

マイクロ波が分子内反応に及ぼす非熱的効果の理論的検証

(東北大院・理¹, 中部大・工²)○菅野 学¹, 中村公亮¹, 金井恵里¹, 保木邦仁¹, 河野裕彦¹, 田中基彦²

【序】 マイクロ波は他の電磁波と比べ光子エネルギーは小さいが、電子レンジや衛星放送など様々なものに応用されている。近年では化学反応にも応用されており、マイクロ波照射による反応促進の報告が急増している[1,2]。これらの論文では収率の増大や反応時間の短縮をマイクロ波効果と呼び、その要因として熱的効果と非熱的効果の2つが考えられている。熱的効果とは溶媒の誘電損失による昇温効果を指し、非熱的効果とは熱的効果で説明できないもの（電磁場と溶質分子の電気双極子相互作用など）の総称である。化学反応におけるマイクロ波効果が熱的か非熱的かという詳細な解析は困難で、長い間論争的になってきた。しかし、最近になって、マイクロ波による熱的効果と非熱的効果を分離して検証する実験が報告された[3]。その報告によると、マイクロ波による化学反応の促進は熱的効果によるものではないかと示唆されている。本研究では、理論的な立場からマイクロ波が化学反応に及ぼす非熱的効果の存在の有無を検証した。電磁場まで含めた長時間の計算は困難なので、遷移状態理論を適用し熱的効果（温度因子）だけで実験結果を説明できるか調べた。分子間反応には様々な因子が関与し解析が複雑であるため、本研究では分子内反応、特に Newman-Kwart 転位反応[3]と分子内 Diels-Alder 反応[4]に着目した。

【理論】 Gaussian09 を用いた電子状態計算（計算法と基底関数系：B3LYP/cc-pVDZ）から反応物・遷移状態・生成物の分子構造を求めた。そして、反応物の分配関数 Z_r と遷移状態における分配関数 Z^\ddagger 、活性化エネルギー ΔE^\ddagger から (1) 式を用いて反応速度定数 k を見積もった。

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_r} \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (1)$$

k_B は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 T は絶対温度である。

【結果】 Newman-Kwart 転位反応は図1の様に酸素 O と硫黄 S が入れ替わる分子内反応である。文献 3 によると、この反応に及ぼすマイクロ波効果は熱的であることが示唆されている。Newman-Kwart 転位反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数を表 1 に示した。両者の値はほぼ一致しており、遷移状態理論は実験結果を半定量的に再現した。これは図 1 の Newman-Kwart 転位反応が熱的効果だけで説明できることを理論的な立場からも裏付けている。

図 1 : Newman-Kwart 転位反応[3]の
化学反応式。

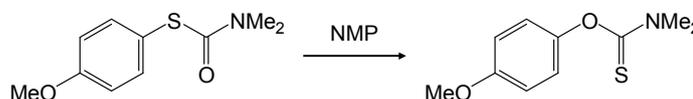


表 1 : Newman-Kwart 転位反応 (図 1) の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数。

反応条件	温度	時間	収率	実験から求めた速度定数	遷移状態理論の速度定数
マイクロ波	297°C	15 分	52%	$8.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$9.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
		25 分	73%	$8.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	

分子内 Diels-Alder 反応は分子内で共役ジエンとアルケンが結合する環状付加反応である。文献 4 によると、図 2 の分子内 Diels-Alder 反応をトルエン還流による加熱 (110°C) で進行させた場合とほぼ同じ収率を得るのに、マイクロ波照射下 (135°C) では反応時間が約 1/22 に短縮される。

しかし、これらの実験は異なる温度で行われているため、マイクロ波による反応促進が熱的効果と非熱的効果のどちらによるものかは明確ではない。図2の分子内 Diels-Alder 反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数を表2に示した。温度が 110°C から 135°C になると、実験の反応速度定数は 23 倍になり、遷移状態理論の反応速度定数は 7 倍になった。しかし、長時間の反応は飽和している可能性があるため、実際の実験における反応速度定数はいずれの温度の場合も表2の値より大きくなると考えられる。特にトルエン還流の場合（3日間）に影響が大きく、反応速度定数の相対値は 23 倍より小さくなる。よって、実験と遷移状態理論による結果は定性的に一致し、この反応の促進はマイクロ波の熱的効果（溶媒の昇温効果）で説明できる。

図2：分子内 Diels-Alder 反応（競合反応が無い場合）[4]の化学反応式。

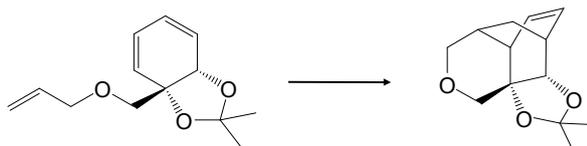


表2：分子内 Diels-Alder 反応（図2）の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数。

反応条件	温度	時間	収率	実験から求めた速度定数	遷移状態理論の速度定数
トルエン還流	110°C	3日	93%	$1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
マイクロ波	135°C	200分	94%	$2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

図3に示したのは文献4に報告されている競合反応がある場合の分子内 Diels-Alder 反応である。この分子をトルエン還流によって加熱すると重合反応が起こり、分子内 Diels-Alder 反応を進行させることができない。それに対し、マイクロ波を照射すると 32%の収率で目的の生成物が得られる。しかし、この実験においても、トルエン還流（110°C）とマイクロ波照射下（210°C）で反応温度が異なっている。遷移状態理論から求めた図3の分子内 Diels-Alder 反応の反応速度定数を表3に示した。温度が 110°C から 210°C に上昇すると、反応速度定数は 4 桁も増加した。低温では分子内 Diels-Alder 反応の反応速度定数が小さく重合反応の方が速く進むのに対し、マイクロ波照射に伴う温度上昇によって反応速度定数が大きくなり、分子内 Diels-Alder 反応が進行したと考えられる。競合反応が存在する場合の分子内 Diels-Alder 反応においても、マイクロ波による反応促進を熱的効果のみで定性的に説明できることが明らかになった。

図3：分子内 Diels-Alder 反応（競合反応がある場合）[4]の化学反応式。

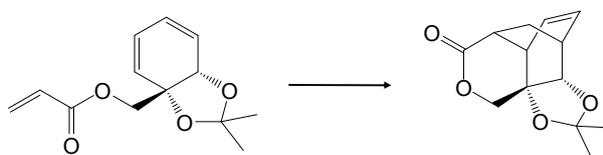


表3：分子内 Diels-Alder 反応（図3）の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数。

反応条件	温度	時間	収率	遷移状態理論の速度定数
トルエン還流	110°C	7日	重合	$5.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$
マイクロ波	210°C	500分	32%	$3.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

[1] Y. Yoshimura, H. Shimizu, H. Hinou, and S.-I. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **46**, 4701 (2005).

[2] *Microwaves in Organic Synthesis*, edited by A. Loupy (Wiley, Germany, 2006), Vol. 1.

[3] D. Obermayer, B. Gutmann, and C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 8321 (2009); B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, and C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.* **16**, 12182 (2010).

[4] M. D. Mihovilovic, H. G. Leisch, and K. Mereiter, *Tetrahedron Lett.* **45**, 7087 (2004).