

■原 著■ 2020 年度 神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

時間分解 ESR 法による無水マレイン酸と 無水フタル酸誘導体に対するラジカル反応中間体の同定

高橋広奈^{1,2} 平野弘樹³ 河合明雄^{1,3,4}

Time-Resolved ESR Study on Assignments of Intermediates
in Radical Reaction with Maleic Anhydride
and Phthalic Anhydride Derivative

Hirona Takahashi^{1,2}, Hiroki Hirano³ and Akio Kawai^{1,3,4}

¹ Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science, Okayama city, Okayama 700-0005, Japan

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan

⁴ To whom correspondence should be addressed. E-mail: akawai@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Radical reactions with maleic anhydride and methylhexahydrophthalic acid were investigated by observing short-lifetime reaction intermediate radicals to learn the graft polymerization process. Time-resolved (TR-) ESR spectroscopy was utilized to obtain hyperfine coupling constants (hfcc's) of the intermediate radicals. From analysis of the hfcc's with the aid of quantum chemical calculations, the structure of these intermediate radicals was determined. As for maleic anhydride, the reaction with the hydroxycyclohexyl radical was examined. The TR-ESR spectrum shows dual peaks, which were attributed to the isomers with different configurations probably at the moiety of the cyclohexane ring. Methylhexahydrophthalic acid was studied as a model compound for one of the important non-radical intermediates in the graft polymerization starting with maleic anhydride. Hydrogen abstraction by phenyl radicals was used to measure radical reaction products of methylhexahydrophthalic acid. Although the hyperfine lines of this intermediate radical were broad, the splitting of 33 G derived by two hydrogen atoms with a nearly equivalent hfcc was recognized, which enables us to determine the structure. From this information about intermediate radicals, we propose the initial process of graft polymerization of polypropylene with maleic anhydride.

Keywords: time-resolved ESR, maleic anhydride, methylhexahydrophthalic acid, radical addition reaction, graft polymerization

序論

無水マレイン酸やその誘導体は、機能性ポリマーの一種である酸変性樹脂を作る際の材料として、広く利用されている。このような樹脂生成では、グラフト重合を利用することが多い¹⁾。一般的な樹脂のグラフト重合では、単純なポリオレフィンなどの直鎖中に、機能性の官能基を持つ側鎖を導入させて機能性樹脂とする。このような官能基の導入では、ポリオレフィンを放射線照射などによってラジカル開裂させ、反応性の高いポリオレフィンラジカルを生成

させ、その付加反応を利用する。ポリオレフィンラジカルのようなアルカン系のラジカルが、無水マレイン酸のような部位を持つ化合物と付加反応すると、この部位を側鎖あるいは末端に持つポリオレフィンが作られる。無水マレイン酸は、酸無水物を形成する5員環に二重結合を有するため、このようなグラフト重合にあずかることが容易である。

グラフト重合の機構解明は、最終的な生成物の観測による推測によってなされるのが一般的である。

しかしながら、このような時間分解能の低い観測手段では、付加反応で生成する中間体ラジカルなどの情報は与えられておらず、反応機構は推測の域をでていない。反応中間体は、可視紫外吸収を時間分解して観測するレーザーフラッシュ法で同定することが可能である。しかし、アルカンラジカルなどは、可視紫外波長域に強い電子吸収バンドを持たないため、レーザーフラッシュ法の観測対象にならなかった。ラジカルを選択的に捉える ESR を用いる方法もあるが、時間分解能が低く、中間体を直接観測するのが難しい。そのため、スピントラップなど特殊な技術を用いた観測で中間体を推測している¹⁾。

これに対し、近年、安価なパルスレーザー装置の開拓と、高速デジタル信号処理技術の向上により、ESR 計測をマイクロ秒オーダーで行うことが容易になってきた。ESR は、常磁性種のみに感度をもつ磁気共鳴分光法であり、本来、ラジカルの構造決定で力を発揮できる。しかし、その測定感度が可視紫外や赤外のような光学的な観測法に比べて低いため、短い寿命のラジカルをとらえることは困難であった。この壁を越えるのに貢献したのが、光分解によるラジカル生成過程における、電子スピン分極発生現象である。ラジカルは、光重合反応などで知られるように、芳香族ケトンなどの紫外光照射で光分解反応によって生成させることができる。このような光分解過程では、分子内のエネルギー緩和過程において、分子内の電子スピンと電子軌道角運動量の相互作用によって、電子スピンの α または β 状態にかたよる非熱分布状態が現れることが多い。このような異常な電子スピン分布は、角運動量保存則に従って分解した後のラジカルのスピン分布に受け継がれる。そのため、生成したラジカルは、電子スピンが異常分布（非熱分布）となる²⁾。このような状態のラジカルは、動的電子スピン分極（DEP）をもつ。ESR 信号は、熱分布のスピンを観測する場合が一般的である。この場合は α と β の分布数差がボルツマン分布を仮定すると極めて小さいため、信号感度が低くなる。しかし、もしスピンの異常分布して DEP をもつと、 α と β の分布数差が大きくなるため、ESR 信号が強くなる。この信号増強は、ESR 計測をマイクロ秒以内程度の高速で行うことを可能にする。従って、光分解で生じたラジカルやそれが付加反応を起こした生成物ラジカルについては、マイクロ秒オーダーの時間分解 ESR 観測が可能になる場合がある。

本研究では、この時間分解 ESR 法を用い、酸変性樹脂を作るグラフト重合に資する知見を得ることを目指した。そのために、(1) 無水マレイン酸へのラジカル付加反応の観測、(2) 無水マレイン酸が付加反応

して生成する官能基のモデルとして無水フタル酸誘導体のラジカルとの反応中間体に対する観測を行い、グラフト重合の初期過程で起こる反応機構を考察した。図 1 に、上述の化合物の構造式を示した。これらのラジカル反応中間体について、時間分解 ESR スペクトルの解析による同定を行った。

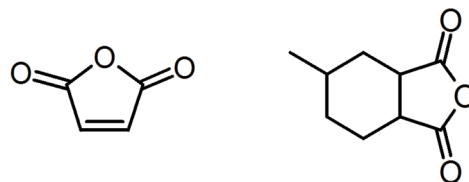


図 1. ラジカルとの反応試薬として用いた酸無水物の構造式 (左) 無水マレイン酸 (右) メチルヘキサヒドロ無水フタル酸。

材料と方法

時間分解 ESR スペクトルは、YAG レーザー照射後 $1 \mu\text{s}$ 程度の ESR 信号を積算しながら磁場掃引することで得た。試薬はすべて市販品をそのまま用いた。

結果と討論

無水マレイン酸へのラジカル付加

本研究では、ラジカル生成法として光重合反応でよく使われる芳香族ケトンやオキシムエステル化合物の紫外線レーザー (355nm) 光分解反応を利用した。図 2(a) に、この様な光分解の例として IRG184 の光分解反応スキームを示した。IRG184 は、カルボニル基の α 解裂反応によって Hydroxycyclohexanyl (Hy-CyH) ラジカルおよびベンゾイルラジカルを生成することが知られる。このような反応経路で生じる Hy-CyH ラジカルやベンゾイルラジカルは、強くスピン分極（DEP）することが報告されており³⁾、マイクロ秒オーダーでの時間分解 ESR 計測が可能な観測対象である。

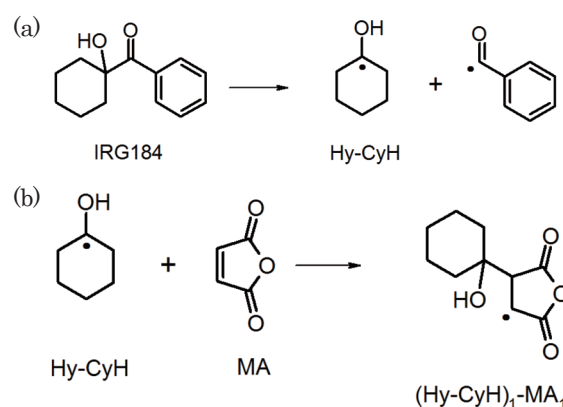


図 2. (a) IRG184 の光分解反応式および (b) 生じた Hy-CyH ラジカルの無水マレイン酸への付加反応。

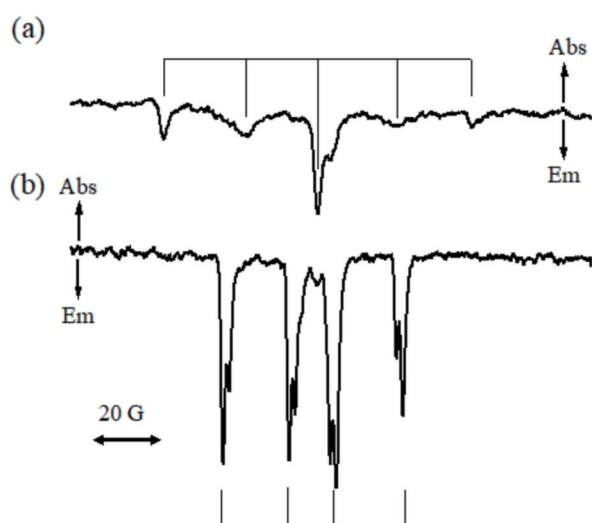


図 3. 355nm レーザー照射後 1.0~1.5 μ s で観測した短寿命ラジカルの時間分解 ESR スペクトル. (a) IRG184 の光分解で生じた Hy-CyH ラジカル. (b) 無水マレイン酸を添加して生成した Hy-CyH への付加ラジカル.

図 3 は IRG184 のナノ秒 YAG レーザー (355 nm, 10 ns パルス) による光分解で得られた時間分解 ESR スペクトルである。図 3 (a) は IRG184 のみ、図 3 (b) は IRG184 に無水マレイン酸を添加したトルエン溶液試料である。試料溶液は Ar バブリングによって脱酸素処理を施している。IRG184 のみの場合は、図 2 (a) で示した光分解スキームで予測される通り、Hy-CyH の 5 本ピークとベンゾイルの 1 本ピーク（中心付近の強いピークの右肩ピーク）が観測されている。いずれもマイクロ波発光の信号が得られており、 α スピンに分極した DEP を持っていることがわかる。Hy-CyH ラジカルは、不対電子を持つ炭素から見て β 位にほぼ等価な 4 つの水素原子があり、これが時間分解 ESR スペクトルの 5 本ピークとなって表れている。一部のピークの線幅が広がっているが、これは 6 員環のフネ型とイス型の間の異性化反応による線幅増大効果で説明できる。

一方図 3(b) は無水マレイン酸を加えた系で、スペクトルが図 3(a) とは大きく異なっている。この系では、図 2(b) で予測されるような Hy-CyH ラジカルの無水マレイン酸への付加反応が起こり、主に 4 本に分裂したスペクトルパターンが観測されている。一方で、ベンゾイルラジカルは一般にアルカン系ラジカルよりもオレフィンへの反応性が低く、付加生成物の時間的な立ち上がりは遅くなると推察される。図 3(b) のスペクトルを観測した照射後 1.0-1.5 マイクロ秒の時間帯では、ベンゾイルの付加生成物は見られない。

無水マレイン酸への付加反応で生じた (Hy-CyH)₁-MA₁ ラジカルは、不対電子のある α 炭素およびその

β 炭素にそれぞれ 1 つの水素原子をもち、これらが大きな超微細構造分裂を示すと考えられる。4 本のほぼ等強度な分裂は、これら 2 つの水素原子の値が大きく異なることを表す。また、この 4 本ピークは各ピークに小さな強度のピークが隣接している。これは、2 つの水素による 4 本分裂幅が若干ことなる異性体が存在することを表すと解釈できる。このラジカルではシクロヘキサン環の配座異性体が存在すると考えられるため、それらのうち比較的安定なもの 2 つが観測されたと解釈した。スペクトルから得られた超微細構造定数を表 1 にまとめた。

表 1. 時間分解 ESR スペクトルから決定した (Hy-CyH)₁-MA₁ ラジカルの超微細構造定数

水素原子	超微細構造定数 /G
異性体 1	
α	20.5
β	35.0
異性体 2	
α	20.2
β	31.1

メチルヘキサヒドロ無水フタル酸へのラジカル反応

無水マレイン酸は、ラジカルのトラップ能が高いことが知られている。最近の我々の研究では、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルのような一般的に用いられる反応性の高いモノマーに比べ、一桁程度速度定数が大きいことが示されている³⁾。従って、ポリオレフィンなどをラジカルにして官能基を導入するグラフト重合において、有効な試薬である。一方で、無水マレイン酸にラジカルが付加したあとの分子構造では、酸無水物の官能基に共役する二重結合が消失するため、付加反応にあずかりやすい部位はなくなっている。しかし、グラフト重合では残留するラジカルが、無水マレイン酸の付加で導入された官能基において、更なる反応を起こすと推察される。このようなポリオレフィン側鎖部位を想定したモデル分子として、ここではメチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (図 1) を用いた。この化合物は、エポキシ樹脂硬化剤として広く用いられる液体化合物で、入手が容易である。このようなモデル分子を用い、ポリマーのグラフト重合で生じると推測される無水マレイン酸付加部位に対する残留ラジカルの反応過程について、知見を得た。

本研究では、無水マレイン酸付加部位において、どのサイトの反応活性が高いか調べるため、反応させるラジカルとしてフェニルラジカルを用いた。フェニルは、水素引き抜き反応が速いため、試験的な研究での反応ラジカルとして都合がよい。また、光重

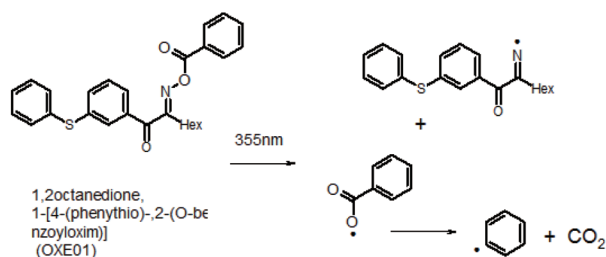


図4. OXE01の紫外光分解によるラジカル生成の反応スキーム。

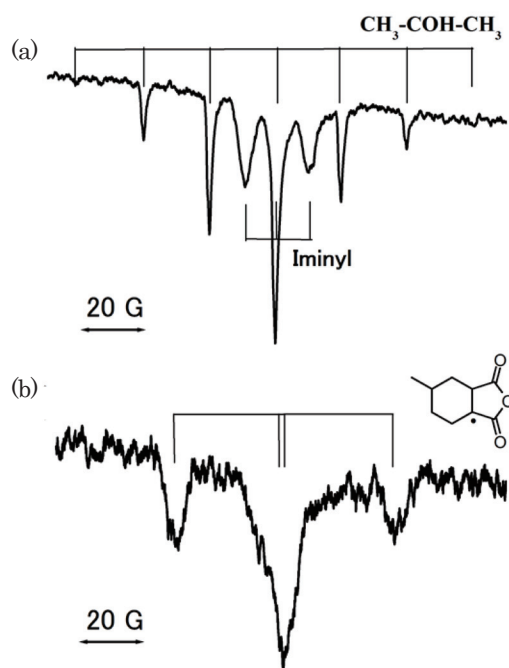


図5. OXE01 光分解で生じたフェニルラジカルと溶媒分子間の水素引き抜き反応生成ラジカルに対する時間分解 ESR スペクトル。(a) 2プロパノールの溶液中。(b) メチルヘキサヒドロ無水フタル酸の溶液中。

合開始剤の一種であるオキシムエステル (OXE01) の光反応を利用すれば、強くスピン分極したフェニルラジカルを簡単に発生させることができ、時間分解 ESR の測定感度を高くすることができる⁴⁾。このフェニルラジカルが反応した中間体ラジカルの観測も、スピン分極の恩恵で容易に行うことができる。

図4に、オキシムエステル化合物として本研究でとりあげた OXE01 について、その 355 nm 紫外光分解反応によるフェニルラジカル生成のスキームを示した。オキシムエステルでは、N-O 結合が開裂し、N 中心ラジカルであるイミニルラジカルおよび安息香酸ラジカルが生じる。後者は不安定で、すみやかに更なる分解を起こして CO₂ が脱離し、フェニルラジカルを生じる。フェニルラジカルは極めて反応性が高く、溶媒や溶質分子から水素原子を引き抜いて自身がベンゼンとなると推察される。

図5には、OXE01 の光分解過程を観測して得られ

た中間体ラジカルの時間分解 ESR スペクトルを示した。図5(a)は2プロパノール中での結果である。フェニルは2プロパノールから水素原子を引き抜き、自身はベンゼンとなる。一方、水素を引き抜かれた2プロパノールは、図5(a)に記したようなラジカルとなる。このラジカルは、不対電子のある炭素からみてβ位の2つの炭素に合計6個の等価な水素原子があるため、7本分裂した超微細構造を示す⁵⁾。この同定を図5(a)中に棒線でしめした。一方、OXE01の光分解では、フェニルと同時にイミニルラジカルも生成する。これは図5(a)中に3本ピークとして観測されている。フェニルはスペクトルに現れていないことを考慮すると、イミニルはフェニルに比べて反応性が低いことがわかる。ここで重要なことは、フェニルラジカルが、その反応性の高さから溶媒分子の水素を引き抜き、溶媒分子ラジカルを与えていることである。さらには、生成したラジカルもスピン分極を保持しているため、その時間分解 ESR スペクトル観測が容易であることを強調したい。

図5(b)は、OXE01のメチルヘキサヒドロ無水フタル酸溶液中で光分解させた際に得られた時間分解 ESR スペクトルである。強度比 1:2:1 の3本ピークがおおよそ 33 G の等間隔で現れているため、ほぼ同じ超微細構造定数をもつ2つの水素原子を、β炭素上にもっているラジカルが観測されたと考えられる。この観測結果は、グラフトによって生成する無水マレイン酸が付加したポリオレフィンが、他の残留するラジカルとどのような反応生成物を与えるかのヒントを与える。従って、観測されたラジカルの同定を試みた。メチルヘキサヒドロ無水フタル酸の様々な水素について、引き抜かれたあとのラジカルをいくつか仮定し、それらの構造を量子化学計算により求めた。各々の構造における超微細構造定数をもとに、観測されたスペクトルを再現できるか判断した。量子化学計算は、B3LYP/631Gdの理論レベルで密度汎関数法を用い、計算ソフト Gaussian 2016 で実行した。

図6に、スペクトルを再現できるラジカルの最有力候補の構造を示した。このラジカルは、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸の5番炭素から水素原子1つが引き抜かれた構造をもつ。引き抜かれる可能性のある水素原子はいくつかあるが、図6の構造がもっともエネルギーの低いものであった。この量子化学計算で得られた最適化構造のラジカルが示す超微細構造定数を、表2にまとめた。この計算結果によれば、生じたラジカルは、不対電子をもつ5番炭素に対し、β位の水素が3つ存在する(9,12,13番水素)。この中で、12番水素は5番炭素の2p軌道に近い不

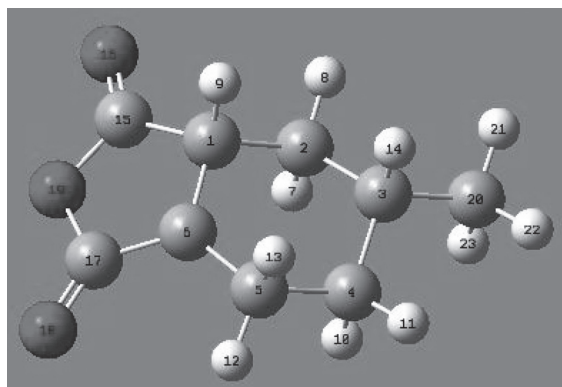


図 6. 量子化学計算 (B3LYP/631Gd 理論レベル) で得られたメチルヘキサヒドロフタル酸ラジカル最適化構造.

対電子軌道に対し、重なり積分がほぼゼロになるような立体配座をとっている。そのため、超微細構造定数は 1.5 G 程度と小さい。一方、9 番と 13 番の β 水素は不対電子の 2p 軌道と重なり積分が大きくなる配座をしており、超微細構造定数は各々 29.9G および 32.6G と大きな値を示している。この値は、実測のスペクトルの分裂をよく再現したため、観測されたラジカルが図 6 のもの (図 5(b) スペクトル中の化学構造式を参照) と結論した。

表 2. メチルヘキサヒドロ無水フタル酸ラジカル超微細構造定数

水素原子 (図 6 参照)	超微細構造定数 / G	
	計算値 (B3LYP/6-31Gd)	実測値
7	-0.941	-
8	1.586	-
9	29.903	33
10	-0.948	-
11	1.613	-
12	1.596	-
13	32.584	33
14	0.275	-
21	0.022	-
22	0.034	-
23	-0.021	-

無水マレイン酸によるグラフト重合

今回得られたメチルヘキサヒドロ無水フタル酸とフェニルの反応で生成したラジカルでは、不対電子が局在する炭素が、無水マレイン酸がラジカルと反応してできたラジカルにおけるものと同様の炭素であった。いずれも、酸無水物の部位を形成する炭素から見て β 位に存在する。この実験データをもとに、無水マレイン酸をもちいたポリプロピレン (PP) の

グラフト重合 (酸変性) について図 7 の概念的なスキームをもとに考察する。

放射線や光照射などで発生する PP 中に不対電子をもったラジカルは、無水マレイン酸との付加反応によって無水マレイン酸由来の置換基を側鎖としてとりこむ。この段階で不対電子は無水マレイン酸部位に移る。このラジカルは、反応系に残留するラジカル R と反応し、不対電子は消失する。ラジカル R としては、PP 由来のラジカル他、無水マレイン酸にラジカルが付加して生成したラジカル、PP が分解して生成する分子量の小さいアルカン系のラジカルなどが考えられる。

他のラジカル R との反応が起こると、無水マレイン酸部位の同じ炭素上に不対電子をもつラジカルが、改めて形成される。このラジカルはさらに後続の反応によってラジカルと結合し、不対電子を失うこととなる。これ以外にも無水マレイン酸自体がオリゴマーを形成する過程も起こるであろう。

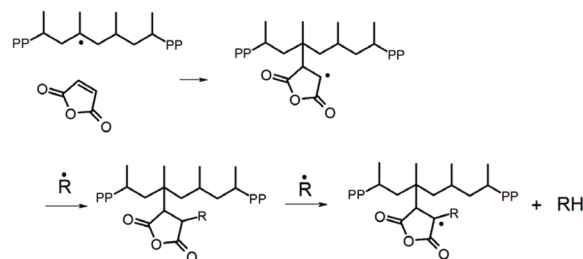


図 7. 無水マレイン酸を用いたポリプロピレン (PP) のグラフト重合に対するスキーム. R はグラフト重合中に存在するラジカルの総称.

おわりに

今回の研究では、ポリオレフィンなどのグラフト重合がどのように進むか理解することを目的とし、無水マレイン酸の導入過程を題材にした研究を行った。グラフト重合初期過程を直接観測することは、複合反応による多種多様な中間体の存在により、極めて難しい。ここでは、グラフト重合初期過程を推測するに資するモデル系の反応を、マイクロ秒の時間分解能をもつ時間分解 ESR 法によって観測した。反応試薬として、無水マレイン酸およびメチルヘキサヒドロ無水フタル酸をモデル分子として用いた。また、ポリオレフィン中に生じるアルカン系のラジカルのモデルとしては、IRG184 の光分解で生じる Hy-CyH を用いた。無水マレイン酸が置換されたあとのポリオレフィンに対するラジカル反応過程を推測するためには、OXE01 の光分解で生じるフェニルラジカルを用いた。これらの反応系に対する時間分解 ESR 観測により、反応中間体ラジカルの超微細構造定数をもとに、量子化学計算の結果と合わせて構

造に関する知見を得た。これらの情報をもとに、ポリプロピレンの無水マレイン酸を用いたグラフト重合の初期過程を推測した。

今後の課題は、より PP のグラフト重合に近いモデル系として、アルカン系のラジカルを用いた反応系を探索し、そのような系での時間分解 ESR 法による観測と解析を行うことである。また、近年、開拓が著しいパルス ESR を用いた反応速度定数の決定法^{2,3,6)}を用い、モデル系の速度論的な議論を進めることも重要であろう。

謝辞

本研究は、研究課題「誘導体共振器を用いた時間分解 ESR 法による新規な常磁性種の反応速度測定法開発」に対する 2020 年度総合理学研究所の共同研究助成 (RIIS202003) によって行なわれた。酸変性について、古河電工 (株) の中島康雄博士から貴重な助言をいただいた。

文献

- 1) Nishihara Y, Matsui K, Kuwabara K, Murata N, Yamaguchi T, Miyake Y, Ikegami T, Kanaori K and Tajima K, (2017) Molecular structure of poly (vinyl alcohol)-derived carbon-centered radicals studied by rapid-flow and spin-trapping ESR measurements: A short-lived intermediate radical in the initial stage of the graft polymerization reaction. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**: 244-253.
- 2) 河合明雄, 高橋広奈 (2018) 光で誘起する動的電子スピン分極～最近の進展～. *光化学*. **49**: 9-16.
- 3) Takahashi H, Hagiwara K and Kawai A (2018) Measurements for addition reaction rate constants of organic free radicals to maleic anhydride by means of pulsed EPR spectroscopy with laser excitation. *Appl. Magn. Reson.* **49**: 813-824.
- 4) Miyake Y, Takahashi H, Akai N, Shibuya K and Kawai A, (2014) Structure and reactivity of radicals produced by photocleavage of oxime ester compounds studied by time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Chem. Lett.* **43**: 1275-1277.
- 5) Atherton NM (1993) *Principles of Electron Spin Resonance*. Ellis Harwood, Chichester. Chap.9.
- 6) Takahashi H, Hirano H, Nomura K, Hagiwara K and Kawai A (2021) Rate constant measurements for radical addition reactions with C60 by means of time-resolved EPR and spin-echo detected pulsed EPR spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **763**: 138205-138211.