

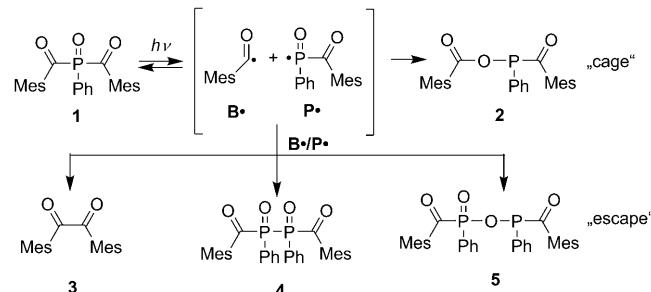
Maßgebliche Reaktionsschritte zu Beginn photoinitierter radikalischer Polymerisationen**

Markus Griesser, Dmytro Neshchadin, Kurt Dietliker, Norbert Moszner, Robert Liska und Georg Gescheidt*

Radikalische Polymerisationen haben in den letzten Jahren zunehmend an präparativer und technischer Bedeutung gewonnen.^[1–3] Zahlreiche photoinitiierende Systeme sind hierfür untersucht worden, wobei sich die Methode der magnetischen Resonanz zum Nachweis der Primärprodukte als außerordentlich zweckdienlich erwiesen hat.^[4–6] Neuere Entwicklungen umfassen insbesondere „lebende“ Verfahren,^[7–9] die eine recht einheitliche Molmassenverteilung ermöglichen. Reversible Additions- und Eliminierungsschritte sind eine wesentliche Voraussetzung für lebende radikalische Polymerisationsverfahren.^[9–13] In „klassischen“ radikalischen Polymerisationen sind reversible Schritte im Fall von Depolymerisationen (Zersetzung)^[14–17] und während des Kettenwachstums (auch charakterisiert durch die Ceiling-Temperatur) etabliert.^[4, 18–23] Eine wichtige Beobachtung bei photoinitierten radikalischen Polymerisationen ist die Bildung von Benzaldehydderivaten bereits im frühen Stadium der Polymerisation.^[24]

Hier berichten wir über die mechanistischen Aspekte der Reversibilität und Aldehydbildung, die mit ¹H-CIDNP-Spektroskopie (chemisch induzierte dynamische Kernpolarisierung)^[25] in einem sehr frühen Stadium der Polymerisation verfolgt wird. CIDNP ist eine besonders geeignete Methode für diese Untersuchungen, da ausschließlich Folgeprodukte beobachtbar sind, die auf Reaktionen von Radikalpaaren beruhen.

Das Bisacylphosphinoxid **1** dient hier als ideales Modellsystem, da es ein gut untersuchter^[3, 6, 26] sowie häufig eingesetzter^[3] kommerziell erhältlicher Photoinitiator ist. Es ist gezeigt worden, dass die Photolyse von **1** zu einem Radikalpaar bestehend aus dem Benzoylradikal **B**[•] und dem Phosphinoxyradikal **P**[•] führt (Schema 1).^[27] Bei Abwesenheit eines Reaktionspartners re kombinieren **B**[•] und **P**[•] entweder zum Ausgangsmolekül **1** oder bilden auf dem Weg von „cage“- oder „escape“-Reaktionen die Produkte **2–5**. In An-



Schema 1. Durch Photolyse von **1** gebildete Radikalprodukte **B**[•] und **P**[•] und die durch Rekombination gebildeten „cage“- (**1** und **2**) und „escape“-Produkte (**3–5**). Mes = Mesityl = 2,4,6-T trimethylphenyl.

wesenheit von z.B. Acrylaten initiieren **B**[•] und **P**[•] Polymerisationen, und die Geschwindigkeitskonstanten für die erste Addition von Radikalen vom Typ **B**[•] und **P**[•] an Doppelbindungen wurden mit zeitaufgelöster optischer, IR- oder EPR-Spektroskopie bestimmt.^[6, 26, 28]

Eine erste Frage lautete, ob die Addition des ersten Acrylats und das anschließende Wachstum der Polymerkette die einzige Folgereaktion des anfänglichen Radikalpaars **B**[•]/**P**[•] ist. Zunächst photolysierten wir eine Mischung von **1** mit dem sterisch gehinderten Acrylat **t-BAM** (3,3-Dimethyl-2-methylenbutanoat, Molverhältnis **1/t-BAM** = 1:1 bis 1:20) oder mit Butylacrylat (**BA**, Molverhältnis **1/BA** = 1:1 bis 1:20) in [D₆]Benzol und [D₃]Acetonitril. Die ¹H-CIDNP-Messungen ergaben ausschließlich NMR-Spektren der über Radikalpaare auf einer kurzen Zeitskala (ns–μs) gebildeten Produkte.^[25, 29] In Abbildung 1 ist das ¹H-NMR-Spektrum der Aus-

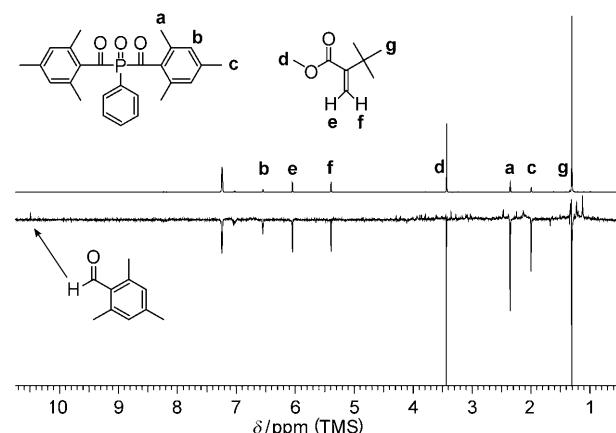


Abbildung 1. Oben: ¹H-NMR-Spektrum von **1/t-BAM** (1:10) in C₆D₆. Unten: das zugehörige ¹H-CIDNP-Spektrum, detektiert unmittelbar nach der Photolyse.

[*] M. Griesser, Dr. D. Neshchadin, Prof. Dr. G. Gescheidt
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, Technikerstraße, 4/I, 8010 Graz (Österreich)
E-Mail: g.gescheidt-demner@TUGraz.at

Dr. K. Dietliker
Ciba (BASF) AG, 4002 Basel (Schweiz)

Dr. N. Moszner
Ivoclar AG, FL-1234 Schaan (Liechtenstein)

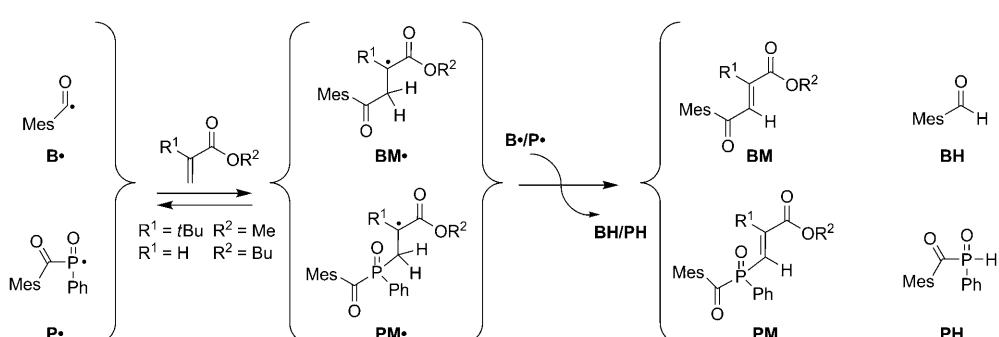
Prof. Dr. R. Liska
Institut für Angewandte Synthesechemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9/163, 1060 Wien (Österreich)

[**] Wir danken dem österreichischen Wissenschaftsfonds FWF und der CIBA-Jubiläumsstiftung für finanzielle Unterstützung.

gangsmischung von **1** und **t-BAM** (oben) mit dem entsprechenden bei der Photolyse mit einer Hg-Xe-Lampe (300 ms) erhaltenen ^1H -CIDNP-Spektrum verglichen. Bedenkt man die Tatsache, dass nur Signale von Produkten, die über paramagnetische Zwischenstufen gebildet wurden, im CIDNP-Experiment sichtbar sind, ist es auf

den ersten Blick überraschend, dass die Signale von **t-BAM** ($\delta = 5.31$ und 5.97 ppm) im ^1H -CIDNP-Spektrum als „polarisiert“ erscheinen. Dies weist darauf hin, dass **t-BAM** in einer Reaktion mit der Beteiligung von Radikalpaaren (zurück)gebildet wird. Diese Beobachtung kann durch die Annahme erklärt werden, dass die erste Addition von **t-BAM** an **B[•]** und **P[•]** reversibel ist (Schema 2). Die Reversibilität könnte durch die sterische Hinderung der *tert*-Butylgruppe von **t-BAM** hervorgerufen werden. Diese Hypothese kann allerdings mit der Durchführung des analogen Experiments mit **BA** ausgeschlossen werden: Es führt zu äquivalenten Ergebnissen (Polarisationen bei $\delta = 5.19$, 5.99 und 6.32 ppm von Ausgangsmaterial **BA**). Demzufolge muss die Addition der Doppelbindung des Acrylates an **B[•]** oder **P[•]** (zumindest teilweise) reversibel ablaufen, unabhängig von sterischen Faktoren.

Der zweite bemerkenswerte Befund in den ^1H -CIDNP-Spektren von **1/t-BAM** und **1/BA** (Abbildungen 1 und 2, unten) ist das Auftreten eines Singulets bei $\delta = 10.4$ ppm, einem charakteristischen Bereich für aromatische Aldehyde.^[27] Offensichtlich kann der Aldehyd nur vom Benzoylradikal **B[•]** hergestammt. Allerdings muss noch der Ursprung des zusätzlichen Wasserstoffatoms eruiert werden. Es ist gezeigt worden, dass ein Benzoylradikal Wasserstoffatome von effizienten H-Donoren abstrahieren kann;^[26] allerdings weisen



Schema 2. Reversible Reaktion der Radikale **B[•]** und **P[•]** mit Acrylaten sowie Folgereaktionen.

beide, **t-BAM** und **BA**, keine einfach abstrahierbaren H-Atome auf, und der Aldehyd wird unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel gebildet. Um zu überprüfen, ob der Aldehydwasserstoff von der Reaktion von **B[•]** mit einem monomeren Alken oder (noch unwahrscheinlicher) von einer alternativen Spezies stammt, haben wir die Reaktion von **1** mit Styrol (**S**), das (unter den gegebenen Reaktionsbedingungen) keine abstrahierbaren Wasserstoffatome enthält, durchgeführt. Bemerkenswerterweise kann auch in letzterem Fall das ^1H -CIDNP-Signal bei $\delta = 10.4$ ppm beobachtet werden. Daher muss das H-Atom, das an das Benzoyl- bzw. Mesityloylradikal addiert, von einem zu Beginn gebildeten Radikalpaar stammen.

Eine alternative Quelle für das zusätzliche H-Atom könnten die beiden Radikale **BM[•]** und **PM[•]** sein. Beide Spezies tragen mit hoher Wahrscheinlichkeit noch die Polarisation des Radikalpaars **B[•]/P[•]**, da sie gleich zu Beginn der Polymerisation gebildet werden.^[30] Wasserstoffatomtransfer zwischen **B[•]** und **BM[•]/PM[•]** würde zur Bildung des klar sichtbaren Aldehyds **BH** sowie der Alkene **BM/PM** führen (Schema 2). In der Tat können ^1H -Resonanzen um $\delta = 7$ ppm in Übereinstimmung mit den zuvor genannten Molekülen gefunden werden (Abbildung 1 und 2). In allen CIDNP-Spektren, sogar bei Anwesenheit eines 200-fachen Überschusses der Alkene (**t-BAM**, **BA** oder **S**), wird der Photoinitiator als „in-cage“-Rekombinationsprodukt regeneriert (siehe die bezeichneten Resonanzen in Abbildung 1 und 2).

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass die erste (oder eine sehr frühe) Addition einer Acrylat-Doppelbindung an ein Initiatorradikal reversibel verlaufen kann. Weiters tritt eine Disproportionierung (Wasserstofftransfer) auf, die zur Bildung des Aldehyds **BH** und des Phosphins **PH** zusammen mit den „neuen“ substituierten Alkenen **BM** und **PM** führt. Obwohl letztere nur in geringen Konzentrationen vorliegen, können sie trotzdem zusätzliche Funktionalitäten in die wachsende Polymerkette einbringen. Es ist bemerkenswert, dass diese Reaktionen bereits in einer sehr frühen Phase der photoinitierten radikalischen Polymerisation bei Raumtemperatur (24 °C) auftreten, was deutlich unter den Ceiling-Temperaturen von **BA** und **S**, sogar bei niedrigen Konzentrationen dieser Monomere, sein sollte.^[31,32] Erste Experimente deuten darauf hin, dass die Reversibilität des ersten Additionsschritts auch bei der Verwendung von Benzoylperoxid und AIBN (Azobisisobutyronitril) beobachtet werden kann. Auch weisen die bereits für **S** (und andere Monomere)

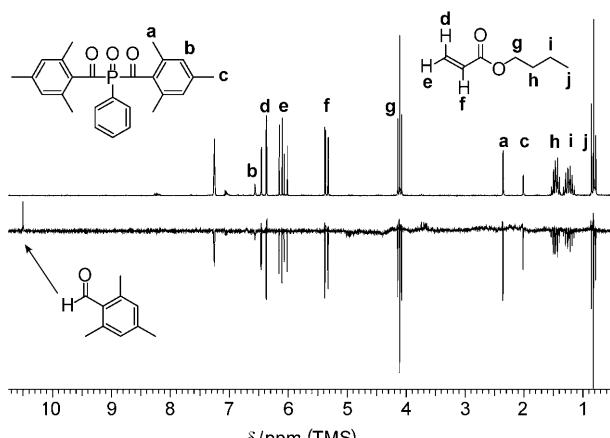


Abbildung 2. Oben: ^1H -NMR-Spektrum von **1/BA** (1:10) in C_6D_6 . Unten: das zugehörige ^1H -CIDNP-Spektrum, detektiert unmittelbar nach der Photolyse.

erhaltenen Resultate auf die Reversibilität dieses Reaktionsschritts hin.

Es ist ebenfalls beachtenswert, dass der Initiator sogar in der Anwesenheit eines Überschusses von polymerisierbaren Doppelbindungen regeneriert wird. Dies deutet auf eine potentielle Photoinitiatoraktivität auch im späteren Verlauf des Polymerisationsprozesses hin.

Eingegangen am 10. August 2009

Online veröffentlicht am 4. November 2009

Stichwörter: CIDNP-Spektroskopie · Photoinitiatoren · Radikalische Polymerisationen · Reaktionsmechanismen

- [1] K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, *Appl. Polymer Sci.* **2000**, 929–977.
- [2] B. Yamada, D. G. Westmoreland, S. Kobatake, O. Konosu, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 565–630.
- [3] K. Dietliker, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto, H. Oka, D. Hristova, G. Gescheidt, G. Rist, *Macromol. Symp.* **2004**, 217, 77–97.
- [4] A. Borer, R. Kirchmayr, G. Rist, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 305–324.
- [5] K. Dietliker, S. Broillet, B. Hellrung, P. Rzadek, G. Rist, J. Wirz, D. Neshchadin, G. Gescheidt, *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 2211–2225.
- [6] I. Gatlik, P. Rzadek, G. Gescheidt, G. Rist, B. Hellrung, J. Wirz, K. Dietliker, G. Hug, M. Kunz, J.-P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8332–8336.
- [7] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1133–1142.
- [8] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921–2990.
- [9] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93–146.
- [10] C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, T. Fukuda, A. Goto, B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. McLeary, G. Moad, M. J. Monteiro, R. D. Sanderson, M. P. Tonge, P. Vana, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, 44, 5809–5831.
- [11] D. A. Shipp, *J. Macromol. Sci. Part C* **2005**, 45, 171–194.
- [12] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3581–3610.
- [13] D. Zubenko, Y. Tsentalovich, N. Lebedeva, I. Kirilyuk, G. Roshchupkina, I. Zhurko, V. Reznikov, S. R. A. Marque, E. Bagryanskaya, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6044–6052.
- [14] T. Sawaguchi, M. Seno, *Polymer* **1996**, 37, 5607–5617.
- [15] C. von Sonntag, *Radiat. Phys. Chem.* **2003**, 67, 353–359.
- [16] P. Ulanski, E. Bothe, K. Hildenbrand, C. von Sonntag, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3922–3934.
- [17] S. I. Stolarov, P. R. Westmoreland, M. R. Nyden, G. P. Forney, *Polymer* **2003**, 44, 883–894.
- [18] F. Bennet, T. M. Lovestead, P. J. Barker, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1593–1600.
- [19] G. Johnston-Hall, M. H. Stenzel, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. J. Monteiro, *Macromolecules* **2007**, 40, 2730–2736.
- [20] Z. Szablan, H. Ming, M. Adler, M. H. Stenzel, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, 45, 1931–1943.
- [21] S. P. S. Koo, T. Junkers, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2009**, 42, 62–69.
- [22] M. Buback, P. Hesse, T. Junkers, T. Sergeeva, T. Theis, *Macromolecules* **2008**, 41, 288–291.
- [23] M. Buback, F. Guenzler, G. T. Russell, P. Vana, *Macromolecules* **2009**, 42, 652–662.
- [24] T. Salthammer, M. Bednarek, F. Fuhrmann, R. Funaki, S.-I. Tanabe, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, 152, 1–9.
- [25] J. Bargon, *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 2082–2102.
- [26] G. W. Sluggett, C. Turro, M. W. George, I. V. Koptyug, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5148–5153.
- [27] U. Kolczak, G. Rist, K. Dietliker, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6477–6489.
- [28] C. S. Colley, D. C. Grills, N. A. Besley, S. Jockusch, P. Matousek, A. W. Parker, M. Towrie, N. J. Turro, P. M. W. Gill, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14952–14958.
- [29] M. Goez, *Concepts Magn. Reson.* **1995**, 7, 69–86.
- [30] A. Gugger, R. Batra, P. Rzadek, G. Rist, B. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8740–8741.
- [31] A. Rudin, *Elements of Polymer Science and Engineering: An Introductory Text and Reference for Engineers and Chemists*, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, **1998**.
- [32] M. C. Grady, W. J. Simonsick, R. A. Hutchinson, *Macromol. Symp.* **2002**, 182, 149–168.