

論文

ポリ(スチレン スルホン) 誘導体合成における計算化学からのアプローチ

篠田 勉*¹⁾ 上野博志*²⁾ 進藤良夫*²⁾ 清水研一*²⁾

Estimation of monomer reactivities in the synthesis of poly(styrene sulfone) derivatives using computer-aided chemistry

Tsutomu SHINODA, Hiroshi UENO, Yoshio SHINDOH and Kenichi SHIMIZU

Abstract It is reported that some vinyl monomers react with sulfur dioxide to form polysulfones in liquid SO₂. We found that 4-trimethylsilyloxystyrene (TMSOS_t) copolymerized to give an alternating 1:1 copolymer, whereas 4-*tert*-butoxystyrene homopolymerized. The copolymerization was initiated by *tert*-butyl hydroperoxide and was considered to proceed by a free-radical mechanism. We focused our attention on the nucleophilic attack of a monomer radical on SO₂. The SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) energies of monomer radicals and their electron densities at α -carbon atoms of vinyl moieties were calculated by the MOPAC in CAChe. They were treated at the PM5 level. The TMSOS_t monomer radical, which is reactive in a polysulfone formation, had both a high SOMO energy and a high electron density. With a dihedral angle of -180° to $+180^\circ$ between the benzene ring and the vinyl radical moiety, the electron density varied by 51%, while the SOMO energy changed by only 4.6%.

Keywords Sulfur dioxide, Polysulfone, 4-Trimethylsilyloxystyrene, 4-*tert*-butoxystyrene, Free-radical, Nucleophilic attack, SOMO energy, Electron density, MOPAC, CAChe, PM5, Dihedral angle

1. はじめに

ある種のビニルモノマーは二酸化硫黄と共重合してポリスルホンを与える。この反応はラジカル的に進むと考えられており、ビニルモノマーの反応性は Alfrey-Price の $Q-e$ 値により説明できると言われている¹⁾。すなわち、電子吸引基をもつビニルモノマーは e が正の値となり、二酸化硫黄の正電荷を帯びている硫黄とは反応しない。また Q の値が 0.2 より大きい共役モノマーもポリスルホンを生成しない。しかし、実際にはアクリル酸メチル (Q 0.45, e 0.64) はポリスルホンを生成しないモノマーであるのに対して、スチレン (Q 1.0, e -0.80) はポリスルホンを与えると考えられており、必ずしも $Q-e$ 値で理解できるとは言い難い。そこで我々は計算化学によるアプローチを試みたところ、有効な結果を得たので報告する。

2. 計算方法

計算ソフトは CAChe 6.1 Windows の MOPAC を使用し、パラメータは PM5 を用いた。取扱説明書 (User Guide)

*¹⁾ エレクトロニクスグループ*²⁾ 材料技術グループ

によると、MOPAC で計算できる原子の数は、使用する計算機の記憶容量によって制限を受けるものの、通常は 20,000~30,000 程度までである。図 1 に PM5 のパラメータが使える元素を示した。網掛けの無い元素について計算が可能であり、典型元素の多くが含まれている。

3. 結果と考察

ここではまず、①ポリスルホン合成の反応機構について

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

図 1 PM5 パラメータで計算できる元素 (網掛けされていない元素)

て説明し、次に、②何を計算するか？ ③計算結果の順に記述する。

3.1 反応機構

スチレン誘導体モノマーは図2に示すように、二酸化硫黄と共重合してポリスルホンを生成する。*tert*-ブチルヒドロペルオキシドを開始剤に使用して-80°Cで重合した我々の研究では、モノマーのパラ位にトリメチルシリルオキシ基が置換したモノマーでは1:1の共重合体が得られたもの²⁾、パラ位が*tert*-ブトキシ基の場合には共重合体は生成しなかった。

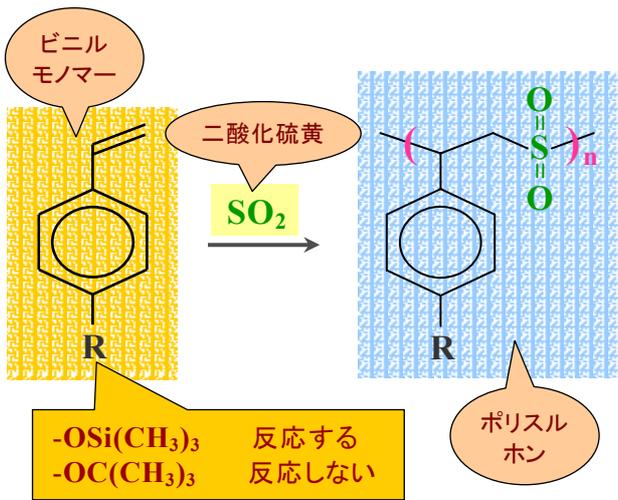


図2 ビニルモノマーと二酸化硫黄の共重合反応によるポリスルホンの生成

この重合反応は図3に示すように、ラジカル的に進行すると考えられている。すなわち、重合開始剤の分解によって生じたラジカルがモノマーに付加して反応が始まる。付加により生成したモノマーラジカルは二酸化硫黄を攻撃し、生成したスルホニルラジカルが再びモノマーを攻撃して反応が繰り返され、ポリスルホンを生成する(図4)。二酸化硫黄は求電子性に富んだ反応剤であることから、この共重合反応を支配する要因はモノマー

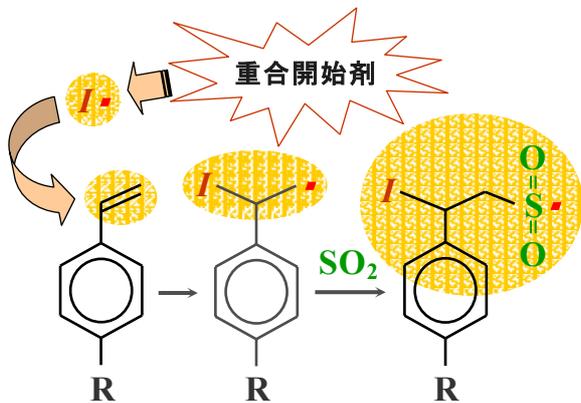


図3 ポリスルホン生成のメカニズム

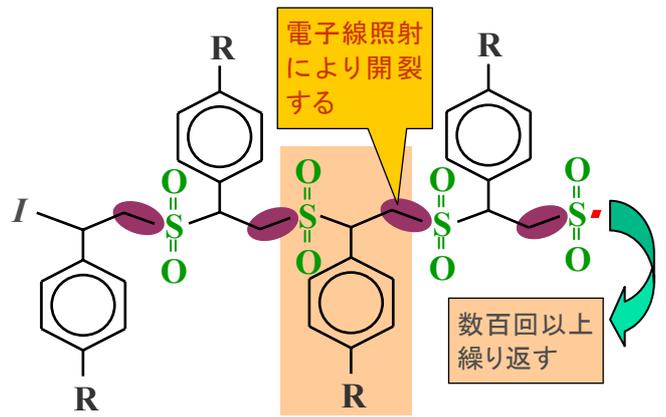


図4 ポリ(スチレン スルホン) 誘導体

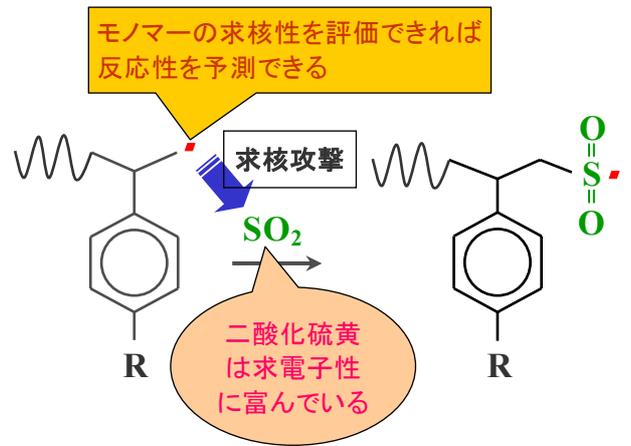


図5 反応を支配する要因

の求核反応性の強さと考えられる(図5)。そこで、モノマーラジカルの求核反応性について、以下に計算化学により評価した。なお、生成物のポリスルホンは電子線照射によって硫黄-炭素結合が開裂する性質を有しており、電子線レジストとして利用されている³⁾(図4)。

3.2 分子軌道計算の流れ

計算化学の流れを簡単にまとめると次のようになる。

- ① 原子軌道を基に分子軌道を計算する。(軌道の形、エネルギーなどが分かる)
- ② エネルギーの低い軌道から順に、分子軌道に電子を2個ずつ満たす。分子軌道を満たす電子の総数は、計算に用いた原子軌道に存在する電子の総数に等しい。
- ③ 反応に関与する分子軌道を推定し、その特徴から分子の反応性を予測する。

この流れに沿って、二酸化硫黄の求電子性について説明する。酸素原子と硫黄原子の電子配置を表1に示す。それぞれの原子の最外殻にある原子軌道—すなわち、酸素原子はL殻の4個の原子軌道、硫黄原子はM殻の4個の原子軌道—を基に二酸化硫黄の分子軌道を計算する。

表1 酸素と硫黄の原子軌道と電子配置

原子軌道	電子配置								
	K 殻			L 殻			M 殻		
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s	3p _x	3p _y	3p _z
酸素原子	2	2	4						
硫黄原子	2	2	6			2	4		

計算の結果、用いた原子軌道の合計に等しい 12 個の分子軌道が得られる。これらの分子軌道にエネルギーの低い軌道から順に 2 個ずつ電子を満たす。分子軌道を満たす電子の数は、12 個の原子軌道を占める電子の数に等しく、18 個である。電子を満たした後の分子軌道のうち、電子で満たされたエネルギーの最も高い分子軌道を最高被占軌道 (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) という。HOMO は二酸化硫黄に限らず、分子の求核反応性と深く関係している。いっぽう、電子で満たされていない空の分子軌道のうち、エネルギーの最も低い軌道を最低空軌道 (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) という。LUMO は分子の求電子反応性に与ることが多い。これらの HOMO と LUMO をあわせてフロンティア軌道と呼び、分子の反応性を考える上で重要な軌道である (図 6)。

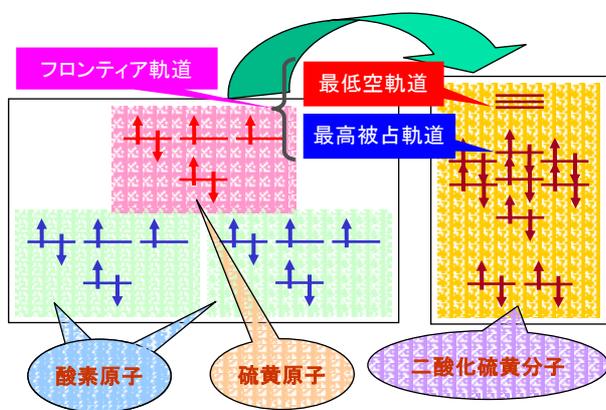


図6 原子軌道から分子軌道へー二酸化硫黄の場合

3.3 二酸化硫黄の求電子性

二酸化硫黄の計算結果について述べる。硫黄-炭素 (S-C) の結合距離は 1.43 Å, C-S-C 結合角は 115.5°, S-C の結合次数は 1.475 であった。硫黄の部分電荷は +1.35 で、双極子モーメントは 3.72 debye と計算された。実験値は S-C 結合距離 1.43 Å, C-S-C 結合角 119.3°, 双極子モーメント 1.63 debye である⁴⁾。双極子モーメントの差異が大きく、計算値は実験値の約 2.3 倍であった。

12 個の分子軌道のエネルギーは下から、-35.285,

-34.846, -20.804, -16.050, -15.898, -15.059, -12.037, -11.888, -10.039, -2.302, -0.893, 0.264 eV であり, HOMO は下から 9 番目の -10.039 eV のエネルギーを持つ軌道である。LUMO はその上の軌道で -2.302 eV のエネルギーを有する。水及び二酸化炭素の LUMO はそれぞれ 2.40, -0.53 eV のエネルギーを持っており、二酸化硫黄はこれらに比較して LUMO のエネルギーが低い。このことから、二酸化硫黄は求電子性に富んでいることが理解できる (図 7)。

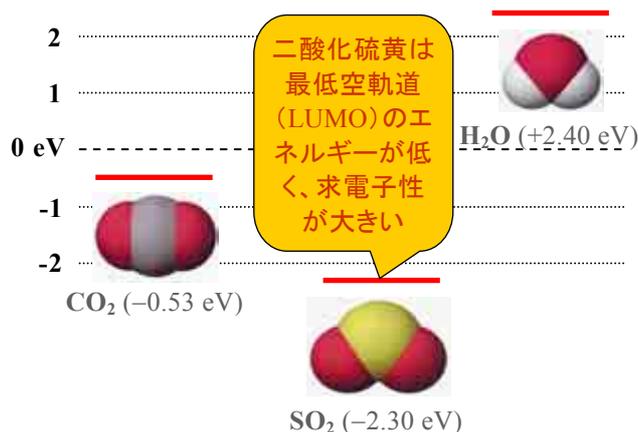


図7 二酸化硫黄の求電子性

3.4 モノマーラジカルの求核反応性

ラジカルとは電子で満たされた分子軌道のうち、エネルギーが最も高い軌道に電子が一つしか存在しない状態であり、その電子が一つの分子軌道を半占軌道 (SOMO, Singly Occupied Molecular Orbital) という。ビニル基の β 位炭素に水素を付加したモノマーラジカルについて、SOMO のエネルギーとその α 位炭素の電子密度を計算した。結果を表 2 に示す。これらの値はモノマーラジカルの生成熱 (Final heat of formation) が最小になるときの値である。表 2 で SOMO のエネルギーと電子密度が共に最も高い 4-トリメチルシリルオキシステレン (TMSOS_t) は、液体二酸化硫黄 (bp -10.0°C) 中の低温で 1:1 の交

表2 モノマーラジカルの求核反応性

モノマーラジカル	反応性	SOMO Density	SOMO Energy
4-トリメチルシリルオキシステレン	大	0.91	-3.78 eV
4-tert-ブチルジメチルシリルオキシステレン		0.88	-3.80 eV
4-tert-ブトキシステレン	↑	0.84	-3.96 eV
ステレン		0.84	-4.02 eV
4-ヒドロキシステレン		0.84	-4.09 eV
アクリル酸メチル	小	0.69	-5.45 eV

互共重合ポリスルホンを与える唯一のモノマーである。すなわち、モノマーラジカルの求核反応性を示す指標として、SOMO のエネルギー及び α 位炭素の電子密度は有効であると判断される。

3.5 2 面角依存性

TMSOSSt のモノマーラジカルについて、表 2 の電子密度とエネルギーを持つ SOMO の形状を図 8a に示した。この SOMO は図 8b に示すラジカルの中心部位とベンゼン環が作る 2 面角 ($\text{CH}_3\text{-CH}\cdot\text{-Cipso-Cortho}$) の大きさに依存して変化する。

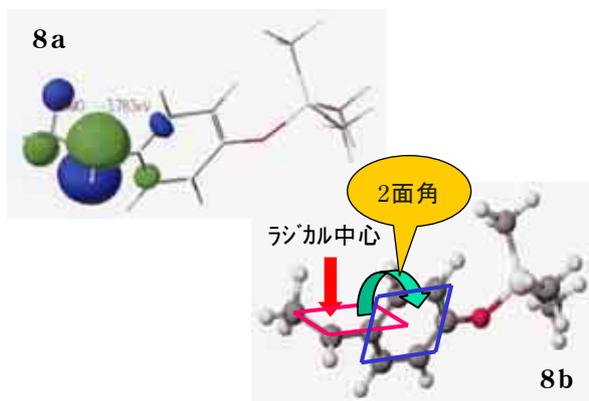


図 8 SOMO の例 (8a) と SOMO に影響を与える 2 面角 (8b)

図 9 は 2 面角を変えて計算したモノマーラジカルの生成熱と SOMO の α 位炭素電子密度の変化の様子である。2 面角が $\pm 90^\circ$ のとき生成熱は最小、すなわち最も安定な構造となり、逆に電子密度は最大となる。図 10 は SOMO のエネルギーの 2 面角依存性を計算した結果である。2 面角に対して α 位炭素の電子密度が 51.0% 変化したのに対して、SOMO のエネルギーは 4.6% しか変化しなかった。この結果から、求核反応性の指標として α 位炭素の電子密度より SOMO のエネルギーの方が信頼性が高いと判断される。

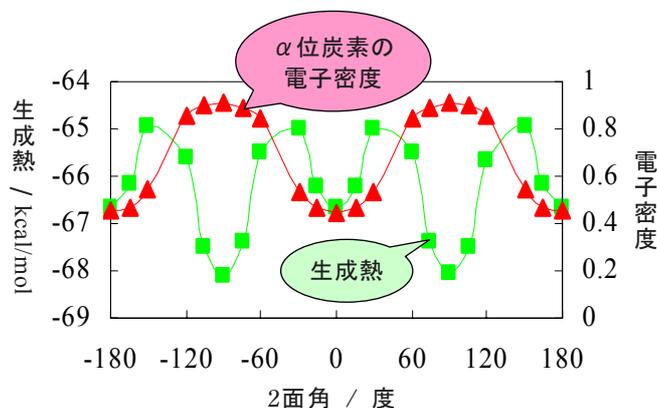


図 9 モノマーラジカルの生成熱と SOMO の α 位炭素電子密度の 2 面角依存性

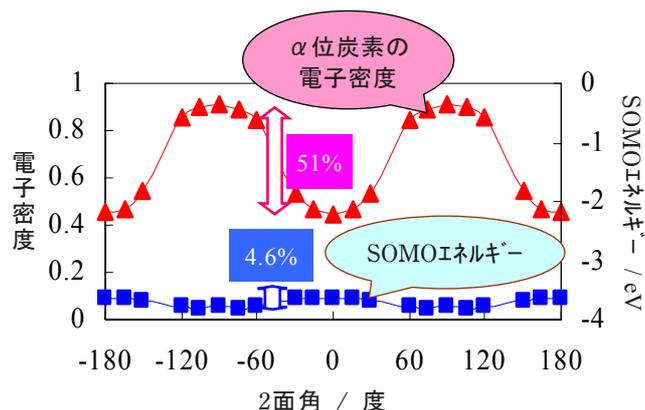


図 10 SOMO の α 位炭素電子密度とエネルギーの 2 面角依存性

4. まとめ

ポリ(スチレン スルホン) 誘導体合成における計算化学からのアプローチを試みた。その結果以下のことが明らかとなった。

- ① 二酸化硫黄に対する求核反応性の高いモノマーラジカルは、SOMO のエネルギー及び α 位炭素の電子密度が高かった。
- ② $-180 \sim +180^\circ$ の 2 面角に対して、SOMO のエネルギーが 4.6% しか変化しないのに対して、 α 位炭素の電子密度は 51% と大きく変化した。

最後に、CACHe 6.1 Windows の User Guide の Limitations of computer-aided chemistry には、“CACHe for Windows was designed to help skilled experimental chemists explore questions that can be addressed by computational chemistry. Your chemical intuition will help you compose the right questions and CACHe for Windows will help you interpret the answers.”と記載されており、計算化学における化学的直感の重要性が指摘されている。

参考文献

- 1) A. H. Fawcett, Olefin-Sulfur Dioxide Copolymers, in *Encyclopedia of Polym Sci Eng*, 2nd Ed, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz Eds., John-Wiley, 1985-1990, p.408-432.
- 2) T. Shinoda M. Yoshikawa, T. Nishiwaki, *Polym. J.*, **28**, 282-283 (1996).
- 3) 永松元太郎, 乾英夫, 感光性高分子, p.278, 講談社 (1977).
- 4) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改定 4 版, II-649, II-576, 丸善 (1993).

(原稿受付 平成 17 年 8 月 3 日)

