

2P14

非経験的分子軌道計算結果の統計論的解析によるラジカルリビング重合の Mw/Mn の傾向予測
 ○坂本誠¹、堀憲次²

¹ 山口大学大学院理工学研究科(〒755-8611 宇部市常盤台2丁目16番1号)

² 山口大学工学部応用化学工学科(〒755-8611 宇部市常盤台2丁目16番1号)

【緒言】

ラジカルリビング重合は、可逆的付加-開裂連鎖移動(RAFT)剤として N,N-二置換または環状の dithiocarbamate を用いることにより、Mw/Mn を狭い範囲で制御することが可能である。即ち、図1に示した RAFT 剤の N 置換基の構造の違いにより、制御できるモノマーの種類や生成したポリマーの Mw/Mn の範囲が変化する。そこで本研究では、非経験的分子軌道計算結果を統計論的に解析することにより、Mw/Mn を決定する因子を見出すと共に、ethyl acrylate(EA)のラジカルリビング重合の Mw/Mn 制御に適した RAFT 剤に関して理論的な検討を行った。

【計算方法】

RAFT 剤を用いる反応において実験条件のそろうている例について、反応中間体として考えられる A~G を PM5,B3LYP/6-31G(d)レベルで構造最適化した。計算により得られた反応エネルギーと Mw/Mn を PLS 法を用いて解析を行い、予測式を得た。このとき、A が B に付加しラジカル C が生成する時の安定化エネルギーを E1、C が D とラジカル E に開裂する時の不安定化エネルギーを E2、D と F が付加してラジカル G が生成する時の安定化エネルギーを E3 とした。

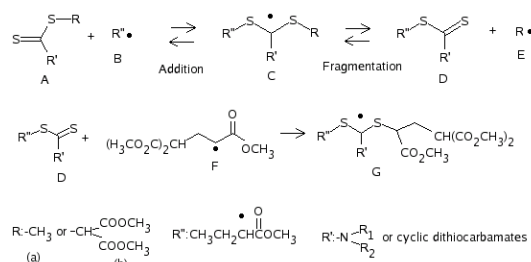


図1 多変量解析に用いた反応

【結果と考察】

実際に実験のある RAFT 剤に対して得られた Mw/Mn を目的変数に、計算値(E1 と E3 又は $\Delta E_{12}=E_1-E_2$ と E3)を説明変数にした多変量解析を行ったところ、実測された Mw/Mn は図2のように E1,E3 を用いてモデル化された。ラジカルリビング重合では、ラジカル中間体の安定性が重要であるため、開始反応と成長反応により生成するラジカル C,G が関係するこれらのエネルギーと相関を示したと考えられる。Mw/Mn 制御が悪い RAFT のラジカル構造 C は CS₂N 部分が平面構造をとると計算された。この構造では図3の半占軌道(SOMO)で示すように、C-N 間の相互作用によりラジカルが非局在化している。一方、Mw/Mn 制御が良いラジカル構造 C は S-C-S 面と2つの N- σ 軌道が傾いた構造で最適化された。この構造では、S-C-S 部分の π 軌道と2つの σ 軌道の相互作用により、ラジカルは非局在化が可能になっている。また N に隣接する炭素のカルボニル基と CS₂ 部分の立体的反発がラジカルの安定性に大きく影響していると考えられる。

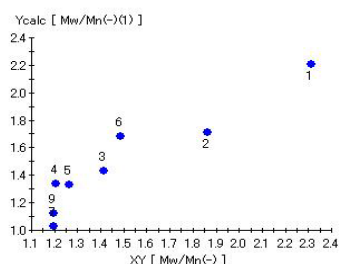


図2 E1,E3 を用いた PLS 解析結果

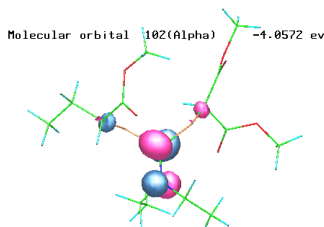


図3 Mw/Mn 制御の悪い RAFT のラジカルの SOMO

表1 PLS解析に用いた計算値・Mw/Mnと構造パラメータ

	E1 ¹⁾	E2 ¹⁾	E3 ¹⁾	ΔE_{12} ²⁾	Mw/Mn(-)	S-C-N-C(°)
1	4.4	-5.3	5.9	9.7	2.31	14.5
2	-1.5	0.6	-2.4	-2.0	1.86	118.2
3	-5.5	4.1	-6.2	-9.6	1.41	-136.5
4	-6.6	9.2	-7.9	-15.8	1.20	141.1
5	-4.5	4.9	-10.4	-9.5	1.26	63.7
6	-3.0	2.0	-1.5	-5.0	1.48	-133.1
7	-12.6	12.1	-10.4	-24.7	1.19	-94.3
9	-9.0	9.8	-11.7	-18.8	1.19	-40.7

1) kcal·mol⁻¹ 2) $\Delta E_{12}=E_1-E_2$

参考文献

M.Destarc,D.Chamot,X.Franck,S.Z.Zard Macromol. Rapid Commun. 2000,1035-1039