

パルス EPR 法によるラジカルのおレフィンへの

付加反応速度定数の決定と活性化エネルギーの理論的考察

(東工大院理工) ○高橋広奈, 河合明雄

Rate constants of addition reaction of radical to olefin measured by pulsed EPR method and theoretical analysis of the activation energy

(Tokyo Tech) ○Hirona Takahashi, Akio Kawai

【序】ラジカルがモノマーの二重結合へ付加する反応は、光重合反応の初期過程である。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。しかし、速度定数の決定に必要なラジカルの時間分解計測に関しては、一部のラジカルに対して過渡吸収法がある以外、汎用性の高い測定法はない。我々は、オレフィン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 T_M^* のモノマー濃度依存性をパルス EPR による電子スピンエコー法を用いて測定することで、速度定数の決定に成功した。得られた速度定数のラジカル依存性を解釈するため、反応エンタルピー変化および電荷移動状態との相互作用の2つの因子について、活性化エネルギーに与える影響を量子化学計算で見積もった。速度定数の決定法の説明と合わせ、反応機構の理論的考察を行う。

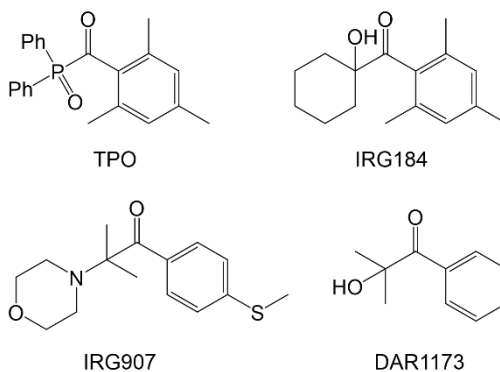


図1 開始剤の構造

【実験】図1には、用いた開始剤の構造を示した。また、モノマーは分子内に2重結合を持つ9種類の分子を使用した。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した。

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。

【結果と考察】図2は、重合開始剤IRG184とフマル酸ジエチルのトルエン溶液にレーザーを照射して得られた時間分解EPRスペクトルである。IRG184がレーザー光を吸収して生成したケチルラジカル ($R\cdot$) に由来

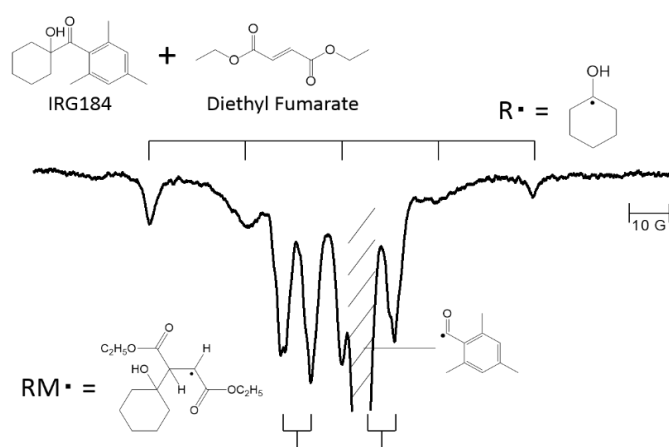


図2 IRG184 - フマル酸ジエチルトルエン溶液へのレーザー照射後に得られた時間分解 EPR スペクトル

するピークが5重線で観測された。超微細結合定数は24 Gであり、 β 水素として一般的な値だった。また、 $R\cdot$ がフマル酸ジエチルの二重結合に付加する反応により生じたラジカル ($RM\cdot$) も観測された。

次に、付加反応第一段階の反応速度定数 k を求めるため、ラジカルの T_M^* をスピンエコー法で計測した。スピンエコー強度の時間変化を単一指数関数減衰で解析することで T_M^* が求まる。 T_M^* と k には、 $1/T_M^* = 1/T_2 + k[\text{monomer}]$ の関係がある。ただし、 $[\text{monomer}]$ はモノマーの濃度を表す。図3に IRG184 – フマル酸ジエチルおよび IRG184 – マレイン酸ジエチルの系について、 $[\text{monomer}]$ に対し $1/T_M^*$ をプロットした結果を示す。この Stern-Volmer プロットの傾きより付加反応速度定数 k を決定した。

付加反応速度定数 k に寄与する因子は、(1) 反応エンタルピー、(2) 電荷移動相互作用 の2つがあげられる。図4はそれぞれの寄与により活性化エネルギーが小さくなる様子を示した図である。反応エンタルピーの変化 ΔH が大きい場合、活性化エネルギー E_a は小さくなる。 ΔH の E_a への寄与の大きさを ΔE_{enth} で示した。また、電荷移動状態 ($R^+ + M^-$) のエネルギーが低い場合にも遷移状態への摂動により、 E_a は小さくなる。この寄与の大きさは図4中の ΔE_{pol} で示した。 ΔE_{enth} および ΔE_{pol} は、既報に従って量子化学計算より求めた¹⁻³。

発表では、他の開始剤ラジカル – モノマーの系についても、 T_2^* のモノマー濃度依存性より付加反応速度 k を求めた結果を報告する。これらについても、 ΔE_{enth} および ΔE_{pol} の値に基づいた反応速度定数の考察を行なう。

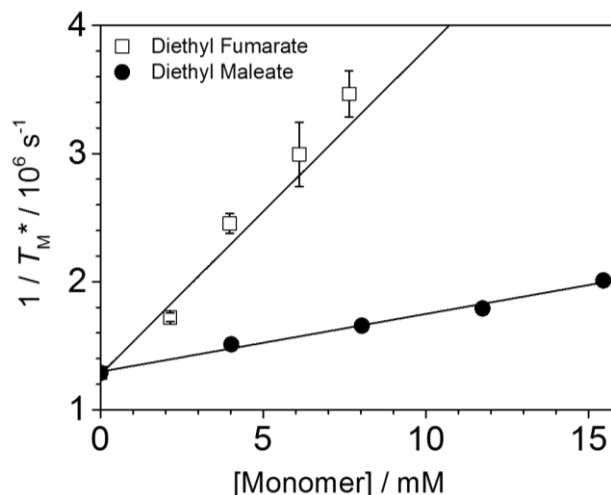


図3 IRG184 – フマル酸ジエチルおよび IRG184 – マレイン酸ジエチルの系における Stern-Volmer プロット

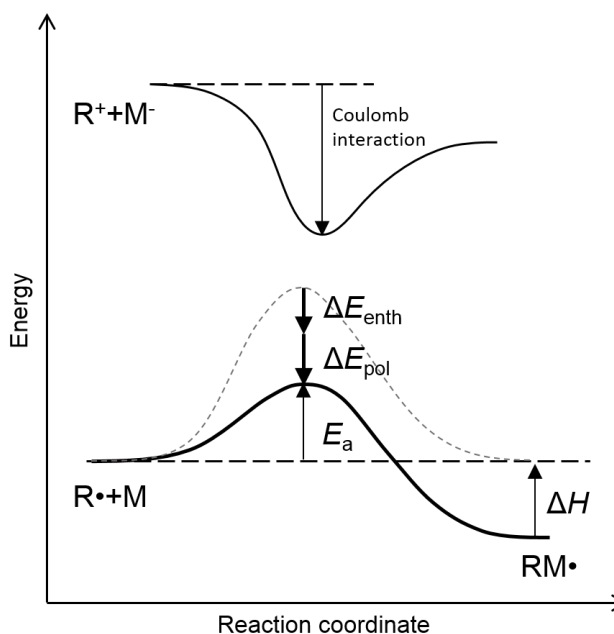


図4 ラジカル (R) のモノマー (M) への付加反応のエネルギーダイアグラム

- (1) H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 1340-1371.
- (2) R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7512-7516.
- (3) H. Takahashi, Y. Marushima, K. Tsuji, K. Shibuya, A. Kawai, *J. Phys. Chem. A*, 2015 in press.