3P038

パルス EPR 法によるラジカルの二重結合への付加反応速度定数の決定

（東工大院理工）　○高橋広奈，河合明雄

Rate constants of addition reaction of radicals to double bond as studied by pulsed EPR spectroscopy

(Tokyo Tech) ○Hirona Takahashi, Akio Kawai

【序】ラジカルの二重結合への付加反応は，光重合反応の初期過程であり，この反応の速度定数は重合反応を理解する上で重要である．これまで我々は，アクリル酸やメタクリル酸エステルへのラジカルの付加反応速度定数を，ラジカルの電子スピンの実効横緩和時間のモノマー濃度依存性を電子スピンエコー法を用いて測定することで，決定した．本研究では，機能性樹脂の生成に用いられるシランカップリング剤への付加反応に注目した．反応速度について情報が少ないシランカップリング剤に関し，速度定数を得ることは重要であり，さらにケイ素置換基の反応機構への影響についても興味深い．本発表では，電子スピンエコー法で決定したシランカップリング剤への付加反応機構および速度定数を報告する．得られた結果より，二重結合周辺の電子状態がラジカルの付加反応に与える影響について，衝突錯体の遷移状態に関する考察をもとに議論する．

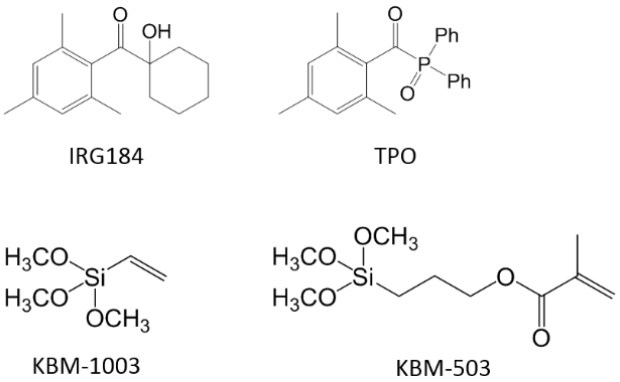

図 1 開始剤（上段）とシランカップリング剤（下段）の構造.

【実験】図 1 には，用いた開始剤（上段）とシランカップリング剤（下段）の構造を示した．これらをトルエン溶液に溶解し，Ar バブリングにより溶存酸素を除いたものを試料として用いた．試料にレーザー（Nd:YAG, 355 nm）を照射し，開始剤の光分解反応を起こす．EPR 測定は Bruker 社の ELEXIS 580E を用い，室温で行った．また，量子化学計算には Gaussian 09 を用いた．

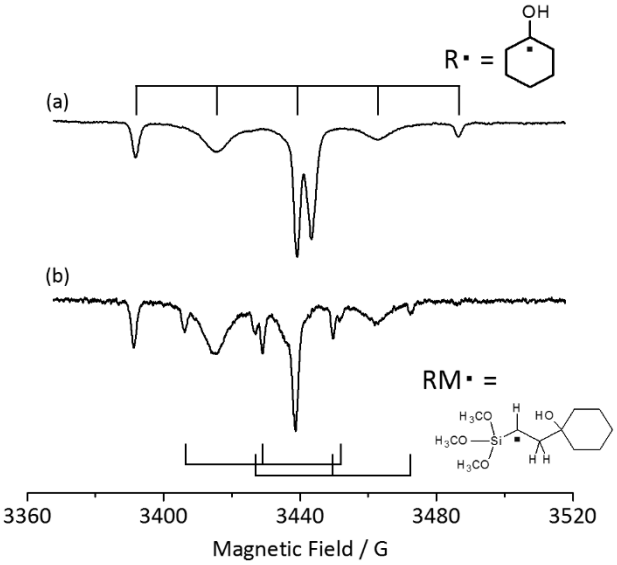

図 2 IRG184 トルエン溶液のレーザー照射後 2.0 – 2.5 μs での時間分解 EPR スペクトル．シランカップリング剤 KBM-1003 の濃度は 0 M (a)および 0.2 M (b)である．

【結果と考察】図 2 は，IRG184 トルエン溶液にレーザー（Nd:YAG, 355 nm）を照射して得られた時間分解 EPR スペクトル

である．シランカップリング剤 KBM-1003 の濃度が 0 M の場合を図 2(a) に示した．IRG184 がレーザー光を吸収して生成したケチルラジカル（R・）に由来するピークが 5 本線で観測される．超微細結合定数は $\alpha_{H_\beta} = 2.4$ mT であり，β 水素として一般的な値だった．また，同時に生じるベンゾイルラジカルに由来する 1 本のピークが中心磁場のあたりに観測された．

[KBM-1003] = 0.2 M（図 2(b)）では，R・が KBM-1003 の二重結合に付加する反応が起こる．図 2(b)で新たに生じた 6 本のピークは超微細結合定数 $\alpha_{H_\alpha} = 2.1$ mT, $\alpha_{H_\beta} = 2.3$ mT より，付加反応で生じるラジカル（RM・）と帰属した．

次に，付加反応第一段階の反応速度定数 k_1 を求めるため，ラジカルの電子スピン実行横緩和時間 T_2*をスピンエコー法で計測した．図 3(a)は，IRG184 – KBM-1003 トルエン溶液における R・のスピンエコー強度の時間変化で，単一指数減衰の解析から T_2*が求まる．T_2*と k_1 には，T_2*＝T_2＋k_1[monomer]の関係があるため，[monomer]に対し T_2*をプロットした．図 3(b)は IRG184 – KBM-1003 および IRG184 – KBM-503 の系の Stern-Volmer プロットで，その傾きから付加反応第一段階の反応速度定数 k_1 を決定した．

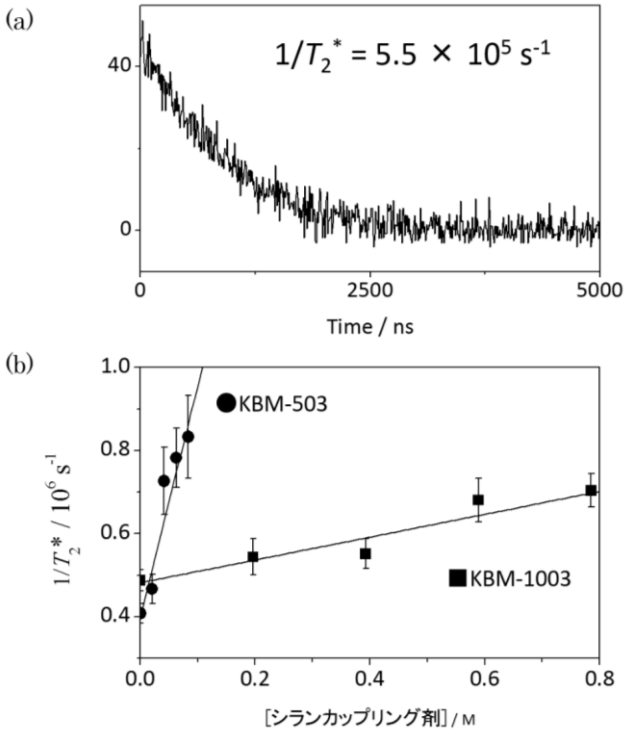

図 3 (a) IRG184 – KBM-1003 (0.4 M)トルエン溶液へのレーザー照射後の R・ラジカルのスピンエコー強度の時間変化．(b) IRG184 – シランカップリング剤の系における Stern-Volmer プロット．

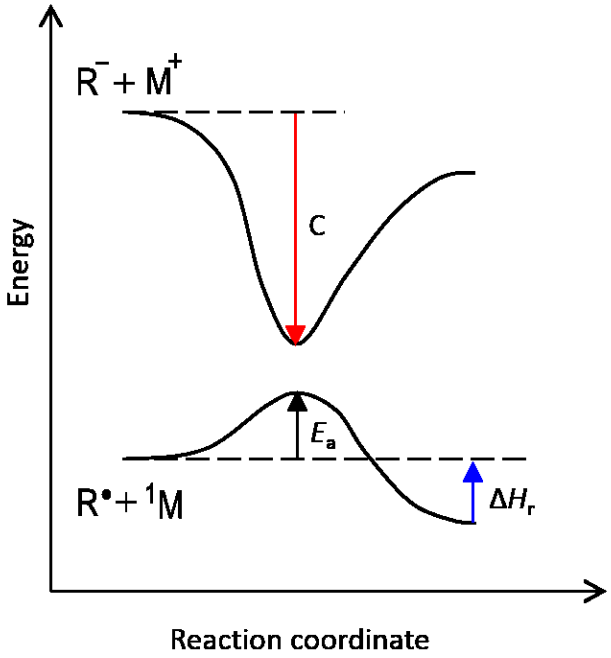

図 4 ラジカルの付加反応のエネルギー図

付加反応速度定数 k_1 に寄与する因子は，(1) 電荷移動相互作用，(2) 反応エンタルピー の 2 つがあげられる．電荷移動状態のエネルギーが低い場合，遷移状態への摂動により，活性化エネルギー E_a は小さくなる（図 4 中 C の部分）．また，反応エンタルピー ΔH_r が大きい場合にも，E_a は小さくなる．発表ではこれらの寄与を量子化学計算より見積もり，k_1 について議論する．

同様の手法により，他の開始剤 – シランカップリング剤についても k_1 を求め，結果をアクリル酸やビニルなど，Si を含まない一般的なカップリング剤と比較する．