制限型フロンティア分子軌道法による ラジカル重合の成長反応速度の考察¹⁾²⁾

(1985年10月4日受理)

井 本 稔*・大 内 辰 郎

Hückel MO 法および *ab initio* RHF MO 法によってラジカル重合における成長反応の活性化エネルギー E_p^* は、ラジカルの SOMO とモノマーの LUMO の固有値の差幅が大きいほど小さくなることを知った。また笛野らの報告によって、6種のラジカルがエチレンに付加する場合にも同じ結論になることを計算した。その結果は式(3)としてまとめられる。

$$E_p^* = A + \frac{B}{|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|} \quad (3)$$

その理由を7種のモノマーの成長反応について考察した。ラジカルの SOMO はまずモノマーの HO MO と作用する (摂動エネルギー, ΔE_1)。新しくできる SOMO はつぎに LUMO と作用する (摂動エネルギー, ΔE_2)。SOMO-HOMO の摂動では電子はモノマーからラジカルに流れ、SOMO-LUMO の摂動では電子はラジカルからモノマーに移行する。その電荷移動の大きさは ΔE に比例する。この場合は ΔE_1 の方が ΔE_2 より大きく、したがってモノマーからラジカルへ電荷移動が起こる。その電荷移動が成長反応のすすむ条件の1部になるとして、次式(10)を提出した。

$$E_p^* = C - \gamma(\Delta E_1 - \Delta E_2) \quad (10)$$

式(10)から式(3)を導くことは容易であった。ただしフロンティア MO で計算した ΔE_1 が 1.9 ± 0.4 eV という定数値になることが式(3)の誘導を可能した。

1 緒 言

さきに現著者らは³⁾非制限型 *ab initio* Hartree-Fock (UHF) MO 法によって9種のモノマーおよびその水素化ラジカルの平衡構造をきめ、諸パラメーターを算出した。それらからフロンティア MO 法 (FMO) により成長反応の摂動エネルギー ΔE を計算し、それがよく実測された成長の活性化エネルギー E_p^* と式(1)の関係にあることを知った。

$$E_p^* = C - \gamma \cdot \Delta E \quad (1)$$

著者らの知るかぎり、ラジカル重合の E_p^* が理論的に順序づけられた最初の報告にぞくする。

本報においては制限型 HF (RHF) MO 法によって、各種モノマーのラジカル成長反応の E_p^* について考察する。

2 計算結果と実測 E_p^* の対比

2.1 Hückel MO 法による場合

1975年に井本、竹本は⁴⁾Hückel MO 法により、ラジカルの SOMO とモノマーの HOMO, LUMO の固有値を計算し、実測されている E_p^* と対比させ、図1aの結果を得た。式(2)である。図中の略字は表3の注を参照のこと。

$$E_p^* = a - b|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}| \quad (2)$$

すなわちラジカルの SOMO とモノマーの LUMO の固有値が遠く離れるほど E_p^* は小さくなり、ラジカル重合は成長しやすいという希妙な結果であった。またそこで $|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{HOMO}}|$ と E_p^* とは直線関係にないことも図示してある。また後に図1bのように $|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|^{-1}$ という逆数をとってもよいことを知った⁵⁾。ここでは式(3)が呈出された。

$$E_p^* = A + \frac{B}{|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|} \quad (3)$$

関西大学工学部, 564 吹田市山手町

- 1) この報文を“ビニル重合 (第433報)”とする。
- 2) 前報(第432報), T. Ouchi, Y. Hosaka, H. Sakamoto, M. Imoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 印刷中。
- 3) 井本 稔, 酒井章吾, 大内辰郎, 日化, 1985, 91.

4) 井本 稔, 竹本喜一, 日化, 1975, 177.

5) 井本 稔, 仲矢忠雄, “有機反応論”, 東京化学同人(1982) p. 53.

Fig. 1 Observed E_P^* of the propagation reaction in radical polymerization vs. $|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ and $|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|^{-1}$

Table 1 Addition of $R\cdot$ to $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

R·	$r_1/\text{\AA}$	$r_2/\text{\AA}$	$E_P^*/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	
			Theoretical	Observed
$\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	1.383	2.217	9.4	—
$\cdot\text{CH}_3$	1.380	2.235	8.7	7.7
$\cdot\text{NH}_2$	1.390	2.010	8.0	4.0
$\cdot\text{OH}$	1.396	1.866	7.3	0.5
$\cdot\text{F}$	1.376	1.969	2.9	—
$\cdot\text{H}$	1.357	2.015	2.2	—

(Fueno, Kamachi, 1983)⁶⁾

r_1, r_2 : Distances in the transition state.

2.2 ラジカルがエチレンに付加する場合

苗野, 蒲池は⁶⁾ *ab initio* HF MO 法によって表 1 のようにラジカルがエチレンに付加するときの遷移状態について研究し, その活性化エネルギー E_P^* を計算した。

この結果を式(1), (2)に入れるにはラジカルの SOMO の固有値が要る。それにはラジカルのイオン化ポテンシャルの符号を

Table 2 Values of E_{SOMO} of the radicals and $|E_{\text{LUMO}} \text{ of ethylene} - E_{\text{SOMO}}|$

R·	E_{SOMO}	$ E_{\text{LUMO}} - E_{\text{SOMO}} ^{a)}$
$\cdot\text{C}_2\text{H}_5^{a)}$	-9.2 eV	18.1 eV
$\cdot\text{CH}_3$	-9.8	18.7
$\cdot\text{NH}_2$	-11.4	20.3
$\cdot\text{OH}$	-13.2	22.1
$\cdot\text{H}$	-17.4	26.3
$\cdot\text{F}$	-13.6	22.5

a) E_{SOMO} of $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ and E_{LUMO} of ethylene (8.9 eV) were calculated by Sakai⁷⁾.

反対にした。 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ は酒井が RHF MO で新しく計算したが⁷⁾, それ以外は文献から⁸⁾ とった。またエチレンの LUMO の固有値は酒井が同じように計算した⁷⁾。そして表 2 を得た。

表 1 と 2 とをくらべると同じ結果を与えていることがわかる。すなわち, ラジカルの SOMO とエチレンの LUMO とのエネルギー水準の差幅が大きいほど E_P^* は小さい。図 2 を画いた。

Hückel MO による場合と同じく, 式(2), (3)が成立してい

Fig. 2 Calculated and observed E_P^* vs. $|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ and $|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|^{-1}$
The figures were depicted from Tables 1 and 2 by Fueno and Kamachi⁶⁾

6) 苗野高之, 蒲池幹治, 高分子学会秋期討論会予稿集, 32, 1099(1983).

7) 酒井章吾, 未発表。

8) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編”, 改訂 2 版, 丸善(1975)。

Table 3 The eigenvalues and the coefficients of AO calculated by the *ab initio* restricted HF MO

	SOMO of $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H-R}$		$^1\text{CH}_2=\text{CH-R}$			
			HOMO		LUMO	
	E/eV	Coeff of $\cdot\text{C}$	E/eV	Coeff. of ^1C	E/eV	Coeff. of ^1C
E	-9.152	0.9641	-9.129	0.6320	8.934	0.8176
VC	-10.235	0.9208	-9.090	0.5419	7.813	0.8217
MVE	-8.147	0.8985	-7.491	0.6039	9.129	0.7880
AN	-9.156	0.9364	-9.331	0.5460	6.291	0.7471
MA	-8.708	0.9174	-8.864	0.4327	6.432	0.6526
MMA	-8.135	0.9139	-8.527	0.5340	6.607	0.6396
St	-7.515	0.9450	-6.825	0.6320	6.276	0.5069
VAc	-7.497	—	-7.822	—	7.714	—

E: Ethylene, VC: Vinyl chloride, MVE: Methyl vinyl ether, AN: Acrylonitrile, MA: Methyl acrylate, MMA: Methyl methacrylate, St: Styrene, VAc: Vinyl acetate.

Table 4 $|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$, their reciprocals and observed E_p^* of the radical propagation

Monomer	E_p^* $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$ E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}} $ eV	$ E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}} ^{-1}$ eV^{-1}
E	5	18.086	5.529×10^{-2}
VC	5	18.048	5.540
AN	6	15.447	6.473
MA	6.2	15.140	6.605
MMA	6.3	14.742	6.783
VAc	6.4	15.211	6.574
St	7	13.791	7.251

る。

2.3 *ab initio* RHF MO 法による場合

酒井は⁷⁾ *ab initio* RHF (STO-3G 基底関数) MO 法により平衡構造を定めた上で、それぞれの MO の固有値, MO を構成する AO の係数, 真正電荷などを定めた。くわしい計算法は既報³⁾に記した。必要な固有値と係数を表 3 とする。

表 3 から表 4 をつくった。表 4 の E_p^* は実測された成長反応のもので出所はすでに記した³⁾。ただ VC については、既報の 3.7 を $5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ に訂正した⁹⁾。

表 4 から図 3 をつくった。

図 3 においても式(2), とくに式(3)が成立していることがわかる。

二重結合へのラジカル付加反応において、オレフィン側の HOMO の関係しない式(2), (3)が成立したという例は、著者の知るかぎりにおいて、いまだ報告されていない。このラジカルの SOMO と基質の π -LUMO との差幅が大きいほど E_p^* が小さくなるという事実をどう説明するかが、つぎの問題である。

3 考 察

井本, 竹本は⁴⁾さきの図 1 の結論として、ラジカルの SOMO とモノマーの LUMO の作用する反応のゆえに、モノマー側へ電荷移動の可能性を考え、式(4)を成長反応の機構とした。

しかし、そうであれば SOMO と LUMO の固有値の差が小さいほど、振動エネルギー ΔE は大となり、 E_p^* は小さいはずである。事実は逆である。よって式(4)を考えて、SOMO と LUMO との反応で成長反応を考察することはまったく誤っていた。

一方で木下らは¹⁰⁾ *p*-置換スチレンのラジカル重合の成長反応の速度定数 k_p を Mulliken の電気陰性度 χ によって論じた。す

Fig. 3 Observed E_p^* vs. $|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|$ and $|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|^{-1}$

9) X. C. Багдасарьян, "Теория радикальной полимеризации, 2-й Изд.", НАУК (1966) p. 206.

10) 木下雅悦, 井本 稔, 工化, 68, 2454(1965); M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, *Makromol. Chem.*, 86, 217(1965).

H⁻ が近づくと電子は H⁻ から C[•] に向かって流れることを計算している。

式(8)の示すところは、したがって電荷移動錯体〔3〕ができることは、ラジカルがモノマーに付加するための必要条件の一部であるということである。また、上述のように ΔE_1 と ΔE_2 がそれぞれ逆の電荷移動に相当するとすれば、〔3〕の生成のしやすさは $[\Delta E_1 - \Delta E_2]$ という差に関係してくる。すなわち式(8)の活性化エネルギーは $[\Delta E_1 - \Delta E_2]$ に関連すると考える。

以前に Yonezawa らは¹⁷⁾反応の摂動エネルギーは活性化エネルギーと式(9)の関係にあるとした。

$$E_a^* = C - \Delta E \quad (9)$$

それにならって、式(10)を提出する。

$$E_p^* = C - \gamma(\Delta E_1 - \Delta E_2) \quad (10)$$

16) T. Minato, S. Yamabe, H. Fujimoto, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1(1978).

17) T. Yonezawa, K. Hayashi, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, *J. Polym. Sci.*, **14**, 312(1954).

18) 量子化学的知識によれば式(9)の ΔE は $[\Delta E_1 + \Delta E_2]$ である。

$$E_p^* = C - (\Delta E_1 + \Delta E_2) \quad (10')$$

しかし式(10')ではいかにしても実証式(2)または(3)を誘導することはできない。図4を簡単にして、いま図5を考える。SOMO-HOMO の a 経路と SOMO-LUMO の b 経路がある。両経路が協奏反応でないとすれば、どちらかの経路で反応は完了する。もし協奏反応とすれば(図4はそれを示している)、両方の経路はたがいを牽制する可能性がある。後者の考え方は $[\Delta E_1 - \Delta E_2]$ に一致する。

Fig. 5 Perturbation mode of the radical addition to the double bond by the restricted type

C と γ とはある定数である¹⁸⁾。

さきに ΔE_1 はおよそ定数と見なしうるとのべた。それを A' とすれば式(10)はつぎのように転換される。

$$\begin{aligned} E_p^* &= C - \gamma(A' - \Delta E_2) \\ &= C - \gamma A' + \gamma \Delta E_2 \quad (C - \gamma A' = A \text{ とおく}) \\ &= A + \gamma \Delta E_2 \\ &= A + \gamma \frac{(C_r' C_s' \Delta \beta)^2}{|E_{\text{LUMO}} - (E_{\text{SOMO}} + \Delta E_1)|} \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)の右辺の第2項の分母で ΔE_1 は $1.9 \pm 0.4 \text{ eV}$ であり、 E_{SOMO} は $-15 \sim -20 \text{ eV}$ であるから、 ΔE_1 は E_{SOMO} に対して無視しうるとする。また $(C_r' C_s' \Delta \beta)^2$ を B とおけば、式(11)は式(12)になってしまう。

$$E_p^* \approx A + \frac{\gamma B}{|E_{\text{LUMO}} - E_{\text{SOMO}}|} \quad (12)$$

これはさきの実証の結論式(3)そのものである。

4 結 論

ラジカル重合の成長反応をフロンティア MO で考察し、ラジカル SOMO とモノマーの LUMO とのエネルギー水準の差幅が大きいほど成長の活性化エネルギー E_p^* は直線的に低下するという結果をえた。3例を示した。結論式は(3)である。

$$E_p^* = A + \frac{B}{|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|} \quad (3)$$

この式を理論的に説明するために、ラジカルモノマーへの付加条件として、電子がモノマーからラジカルへ流れることを考慮して、式(10)を提案した。

$$E_p^* = C - \gamma(\Delta E_1 - \Delta E_2) \quad (10)$$

式(10)から容易に式(3)を誘導することができた。

本研究を行なうにあたり、酒井章吾博士には表3の諸データを計算していただいた。厚く感謝する。また研究データの使用を許可された笹野高之、蒲池幹治両教授に深謝申しあげる。

Study on the Propagation Step in Radical Polymerization by the Restricted-type Frontier MO Theory†

Minoru IMOTO* and Tatsuro OUCHI

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kansai University; Yamate-cho, Suita-shi 564 Japan*

As for the activation energy, E_p^* , of the propagation step in radical polymerization, Eq. 1 was deduced,

$$E_p^* = A + \frac{B}{|E_{\text{SOMO}} - E_{\text{LUMO}}|} \quad (3)$$

where, A and B are constant, and E_{SOMO} and E_{LUMO} are eigenvalues of SOMO (radical) and LUMO (monomer), respectively. The reason can be explained from Figs. 1, 2 and 3 (Text). In order to derive Eq. 1 theoretically, the following discussion was progressed.

According to Nagase *et al.*¹²⁾, the perturbation formula for the addition reaction of a radical $Q\cdot$ with a monomer $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ is expressed by Fig. 4 (Text). The first perturbation occurs between SOMO and HOMO (the perturbation energy is ΔE_1). And the second perturbation occurs between the newly generated SOMO and LUMO (the perturbation energy is ΔE_2). The authors pointed out that in the first perturbation the electron flows from the monomer to the radical, but in the second perturbation the electron flows inversely from the radical to the monomer.

It is considered that the electron transfer is one of the necessary conditions for the reaction. And the electron transfer is estimated to be proportional to the largeness of $(\Delta E_1 - \Delta E_2)$.

Thus, Eq. 10 was proposed.

$$E_p^* = C - \gamma (\Delta E_1 - \Delta E_2) \quad (10)$$

In this equation, C and γ are constant and ΔE_1 and ΔE_2 can be calculated by Eqs. 6 and 7 in the text. ΔE_1 is almost constant at 1.9 ± 0.4 eV. Accordingly, Eq. 10 can be converted to Eq. 3 through Eq. 11, in which ΔE_1 was neglected by its small value compared with E_{SOMO} .

† Studies on Vinyl Polymerization. 433.