher von der Temperatur abhängen. Damit wird auch eine Temperaturabhängigkeit der Aufspaltungsparameter von  $\beta$ -Protonen erwartet, und zwar sollte sich  $a_{H\beta}$  mit steigender Temperatur dem Wert der freien Rotation

$a_{H\beta} = \varrho(B_{H(\beta)}/2)$  nähern. Dies wurde bei den Radikalen R 5, R 7 und R 13 auch beobachtet. Insbesondere gibt Abb. 22 die Temperaturabhängigkeit der Aufspaltungsparameter des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protons



des Radikals R 13: wieder. Während  $a_{H(\alpha)}$  praktisch temperaturunabhängig ist, steigt, wie erwartet,  $a_{H(\beta)}$  mit steigender

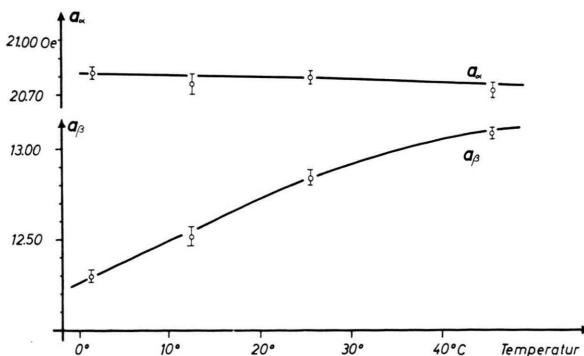
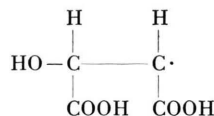


Abb. 22. Temperaturabhängigkeit der Aufspaltungsparameter des Radikals



<sup>45</sup> E. W. STONE u. A. H. MAKI, J. Chem. Phys. **37**, 1326 [1962].

<sup>46</sup> N. M. ATHERTON u. R. S. F. HARDING, Nature, Lond. **198**, 987 [1963].

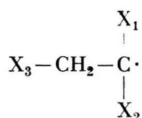
<sup>47</sup> H. KASHIWAGI u. Y. KURITA, J. Chem. Phys. **39**, 3165 [1963].

Temperatur an. Dies stützt gleichzeitig die in Abschnitt 2.7 gewählte Zuordnung dieser Aufspaltungsparameter.

Eine quantitative Beschreibung des Effekts soll hier nicht versucht werden, da bisher nur sehr grobe theoretische Ansätze vorliegen.

### 3.3.2. Diskussion der Einzelwerte

Die weitere Diskussion der in Tab. 1 angegebenen Werte zeigt, daß die Aufspaltungsparameter der beiden  $\beta$ -Protonen nahezu aller unserer Radikale vom Typ



äquivalent sind. Bis auf das Polymerisationsradikal R 7 der Methacrylsäure und bis auf R 17, auf das oben bereits eingegangen wurde, sind deshalb alle diese Radikale R 1 – R 6, R 8 – R 12 nach Fall 1 zu behandeln.

Nach (18) können wir dann aus den Aufspaltungsparametern (Tab. 1), den Spindichten (Tab. 2) und dem Wert von  $\overline{B_{H\beta}}$  (17) für die einzelnen Radikale dieses Typs  $\cos^2 \Theta$  berechnen und gleichzeitig daraus den Winkel  $\varphi$  bestimmen. Dabei sollte  $\cos^2 \Theta$  im Bereich von 0,25 bis 0,75 liegen. Dies ist bei allen von uns untersuchten Radikalen der Fall, wie aus Abb. 23 sichtbar ist, in der als durchgezogene Kurve die Funktion  $\cos^2 \Theta = f(\varphi)$  und als Meßwerte das berechnete  $\cos^2 \Theta$  der einzelnen Radikale eingetragen wird.

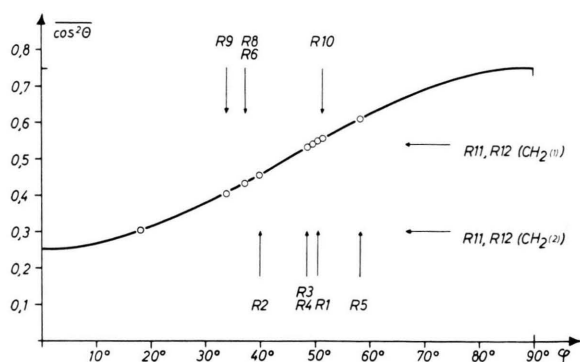
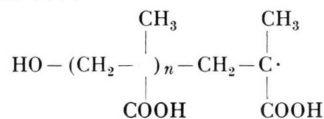


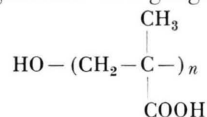
Abb. 23. Radikale des Typs  $\begin{array}{c} X_1 \\ | \\ X_3-CH_2-C\cdot \\ | \\ X_2 \end{array}$ ;  $\cos^2 \Theta$  als Funktion von  $\varphi$ .

Aus der Abbildung ergibt sich gleichzeitig, daß in Radikalen mit Substituenten  $X_1$  und  $X_2$  stark verschiedener räumlicher Ausdehnung (z. B. R 1:  $X_1 = H$ ,  $X_2 = COOH$ :  $\varphi = 50,5^\circ$ ), die Winkel  $\varphi$  stets größer sind als in Radikalen mit Substituenten weniger verschiedener Ausdehnung (z. B. R 6:  $X_1 = CH_3$ ,  $X_2 = COOH$ ,  $\varphi = 37,5^\circ$ ).

Im Gegensatz zu den bereits diskutierten Radikalen R 1 – R 6, R 8 – R 12 und R 17 zeigen die ESR-Spektren der Polymerisationsradikale der Methacrylsäure R 7:



und ihrer Ester (Abb. 12) zwei nichtäquivalente  $\beta$ -Protonen. Das bedeutet nach unserer Vorstellung, daß die Häufigkeit der Übergänge von  $X_3$ :



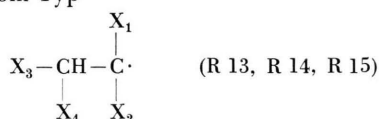
klein ist. Behandeln wir deshalb diese Radikale nach Fall 2, so können wir aus den Aufspaltungsparametern der  $\beta$ -Protonen (Tab. 1) und den Spindichten (Tab. 2) mit Formeln (19) und (21) die Winkel  $\Theta_1 = 63,1^\circ$  und  $\Theta_2 = 56,4^\circ$  berechnen. Ihre Summe ( $119,5^\circ$ ) stimmt gut mit dem nach Abb. 21 erwarteten Winkel von  $120^\circ$  überein. Gleichzeitig ergibt sich  $\varphi = 3,4^\circ$ . Ein solch geringer Wert wird bei diesem Radikal aus Molekelmodellen bei Berücksichtigung der relativ großen Raumerfüllung der Substituenten  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  auch erwartet.

Bei der Betrachtung des ESR-Spektrums von R 7 (Abb. 12) ist weiterhin die anomale Intensitätsverteilung der  $CH_2$ -Quartettaufspaltung hervorgehoben worden. Sie entspricht völlig der bei der Behandlung von Fall 3 für solche Radikale erwarteten Verteilung, bei denen die mittlere Lebensdauer der beiden bevorzugten Zustände im Übergangsbereich liegt. Damit ist die oben angegebene Behandlung von R 7 nach Fall 2 nicht streng gültig, und eine verfeinerte Rechnung hätte nach Fall 3 zu erfolgen. Dies soll hier auf Grund des Fehlens geeigneter Ansätze nicht weiter durchgeführt werden.

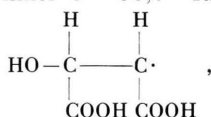
Allerdings haben wir damit eine Vorstellung über die sterische Konfiguration von R 7 gefunden, durch die alle Eigenschaften der ESR-Spektren (Abb. 12) geklärt sind: im Besonderen die Zahl der Linien, die Intensitätsverteilung und die Temperaturabhängig-

keit. Da nun, wie in Abschnitt 2.4 näher ausgeführt, das sogen. 5 + 4-Linien-Spektrum von z. B. bestrahltem Polymethylmethacrylat unserem Spektrum bei etwas geringerer Auflösung entspricht, haben wir auch dieses Spektrum gedeutet<sup>13</sup>, dessen Interpretation seit seiner Entdeckung (1951) umstritten war. Dabei soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß SYMONS<sup>29</sup> das 5 + 4-Linien-Spektrum durch eine sterische Struktur von R 7 beschrieb, die mit der von uns gefundenen annähernd übereinstimmt. Die geringe Auflösung der von ihm beobachteten ESR-Spektren erlaubte jedoch keine eingehende Prüfung seines Vorschlags.

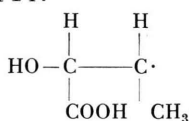
Die Radikale vom Typ



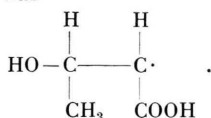
weisen nur ein  $\beta$ -Proton auf. Die Aufspaltungsparameter liegen im Bereich von 12,5 – 16,2 Oe, sind also wesentlich niedriger als Werte, die einer freien Rotation entsprechen. Wir behandeln R 13 – R 15 hier versuchsweise nach Fall 2, obwohl Fall 1 nicht ausgeschlossen werden kann, und erhalten nach (21) und den Aufspaltungsparametern bzw. Spindichten die mittleren Winkel  $\Theta = 60,7^\circ$  für R 13:



$\Theta = 56,0^\circ$  für R 14:



und  $\Theta = 56,6^\circ$  für



Somit haben alle Radikale dieses Typs praktisch dieselbe sterische Struktur, wie es aus der Ähnlichkeit ihrer Substituenten auch erwartet wird.

Damit haben wir die Aufspaltungsparameter von  $\beta$ -Protonen aller untersuchten Radikale diskutiert und haben gezeigt, daß sie vollständig im Rahmen der entwickelten Vorstellung über die sterische Konfiguration verstanden werden können.

### 3.4 Weitere Aufspaltungsparameter

In den ESR-Spektren einiger Radikale treten nach Ausweis von Tab. 1 Aufspaltungen durch Stickstoffkerne von Nitrilgruppen (R 5, R 10), durch  $CH_3$ - oder  $CH_2$ -Protonen von Estergruppen (R 3, R 4, R 8, R 9, R 12) oder durch  $\gamma$ -Protonen  $\beta$ -ständiger  $CH_3$ -Gruppen (R 15) auf.

#### 3.4.1 Stickstoffaufspaltungen

Nach CARRINGTON und Mitarb.<sup>48</sup> gilt für die Stickstoffaufspaltungen die zu (4) analoge Relation

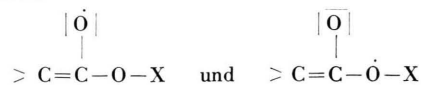
$$a_N = Q_N \varrho_N \quad (22)$$

mit  $Q_N = (25 \pm 1)$  Oe, wobei  $\varrho_N$  die Spindichte am Stickstoffkern ist. Obwohl die Beziehung (22) heute von vielen Autoren angezweifelt wird und exaktere Formeln abgeleitet worden sind<sup>49</sup>, kann (22) stets in 1. Näherung zu einer Berechnung der Aufspaltungsparameter herangezogen werden.

In unseren nitrilsubstituierten Radikalen R 5 und R 10 kommt nun eine merkliche Spindichte am Stickstoffatom, wie in Abschn. 3.1 ausgeführt wurde, durch einen Anteil der konjugierten Struktur  $> C=C=N\cdot$  in der Gesamtvalenzstruktur der Radikale zustande. Damit wird nach der Definition von  $\Delta$  (vgl. Abschn. 3.1)  $\varrho_N \approx \Delta_N = 0,148$ . Setzen wir diesen Wert in (22) ein, so erhalten wir  $a_N^{CN} = 3,70$  Oe, mit dem die beobachteten Werte für R 5 (3,53 Oe) und R 10 (3,44 Oe) ausgezeichnet übereinstimmen.

#### 3.4.2. Aufspaltungen durch Protonen von Estergruppen

Das im vorigen Abschnitt auf  $a_N$  angewandte Verfahren kann auch auf die Aufspaltungsparameter der  $CH_3$ - und  $CH_2$ -Protonen von Estergruppen übertragen werden. Der konjugierten Struktur  $> C=C=N\cdot$  entsprechen hier die beiden Valenzstrukturen



mit  $X = CH_3$  oder  $CH_2CH_3$ .

In erster Näherung kommen diese beiden Strukturen in der Gesamtvalenzstruktur von R 3, R 4, R 8, R 9 und R 12 gleichmäßig vor, so daß

$$a_H \approx Q_H^{CH_3} \cdot \frac{1}{2} \Delta(COOX) = 1,05 \text{ Oe}$$

<sup>48</sup> A. CARRINGTON u. J. DOS SANTOS-VEIGA, Mol. Phys. 5, 21 [1962].

<sup>49</sup> J. C. M. HENNING u. C. DE WAARD, Phys. Letters 3, 139 [1962] und weitere dort zitierte Arbeiten.

wird. Die beobachteten Werte liegen im Bereich von 1,14 – 1,52 Oe (vgl. Tab. 1) und stimmen damit ebenfalls recht gut mit dem berechneten Wert überein.

### 3.4.3. Aufspaltungen durch $\gamma$ -Protonen



Der von uns am Radikal R 15: bestimmte Wert von  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = (1,38 \pm 0,07)$  Oe liegt in der Größenordnung bekannter Aufspaltungen von  $\gamma$ -Protonen<sup>6</sup>. Er kann hier nicht weiter diskutiert werden, da bisher keine geeignete theoretische Beschreibung solcher Aufspaltungen publiziert worden ist.

### 3.5 Linienbreiten

Die Breiten der Einzellinien der ESR-Spektren (Abb. 6 – 20, Tab. 1) liegen im Bereich von 0,7 bis 1,4 Oe. Sie sind wesentlich größer als die von FESSENDEN und SCHULER<sup>6</sup> an einfachen Alkylradikalen mit unpolaren Substituenten gefundenen Werte (0,13 – 0,4 Oe) und verhindern die Auflösung einer Hyperfeinstruktur 2. Ordnung (vgl. Abschn. 1.1). Wir erklären die beobachteten Linienbreiten durch folgende Effekte, die zum Teil bei den einfachen Kohlenwasserstoffradikalen<sup>6</sup> nicht auftreten können:

(1) Linienverbreiterung durch behinderte Rotation:

Dieser Effekt ist bereits im vorigen Abschnitt bei der Diskussion des Radikals R 7 der Methacrylsäure behandelt worden.

(2) Linienverbreiterung infolge  $g$ -Tensor- und Hyperfeinstrukturanisotropie: Anomale Relaxation:

Nach einer von McCONNELL<sup>50</sup> eingeführten und von anderen Autoren<sup>51–54</sup> erweiterten Theorie hängen die Breiten der Einzellinien in charakteristischer Weise vom zugeordneten Spinzustand der koppelnden Kerne stets dann ab, wenn sowohl die  $g$ -Tensoren als auch die Hyperfeinstrukturtenoren der Radikale anisotrop sind. Dieser Effekt ist auf die zeitabhängige Störung des HAMILTON-Operators durch die BROWNSCHE Bewegung der Radikale in den Lösungen zurückzuführen. Er bewirkt in unseren ESR-

Spektren (Abb. 6 – 20), daß die Breite der einzelnen Hyperfeinkomponenten mit wachsendem Magnetfeld sinkt, daß also die Linien am rechten Rand der Abbildung stets schärfer erscheinen als die entsprechenden Linien am linken Rand. Gleichzeitig führt er dazu, daß das Verhältnis der Höhen der Einzellinien nicht immer dem Entartungsgrad der entsprechenden Übergänge entspricht, wie es die einfache Theorie<sup>2</sup> fordert. Zur quantitativen Beschreibung werden hier Angaben über die Größen der Diagonal-Elemente von  $g$ - und Hyperfeinstruktur-Tensoren unserer Radikale benötigt, die aus den Spektren nicht entnommen werden können. Übernehmen wir jedoch aus Arbeiten anderer Autoren<sup>41</sup> näherungsweise vernünftige Werte ähnlicher Radikale, so erhalten wir nach bekannten Formeln<sup>50–54</sup> für die Linienbreiten der einzelnen Hyperfeinkomponenten Effekte in der beobachteten Größenordnung.

(3) Linienverbreiterung durch Austausch von HO- und COOH-Protonen

In den ESR-Spektren der von uns untersuchten Radikale wurden niemals Aufspaltungen durch Protonen von HO- oder COOH-Gruppen beobachtet, obwohl dies nach der Anordnung dieser Gruppen zum Radikalkohlenstoffatom in vielen Fällen erwartet wird. An anderen Radikalen ist das gleiche bereits von DIXON und NORMAN<sup>9</sup> festgestellt und auf einen raschen Austausch der HO- und COOH-Protonen mit Protonen des Wassers erklärt worden ist. Durch diesen Effekt läßt sich in Analogie zu Fall (3) in Abschnitt 3.3 auch eine Linienverbreiterung erwarten. Wir vermuten, daß ein solcher Effekt bei unseren Radikalen auftritt, da die Breite der Linien in ESR-Spektren von Radikalen mit COOH-Gruppen z. B. stets höher ist als bei Radikalen, deren Säuregruppen durch Ester- oder Nitrilgruppen ersetzt sind (vgl. Tab. 1).

(4) Linienverbreiterung durch gelösten Sauerstoff

HAUSSER<sup>55</sup> hat festgestellt, daß in den ESR-Spektren freier Radikale in Lösung stets eine Verbreiterung der Linien auftritt, wenn die Lösung Sauerstoff enthält. Dies ist bei unseren Untersuchungen sicher der Fall, da bei der Redoxreaktion, wie in Abschn. 2.1 festgestellt wurde, stets Sauerstoff entsteht.

<sup>50</sup> H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **25**, 709 [1956].

<sup>51</sup> M. J. STEPHEN u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **32**, 1435 [1960].

<sup>52</sup> D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **33**, 1094 [1960].

<sup>53</sup> A. CARRINGTON u. H. C. LONGUETT-HIGGINS, Mol. Phys. **5**, 447 [1962].

<sup>54</sup> J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **39**, 362 [1963].

<sup>55</sup> K. H. HAUSSER, Naturwiss. **47**, 251 [1960].

Die einzelnen Beiträge dieser vier Effekte zur Gesamtbreite der Linien können hier nicht angegeben werden. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß noch andere Einflüsse auf die Linienbreite auftreten, da wir Magnetfeldinhomogenitäten und Mikrowellensättigung bei unseren Messungen weitgehend ausgeschlossen haben.

#### 4. Schluß

Es wurden einige freie Radikale untersucht, die bei der radikalischen Polymerisation von Monomeren auftreten. Ihre ESR-Spektren werden dargestellt und vollständig interpretiert. Bei der Diskussion von Aufspaltungsparametern und Linienbreiten werden neuartige einfache Regeln und Modelle entwickelt, durch die das gesamte experimentelle Mate-

rial erfaßt werden kann. Der dabei angegebene semiempirische Ansatz zur Berechnung von Spindichten in Alkylradikalen kann unmittelbar auch auf andere, hier nicht untersuchte Radikale angewandt werden. Seine quantentheoretische Begründung steht zwar noch aus, trotzdem liefert er in vielen Fällen Werte, deren Genauigkeit die einer quantentheoretischen Berechnung nach den üblichen Näherungsverfahren übertrifft.

Ich danke Herrn Professor Dr. K.-H. HELLWEGE für sein anspornendes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. U. JOHNSEN für viele Diskussionen und Frl. von ALTEN für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen. Herrn Dr. R. W. FESSENDEN und Herrn Dr. R. H. SCHULER, Mellon-Institute, Pittsburgh, USA, bin ich für die freundliche Übersendung eines Vorabdrucks ihrer umfangreichen Arbeit<sup>6</sup> ebenfalls zu Dank verpflichtet. — Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung unterstützt.

## Über die C<sup>13</sup>-H- und H-C-C-H-Spinkopplung und ihre Abhängigkeit von den Valenzwinkeln in einigen ungesättigten carbocyclischen und heterocyclischen Molekülen

Von B. DISCHLER

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br. \*

(Z. Naturforschg. **19 a**, 887—895 [1964]; eingegangen am 8. Februar 1964)

Unter Zugrundelegung des am Methan bestimmten Proportionalitätsfaktors zwischen C<sup>13</sup>-H-Kopplungsparameter und s-Anteil des hybridisierten C-Orbitals der C-H-Bindung werden die s-Anteile und Valenzwinkel der ebenen carbocyclischen Fünf-, Sechs- und Siebenringe bestimmt. Die aus diesen Daten sich ergebende lineare Beziehung zwischen Valenz- und Strukturwinkel wird auf einige heterocyclische Fünf- und Sechsringe angewandt und führt zur Bestimmung charakteristischer Parameter des „Heteroeffekts“, die in den hier vorliegenden Näherungen additives Verhalten zeigen. Entsprechende Betrachtungen können auch für den Parameter der Protonen-ortho-Kopplung durchgeführt werden. In beiden Fällen wird der Einfluß der Elektronegativität der Substituenten diskutiert.

Mit dem VARIAN-Kernresonanzspektrometer V4302 wurden die Protonenresonanzspektren von Thiophen, Furan und Pyrrol einschließlich der C<sup>13</sup>-Satelliten untersucht. Ein Teil der Ergebnisse ist bereits veröffentlicht worden<sup>1, 2</sup>. Die Analyse der Spektren lieferte u. a. die Kopplungsparameter  $J(\text{C}^{13}\text{H})^3$  und  $J(\text{HH})_{\text{ortho}}$  (H—C—C—H-Kopplung der ortho-ständigen Protonen) der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung. Aus Untersuchungen an ähnlichen Ring-

systemen ist bekannt, daß diese Parameter in einem systematischen Zusammenhang mit der Ringgröße, bzw. mit den Valenzwinkeln stehen. So fand LAUTERBUR<sup>4</sup> folgende Abnahme des C<sup>13</sup>-H-Kopplungsparameters in der Reihe der ebenen carbocyclischen Ringe: ca. 175 Hz bei Fünfringen, 159 Hz bei Benzol und ca. 154 Hz bei Siebenringen. Bei der H—H-ortho-Kopplung wurde hingegen ein Anwachsen in derselben Reihenfolge beobachtet<sup>5</sup>: 1 bis 4 Hz bei

\* Eckerstr. 4.

<sup>1</sup> B. DISCHLER u. W. MAIER, Z. Naturforschg. **16 a**, 318 [1961].

<sup>2</sup> B. DISCHLER u. G. ENGLERT, Z. Naturforschg. **16 a**, 1180 [1961].

<sup>3</sup> B. DISCHLER, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1962.

<sup>4</sup> P. C. LAUTERBUR, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1838 [1961].

<sup>5</sup> J. A. POPLER, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill, New York 1959.