

3P035

パルス EPR 法を用いた二重結合へのラジカル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, 萩原健太, 河合明雄

Rate constants of radical addition reaction to double bound as studied by pulsed EPR method and theoretical estimation of the activation energy (Tokyo Tech) ○Hirona Takahashi, Kenta Hagiwara, Akio Kawai

【序】光重合反応は重合開始剤の分解によるラジカル生成と、そのラジカルのモノマーの二重結合への付加反応により始まる。ラジカルのモノマーへの付加反応速度定数を測定することは、重合反応を理解する上で重要である。速度定数の決定にはラジカルの時間分解計測が必要だが、過渡吸収測定が可能な一部のラジカルを除いて有用な測定法はない。そこで我々は、速度定数の測定にパルス EPR 装置による電子スピンエコー法を適用した。ラジカルの電子スピンの緩和時間 T_M^* のモノマー濃度依存性を測定し、ラジカルのモノマーへの付加反応速度定数の決定に成功した。得られた速度定数を理論的に考察するため、反応前後のエンタルピー変化および電荷移動相互作用が活性化エネルギーに寄与する大きさを量子化学計算より見積もった。結果をもとに反応機構の解明と活性化エネルギーの理論的考察を行った。

【実験】図 1 には、用いた開始剤の構造を示した。これらの開始剤は光照射により分解し、ラジカルを生成する。また、モノマーは分子内に 2 重結合を持つ分子を使用した。開始剤及びモノマー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。開始剤の光分解にはレーザー (Nd:YAG 355 nm) を用いた。

EPR 測定は Bruker 社の ELEXIS 580E を使い、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 2a は、重合開始剤 IRG184 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 光分解で生じたケチルラジカル (Hy-CyH) に由来するピークが 5 重線で観測された。また、スペクトル中央にはベンゾイルラ

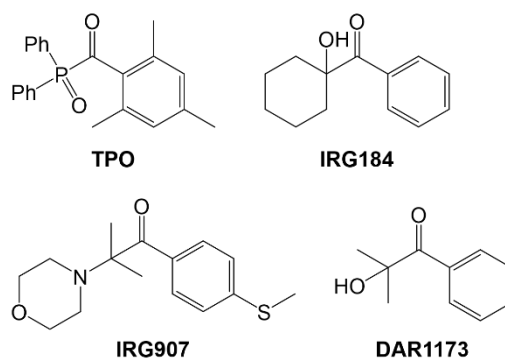


図 1 用いた開始剤の構造

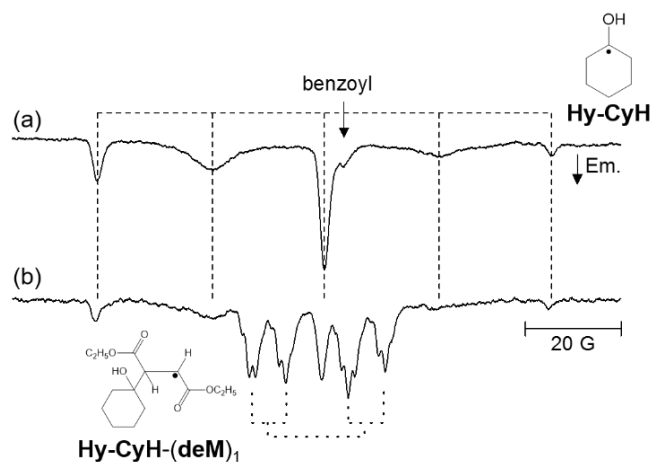


図 2 IRG184 - deM 溶液へのレーザー照射後に得られた時間分解 EPR スペクトル. deM の濃度は (a) 0 mM および (b) 60 mM.

ジカルに由来するピークも観測された。図 2b は先ほどの溶液に更にマレイン酸ジエチル (deM) を加えた場合のスペクトルである。

Hy-CyH 由来のスペクトルに加え、Hy-CyH 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 (Hy-CyH-(deM)₁) も観測された。

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 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、 $1/T_M^* = 1/T_2 + k[\text{Mon}]$ の関係がある。ただし、 $[\text{Mon}]$ はモノマーの濃度を表す。図 3 に Hy-CyH – フマル酸ジエチル (deF) および Hy-CyH – deM の系について、 $[\text{Mon}]$ に対し $1/T_M^*$ をプロットした結果を示す。このプロットを Stern-Volmer 解析することで付加反応速度定数 k_1 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。

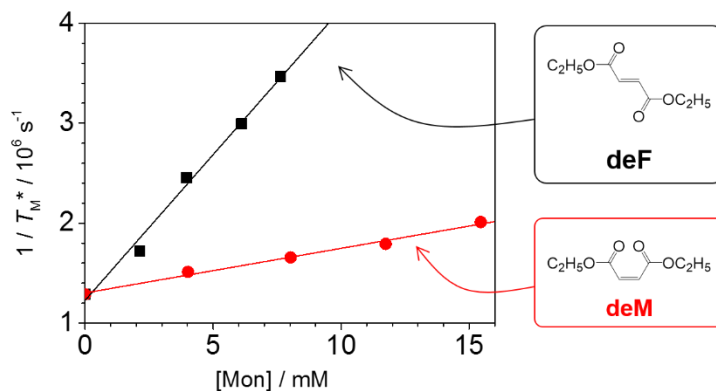


図 3 Hy-CyH – deF および Hy-CyH – deM の系における Stern-Volmer プロット

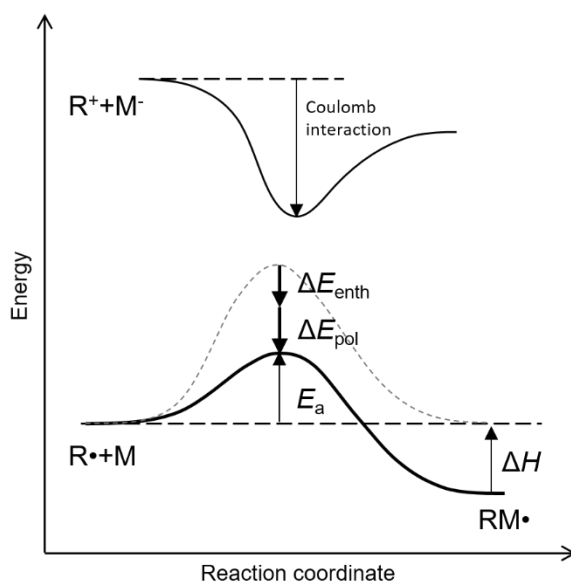


図 4 ラジカル (R) のモノマー (M) への付加反応のエネルギーダイアグラム

- (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, 119, 8261-8268.