



〔原著論文〕

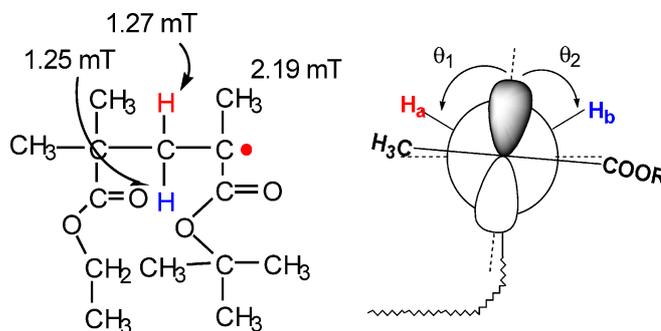
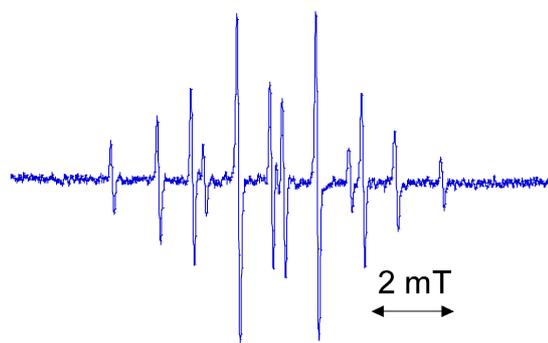
メタクリル酸エステルのラジカル重合中に観測される  
ESR スペクトルのモデルラジカルを用いた解析

仲島 浩紀\*1・梶原 篤\*1

(受付 2019 年 2 月 1 日・審査終了 2019 年 4 月 25 日)

(早期公開 2019 年 6 月 17 日・DOI:10.1295/koron.2019-0014)

**要 旨** メタクリル酸 *tert* ブチル (*t*BMA) を、過酸化ジ *tert* ブチルを開始剤としてメシチレン中、超高圧水銀ランプの光を照射するとラジカル重合が起こる。この反応を ESR で直接観測すると成長ラジカルの ESR スペクトルを検出することができる。150°C で観測された 16 本線のスペクトルが示す成長ラジカルの鎖長を調べようとした過程で、成長ラジカルの鎖長と ESR スペクトルとの間に関連があることが明らかとなった。原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法で構造や鎖長の明確なモデル成長ラジカルの前駆体を合成し、ラジカルの鎖長と ESR スペクトルの間に相関があることを見出した。とくに、2 量体モデルラジカルについて詳しく解析した結果を報告する。



1 緒 言

一般に化学反応は原料と生成物について調べる手段は豊富にあるが、反応の途中段階を知る手立てはほとんどない。その中でラジカル重合やラジカル反応については反応活性種であるラジカルを電子スピン共鳴分光 (Electron Spin Resonance, ESR) 法により直接観測することができる。ESR スペクトルさえ観測できれば、そこから活性種の構造だけでなく、濃度、反応性、動的挙動などさまざまな情報が得られる。また絶対濃度を精度良く見積もることができれば、成長反応速度定数などの反応

動力学上の物理化学定数も得られる<sup>1)~8)</sup>。

メタクリル酸 *tert* ブチル (*t*BMA) を、過酸化ジ *tert* ブチルを開始剤としてメシチレン中、超高圧水銀ランプの光を照射するとラジカル重合が起こる (Figure 1)<sup>9)</sup>。この反応を ESR で直接観測すると成長ラジカルの ESR スペクトルを検出することができる<sup>10)</sup>。150°C で観測されたスペクトルを Figure 2 に示す。このスペクトルから読み取った超微細分裂定数をもとに成長ラジカルの構造がわかる (Figure 2)。ここでは 16 本線が観測されている。メチル基の 3 つの等価なプロトンで 1 : 3 : 3 : 1 の 4 本に分かれ、その各スペクトル線がさらに非等価なメチレンプロトンの一つによって 1 : 1 の 2 本に、さらにそれぞれがもう一つのメチレンプロトンによって 1 : 1 の 2 本に

\*1 奈良教育大学教育学部 (☎ 630-8528 奈良市高畑町)

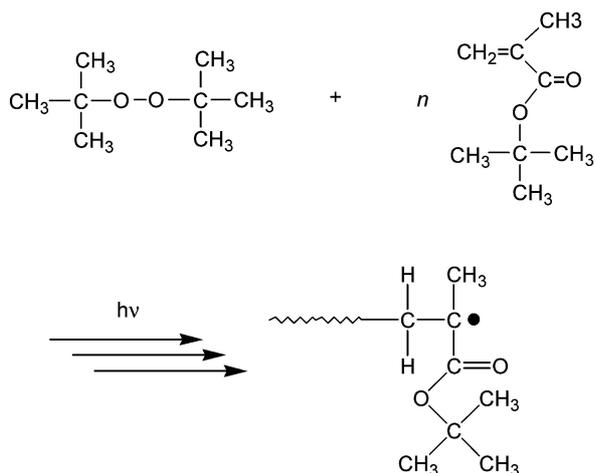


Figure 1. Radical polymerization of *tert*-butyl methacrylate (tBMA) initiated with di-*tert*-butyl peroxide.

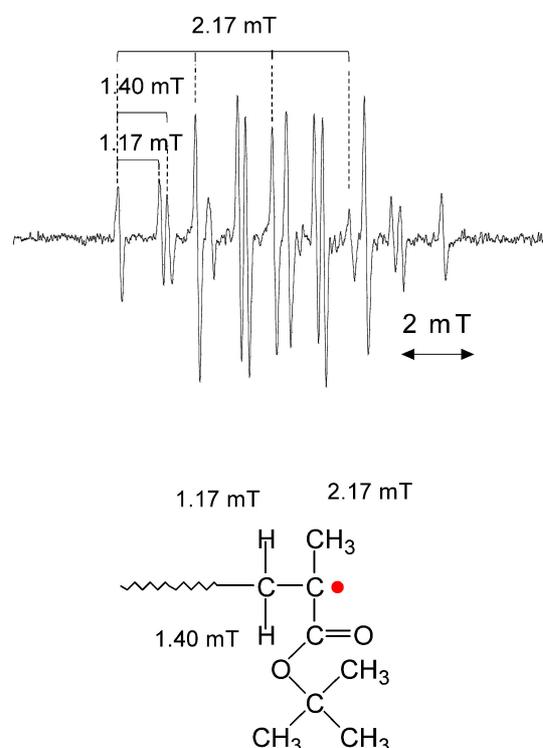


Figure 2. (Color online) ESR spectra during actual radical polymerization of tBMA at 150°C in mesitylene.

分裂し、 $4 \times 2 \times 2$  の 16 本に分裂していると考えられる。このスペクトルが示す成長ラジカルの鎖長を調べようとした過程で、成長ラジカルの鎖長と ESR スペクトルとの間に関連があることが明らかとなった。

1990 年代半ばに相次いで開発された制御ラジカル重合の手法の一つに原子移動ラジカル重合 (atom transfer radical polymerization, ATRP) がある<sup>11),12)</sup>。ATRP では設計通りの分子量の高分子が合成でき、その分子量分布は

狭い。しかも、その高分子の末端には炭素-ハロゲン結合があり、有機スズ化合物との反応で開裂し、構造の明確なラジカルを発生させることができる<sup>13)</sup>。ATRP と ESR とを組合せることにより、これまで調べたくてもなかなか調べる手段がなかったラジカル重合反応中の成長活性種のスペクトルの鎖長依存性や個々のラジカル反応の機構などを詳細に調べることが可能となってきた<sup>5),6)</sup>。

tBMA の 16 本線のスペクトルとして観測される成長ラジカルの鎖長についても ATRP/ESR 組合せ法を用いることで推定できるようになってきた。本報では、その研究の過程で検討した 2 量体モデルラジカルの ESR スペクトルについてさらに詳しく検討した結果について述べる。この 2 量体モデルラジカルは連鎖開始ラジカルであり、ここからラジカル重合反応が始まる起点となる。メタクリル酸エステル の 2 量体ラジカルの ESR スペクトルには開始剤から発生した開始ラジカルにはない特徴があり、その一つが、分子の動的挙動がスペクトルに反映される点である。動的挙動を考慮したシミュレーションを行うことにより、スペクトルのより詳細な解釈が行えるだけでなく、種々の温度で測定したスペクトルの解析からラジカル末端の活性化エネルギーの見積りを行うこともできる。このような、鎖長が明確にわかっている上、鎖長ごとに分離精製した均一オリゴモデルラジカルを用いた研究には、構造が明確な上、高分子のラジカルと比べて原子の数が少ないので厳密な分子軌道計算の対象になり得るなど種々の利点がある。また、同じ 1 モノマーユニットの差でも、オリゴモデルラジカルでは鎖長の変化が相対的により明確にスペクトル上に現れるため、鎖長依存性を議論する上で有用であるという利点もある。

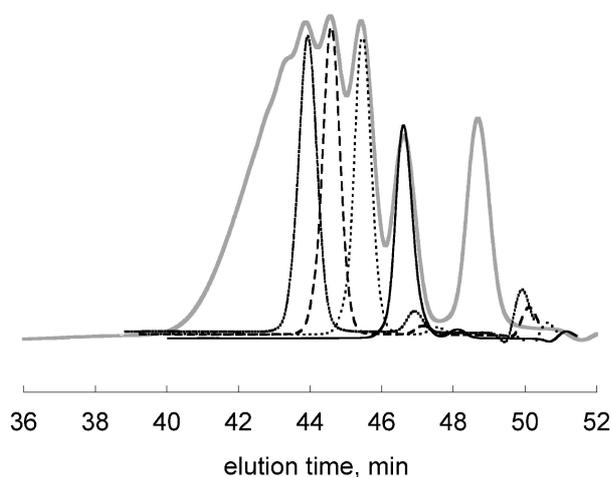
## 2 実験

モノマー、開始剤、銅錯体、配位子は精製して用いた。成長ラジカルの ESR スペクトルは試料管中の重合反応を直接観測して記録した。

### 2.1 ATRP によるモデルラジカル前駆体の合成

さまざまな鎖長のモデルラジカル前駆体は ATRP によって合成した。触媒に臭化銅 (I) を用い、臭化銅を可溶化するためと反応性を制御するために配位子として *N,N,N',N''*-pentamethyl diethylenetriamine (PMDETA) を用いた。開始剤として methyl 2-bromopropionate, ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB) を使用した。モデルラジカル前駆体の分子量は GPC によって標準ポリスチレン換算で推定した。末端臭素原子の存在やオリゴマーの構造はエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) 法により解析した。

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$  1.01 g ( $6.99 \times 10^{-2}$  mol), PMDETA 1.22 g ( $7.03 \times 10^{-3}$  mol), モノマーの tBMA 10.0 g ( $7.04 \times 10^{-2}$  mol), 開



**Figure 3.** GPC elution diagrams of mixture of oligomers (solid gray line), dimer (solid line), trimer (dotted line), tetramer (dashed line), and pentamer (chain line), of H-(*t*BMA)*n*-Br respectively.

始剤のEBiB 13.7 g ( $7.03 \times 10^{-2}$  mol)を混合し、アルゴンで脱気した。60°Cで12時間重合させた。シリカゲルカラムを通して銅錯体を取り除き、エバポレーターで濃縮した。収量18.9 g。この混合物のGPCクロマトグラムをFigure 3に示した。この混合物から、カラムクロマトグラフィーを繰返すことにより、2, 3, 4, 5量体をそれぞれ分離した。2量体の収率0.05%。

## 2.2 ラジカル前駆体からのラジカルの発生

生成したモデルラジカル前駆体の末端の炭素-臭素結合を有機スズ化合物との反応によって切断して生じたラジカルのESRスペクトルを観測した<sup>13)</sup>。

### 2.2.1 2量体モデルラジカル前駆体 [H-ethyl methacrylate (EMA)-*t*BMA-Br] からのラジカル発生

2量体モデルラジカル前駆体は、開始剤EBiB由来のメタクリル酸エチル(EMA)の構造とモノマーの*t*BMAとが繋がっていて、メタクリル酸エステルが二つ並んだ構造をしている。精製したH-EMA-*t*BMA-Br (5 mg,  $2.0 \times 10^{-4}$  mol), ビス(トリ-*n*-ブチルスズ) (0.2 mL,  $1.3 \times 10^{-3}$  mol), トルエン0.5 mLを混合して窒素を通じて脱気したのち、超高压水銀ランプ照射下、ESRスペクトルを測定した。

ほかの高分子モデルラジカル前駆体、混合物からそれぞれ重合度ごとに分離精製した均一オリゴマー型のモデルラジカル前駆体も同様の手順でESRスペクトルを測定した。

## 2.3 測定

ESR分光計は日本電子(株)製JES RE2X型分光計を用い、ユニバーサルキャビティを装着し、DVT2温度可変装置で測定温度を調節した。光重合系を観測するためにキャビティに照射用のレンズを装着し、ウシオ電機(株)製USHIO 500D型500ワット超高压水銀ラン

プの光を照射した。測定プログラムは、JEOLES-IPRIT DATA SYSTEM Version 6.40, シミュレーションプログラムは、JEOL ISOTROPIC SIMULATION(IPRIT) Version 2.2.0を使用した。また、ラジカルの動的挙動を考慮したスペクトルシミュレーションはAntal Rockenbauer博士から提供された“EPR”シミュレーションプログラムを用いた<sup>14)</sup>。

高分子の分子量を推定したり、分離精製した、構造の明確な均一オリゴマーの純度を見積ったりするためのGPC(SEC)測定には東ソー(株)製CCP&8020シリーズGPC装置を用いた。TSKゲルカラムと示差屈折率検出器を使った。溶離液はテトラヒドロフラン(THF)で、標準ポリスチレンを基準として分子量や分子量分布を見積った。

## 3 結果と考察

開始剤であるEBiBと*t*BMAとを1:1で混合してATRPを行うと2量体から10量体程度までのオリゴマーの混合物が得られた。その混合物からシリカゲルカラムクロマトグラフィーを繰返して2, 3, 4, 5量体を高純度で分離した。もとのオリゴマー混合物とそれから分離した2, 3, 4, 5量体のGPCクロマトグラムをFigure 3に示す。これらのオリゴマーは末端に炭素-臭素結合をもっているので有機スズ化合物との反応により炭素-臭素結合が開裂して、構造の明確なモデル成長ラジカルを発生させることができる。このラジカル発生の反応をFigure 4に示す。

分離精製した2量体の前駆体から発生したモデル2量体ラジカルの、メシチレン溶液中150°Cで測定したESRスペクトルとその構造、およびスペクトルから見積った超微細結合定数をFigure 5に示す。Figure 2の重合系で得られたスペクトルと大きく異なっている点はメチレンプロトンの超微細結合定数が非常に近い値で、ほぼ等価となっている点である。Figure 2のスペクトルの二つのメチレンプロトンの超微細結合定数の差は0.23 mTであったのに対し、この2量体モデルラジカルの差は0.02 mTと10分の1以下である。超微細結合定数の値はスピン密度の絶対値に比例している。スピン密度は電子密度と密接な関係があるので、この値を正確に見積もることは、今後、ラジカルの電子状態を議論するうえで重要である。また、スペクトルの見た目も大きく異なっていて、2量体モデルラジカルはほぼ12本線に見える。

他のメタクリル酸エステル類の成長ラジカルのスペクトルと同様、Figure 4の2量体ラジカルのスペクトルも温度依存性を示す。Figure 6に120, 90, 60°Cの実測のスペクトルとそのシミュレーションを示す。Figure 4の150°Cのスペクトルは末端のC<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>結合の回転が平均化されていて、市販の等方的な計算のみができるシミュ

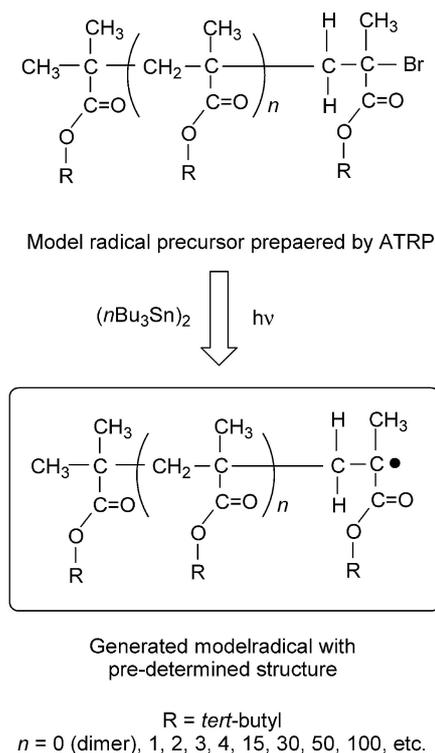


Figure 4. Scheme of generation of model propagating radicals from model radical precursors with pre-determined structures.

レーションプログラムでシミュレーションできるが、そのほかのスペクトルはシミュレーションができない。この問題を解決するのが、分子運動を考慮したシミュレーションで、Antal Rockenbauer 博士が開発したシミュレーションプログラムで計算した結果を Figure 6 に載せた<sup>14)</sup>。メタクリル酸エステル類の成長ラジカルの ESR スペクトルが明確な温度依存性を示すのは、ラジカル末端の  $C_\alpha$ - $C_\beta$  結合が低温になるにつれて束縛回転となり、それに伴って一部のスペクトル線が選択的にブロード化するためと考えられている。このような分子運動を反映したスペクトル線の線幅の変化は磁気共鳴分光に特有の現象である<sup>15),16)</sup>。

Figure 7 に示したようにラジカル末端は  $\text{CH}_3$ -C-COOR 面をもつ平面上の構造で、それが  $180^\circ$  回転したもう一つの安定コンホメーションとの二つの安定構造の間で振り子運動のような動きをしていると考えられる。動的挙動を考慮したシミュレーションプログラムではそのそれぞれのコンホメーションの滞在時間を見積ることができる。磁気共鳴の原理より、スペクトル線の線幅と分子運動との間に密接な関連があることが知られており、Figure 6 のように部分的に線幅が広幅化するスペクトルでは、分子運動を考慮したシミュレーションをすることにより、末端の化学結合の回転速度と密接に関連するコンホメーションの保持時間(滞在時間)を求めることができる<sup>14)~16)</sup>。測定温度がおおむね  $10^\circ\text{C}$  より低くなる

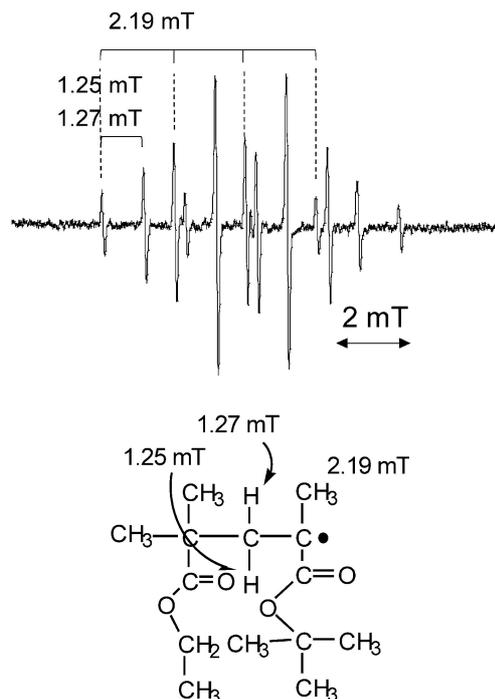
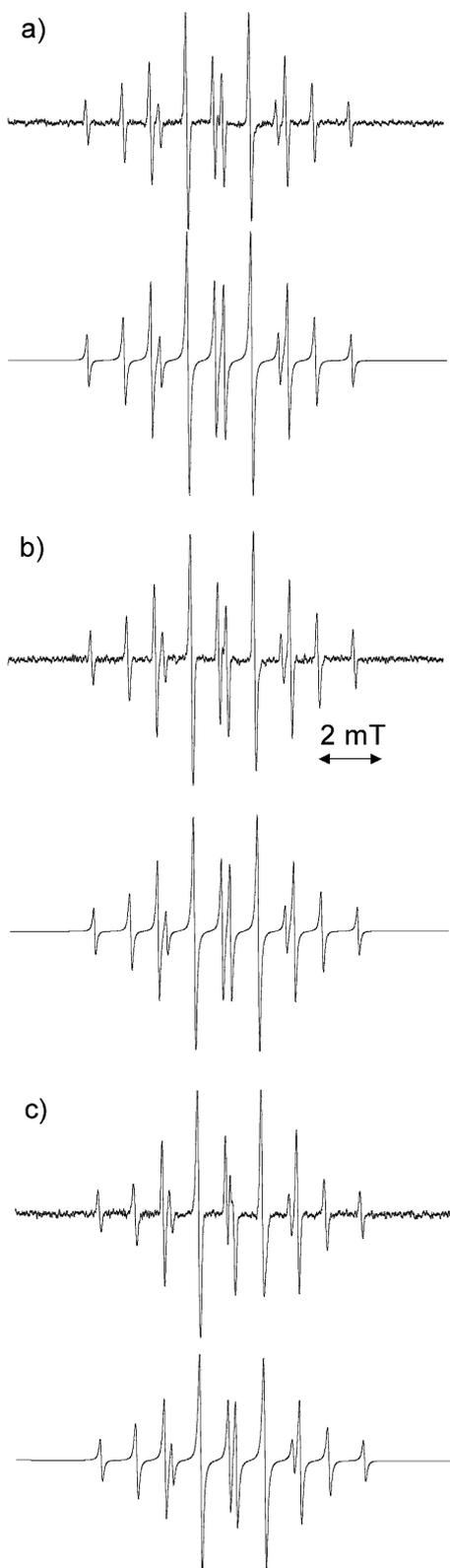


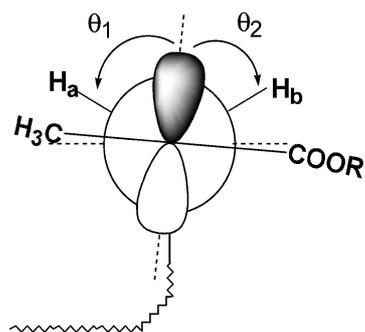
Figure 5. ESR spectrum of model dimeric propagating radical of H-EMA-tBMA• at  $150^\circ\text{C}$  in mesitylene.

と、末端ラジカルの回転(振り子)運動は二つのコンホメーションの間を行き来できなくなり、スペクトルも、二つの安定なコンホメーションが示すスペクトルの重ね合わせとして解釈できるようになる。 $10^\circ\text{C}$  以上の温度で得られたスペクトルは二つのコンホメーションの間を振り子運動のように行き来し、温度が上がるにつれて各コンホメーションの滞在時間が短くなる。その滞在時間を  $\tau$  と置き、温度の逆数に対して  $\ln(1/\tau)$  をプロットするとその傾きからアレニウスの式により回転の活性化エネルギーを求めることができる(Figure 8)。2量体に対して見積られた値は  $(9.71 \pm 0.06) \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。この値は実際の重合系で観測される Figure 2 のスペクトルのシミュレーションから見積った値  $(21.1 \pm 0.6) \text{ kJ mol}^{-1}$  よりも小さな値である。2量体の  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  程度の値は、たとえば *n*-ブタンの  $\text{C}(2)$ - $\text{C}(3)$  の回転のポテンシャルエネルギーのうち、Anti と *Gauche* の間が  $14 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、*Gauche* 間が  $18$  から  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  くらいの値なので<sup>17)</sup>、これらの値と同等もしくはより小さな値である。この結果は、本報での見積り方法の妥当性を示すとともに、成長ラジカルの末端の回転が非常に円滑で、結果として生成する高分子の立体規則性と密接に関連する付加の方向は普通のラジカルの付加の段階では制御されないことを示す定量的な結果である。

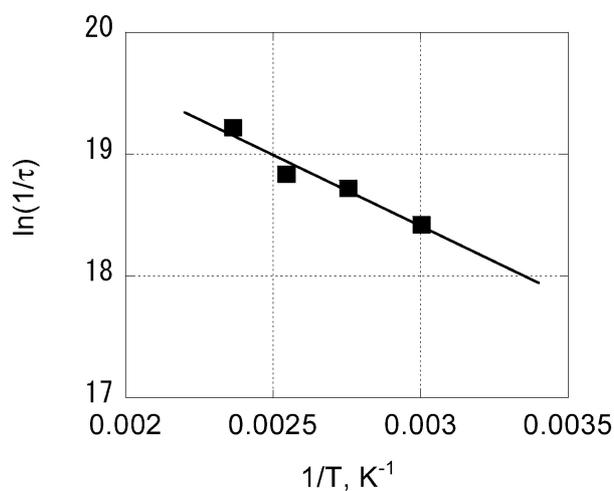
Figure 2 のようなスペクトルは長鎖の成長ラジカルのものと考えられてきたが、鎖長に関する実験上の証拠は



**Figure 6.** Experimental and simulated spectra of dimeric model radical of *t*BMA. In an each set, the upper spectrum is the experimental and lower one is the simulated spectrum. Experimental spectra were observed at 120°C (a), 90°C (b), and 60°C (c) in mesitylene (a) and in toluene (b and c).



**Figure 7.** Newman projection of the propagating radical of methacrylate.



**Figure 8.** Arrhenius plot for the dimeric model radical of *t*BMA.

なかった。実際の重合系を直接観測して得られているスペクトルなので、重合系のなかには当然ながら短いものから長いものまでさまざまな鎖長の成長ラジカルが存在する。測定後の溶液から高分子量のポリマーが検出されたとしても、それが長鎖の成長ラジカルを観測している直接的な証拠にはならない。ESRスペクトルは成長ラジカルの末端にあるラジカルを検出しているの、末端の構造については明確にわかって、鎖長についてはすぐにはわからない。メタクリル酸エステル類の成長ラジカルのESRスペクトルが観測できるようになった30–40年前には観測しているラジカル種の鎖長を知るすべがほとんどなかったが、1990年代中ごろに開発された制御ラジカル重合の手法、中でも原子移動ラジカル重合 (atom transfer radical polymerization, ATRP) によって合成した高分子は設計通りの分子量と狭い分子量分布をもつ上、末端に炭素–ハロゲン結合をもっている。有機スズ化合物との反応でこの炭素–ハロゲン結合を切断することで、構造の明確なモデルラジカルを発生させることができる。重合度の異なるモデルラジカルの前駆体を ATRP によって合成し、そこから発生させた種々の鎖長

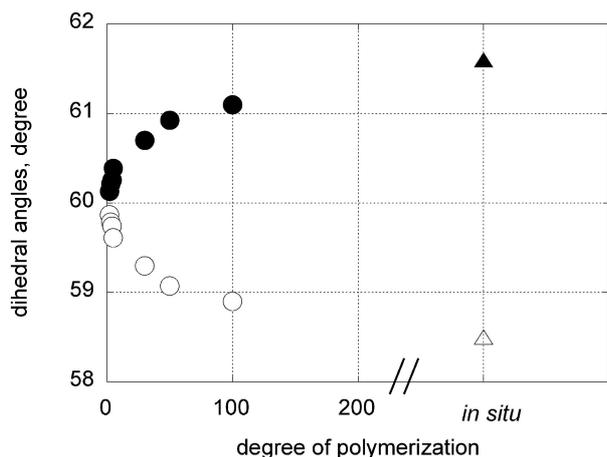


Figure 9. Correlation between number of monomer unit (chain lengths) and dihedral angles. ( $\theta_1$ , filled symbol,  $\theta_2$ , open symbol, cf. Figure 7).

をもつモデルラジカルの ESR スペクトルを比較することにより鎖長依存性が議論できる。この鎖長依存性はメタクリル酸エステル類でとくに顕著に観測される。この手法は 2 量体モデルラジカルのような小さなラジカルにおいてもさまざまな興味深い情報を得られる手段となった。

Figure 2 のスペクトルを示すラジカルの鎖長を考察する際に、非等価なメチレンプロトンの値が大きな分子量に基づくものではないかと考えた。実際に、2, 3, 4, 5 量体や 30, 50, 100 量体モデルラジカルの ESR スペクトルを解析して、二面角を重合度に対してプロットすると明確な鎖長依存性が観測された (Figure 9)。

メタクリル酸エステル類の成長ラジカルをラジカル方向から見た Newman 投影図を Figure 7 に示す。末端の平面構造の  $\text{CH}_3\text{-C-COOR}$  面に垂直にラジカルの不対電子の p-軌道がある。この p-軌道とメチレンプロトンの C-H とのなす角 (二面角) の大きさによってメチレンプロトンの超微細結合定数の値が次の式に従って決まる。

$$A_{H_\beta} = Q_\beta \rho_C \cos^2 \theta$$

$A_{H_\beta}$  は  $\beta$  水素の結合定数、 $\rho_C$  は  $\beta$  水素のスピン密度、 $Q_\beta$  は比例定数。この式は  $\beta$  水素の  $\cos^2 \theta$  則と呼ばれる<sup>18)</sup>。自由回転の場合は超微細結合定数は平均化されるが、束縛回転の場合は角度  $\theta$  の関数となる。シミュレーションの結果からこの  $H_a$ ,  $H_b$  とのなす角 ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ) を見積ることができる。2 量体モデルラジカルの場合、二面角はそれぞれ  $60.1^\circ$  と  $59.9^\circ$  とほぼ対照的な位置にあるが、実際の重合系を観測した Figure 2 のスペクトルでは  $61.6^\circ$  と  $58.4^\circ$  と対照的な位置からのずれが大きくなっている。

2, 3, 4, 5 量体と 30, 50, 100 量体モデルラジカルおよび重合系で観測されるスペクトルから求めた二面角を重合度に対してプロットした (Figure 9)。2 量体から 5 量

体までは二面角が直線的に変化し、30, 50, 100 量体となるにつれてその変化の割合はなだらかになる。この結果は、成長末端ラジカルの作る二面角とラジカルの鎖長との間に関連があることを示す明確な実験上の証拠で、実際の重合系で観測されるスペクトルは 200 量体よりもさらに先にあるように見える。このように ATRP と ESR とを組合せることによる、スペクトルの鎖長依存性についての情報を得ることができ、さらにこのオリゴマー領域とそれよりも鎖長の長い領域で挙動が異なることから、「どれくらい鎖長が長くなれば高分子としての性質が出るのか？」という長年の問いに一つの答えを与える可能性がある。

#### 4 結 論

tBMA のラジカル重合中に生成する成長ラジカルの ESR スペクトルを観測し、検出されたラジカルの鎖長を ESR と ATRP とを組合せる手法により、とくに連鎖開始ラジカル (2 量体ラジカル) についてこれまでよりもさらに詳細に調べた。筆者らはこれまで 2 量体モデルラジカルが 12 本線を示すこと、30, 50, 100 量体と鎖長が伸びるにつれメチレンプロトンが非等価になっていることを明らかにし、報告してきた。本報では 2 量体モデルラジカルの ESR スペクトルの温度依存性に着目し、動的挙動を考慮したスペクトルシミュレーションを行うことにより、ラジカル末端の回転の活性化エネルギーを見積るとともに、鎖長が伸びるにつれてラジカル末端の二面角が増大する様子を定量的に示した。メタクリル酸エステル類のラジカル重合系を ESR で直接観測した際に得られるスペクトルの解釈については長年議論があり、Kamachi らは温度によって異なるスペクトルの変化を末端構造の二つの安定なコンホメーションの間を行き来するモデルで説明しようとした<sup>1)</sup>。本報もその考えに沿っているが、一方、運動性の異なる二種類以上のラジカル種のスペクトルの重ね合わせとする考えも報告<sup>19)</sup> されていて、明確な決着はついていない。長鎖の成長ラジカルが示す 16 本線の温度依存挙動についてはまだ明確なシミュレーション結果を報告できていないが、本報で、2 量体モデルラジカルが示す 12 本線のスペクトルについては一種類のラジカルの回転運動を反映したシミュレーションによって解釈できることが明らかとなった。本研究で得られた結果は、ラジカル重合化学における知見を増やすだけでなく、有機立体化学としても興味深い結果を提供できるものと考えている。

謝 辞 ラジカルの動的挙動を考慮したスペクトルシミュレーションについていろいろとご教示いただきましたハンガリー科学アカデミーの Antal Rockenbauer 博士に感謝いたします。

## 文 献

- 1) M. Kamachi, *Adv. Polym. Sci.*, **82**, 207 (1987).
- 2) B. Yamada, D. G. Westmoreland, S. Kobatake, and O. Konosu, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 565 (1999).
- 3) M. Kamachi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 269 (2002).
- 4) M. Kamachi and A. Kajiwara, *Macromol. Symp.*, **179**, 53 (2002).
- 5) A. Kajiwara, *Macromol. Symp.*, **248**, 50 (2007).
- 6) A. Kajiwara and K. Matyjaszewski, "Advanced ESR Methods in Polymer Research", Wiley Interscience, NJ (2006), Chapter 5, pp. 101–132.
- 7) A. Kajiwara, *Kobunshi Ronbunshu*, **61**, 237 (2004).
- 8) A. Kajiwara, *Pure & Appl. Chem.*, **90**, 1237 (2018).
- 9) この測定に *tert*-ブチルエステルを用いたのは, *tert*-ブチル基のメチルプロトンによる分裂が小さく, 線幅に隠れてしまうことにより, 観測されるスペクトルの分裂はラジカルの横のメチル基のプロトンとメチレンのプロトンによる分裂のみとなり, 単純で考察しやすいためである.
- 10) A. Kajiwara, K. Maeda, N. Kubo, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **36**, 526 (2003).
- 11) J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
- 12) J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995).
- 13) B. Giese, W. Damm, F. Wetterich, and H.-G. Zeitz, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1863 (1992).
- 14) A. Rockenbauer, *Mol. Phys. Rep.*, **26**, 117 (1999).
- 15) "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", L. M. Jackman and F. A. Cotton eds., Academic Press, New York (1975).
- 16) A. Carrington and A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics", Harper & Row, New York (1967).
- 17) R. T. Morrison and R. N. Boyd, "Organic Chemistry", Prentice Hall, New Jersey (1992), p. 85.
- 18) C. Heller and H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1535 (1960).
- 19) A. Matsumoto and B. Giese, *Macromolecules*, **29**, 3758 (1996).

## [Original Papers]

**Electron Spin Resonance (ESR) Studies of Radicals in the Initial Stage of Radical Polymerizations of *tert*-Butyl Methacrylate Using Model Radicals**Hiroki NAKAJIMA\*<sup>1</sup> and Atsushi KAJIWARA\*<sup>1</sup>\*<sup>1</sup>Nara University of Education (Takabatake-cho, Nara 630-8528, Japan)

Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopic studies directed at clarifying the fundamentals of radical polymerizations have been conducted. Optimization of measurement conditions allows direct detection of radicals in polymerization reactions and well-resolved ESR spectra can be obtained. The spectra provide information not only on the structure, properties, and concentration of radicals but also information on the initiating and propagating (oligomeric and polymeric) radicals in radical polymerizations. A combination of ESR and atom transfer radical polymerization (ATRP) provided significant new information on the properties of radicals in radical polymerization, *e.g.* dependency of chain length, dynamics, and reactivity (hydrogen transfer) of propagating radicals. Up to now, it has been extremely difficult, even impossible, to obtain such information from ESR spectra during conventional radical polymerization. To overcome this difficulty radical precursors of oligo- and poly(meth)acrylates were prepared by ATRP and purified. Model radicals, with given chain lengths were generated by the reaction of well defined radical precursors with an organotin compound and were observed by ESR spectroscopy. *tert*-Butyl methacrylate (*t*BMA) radicals with various chain lengths showed clear chain length dependent ESR spectra. Especially, the ESR spectra of the dimeric model propagating radical were examined in detail at various temperatures.

KEY WORDS Radical Polymerization / ESR/EPR / Methacrylate / Chain Length Dependence / ATRP /

(Received February 1, 2019; Accepted April 25, 2019; Advance Publication June 17, 2019)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 305–311 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan