

Title	マイクロ波特異効果の有機合成化学への普及促進とメカニズム解明
Sub Title	Microwave specific effects for synthetic organic chemistry : generalization and understanding the mechanism
Author	山田, 徹(Yamada, Tohru)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2021
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2020.)
JaLC DOI	
Abstract	合成有機化学反応にマイクロ波照射が初めて適用された1986年以降, 反応時間の短縮・副反応の抑制・収率の向上などの効果が報告されが, マイクロ波領域の電磁波エネルギーは化学結合の切断にはあまりにも小さいため, これらの効果は反応内部の直接迅速加熱による「熱的效果」として解釈されてきた。一方, 触媒量の低減や特異な化学選択性など, 熱的效果では説明困難な現象も報告され, 「非熱的效果」または「マイクロ波特異効果」として議論されてきた。これまでに報告者は, 不斉合成反応に対するマイクロ波照射により, 熱的效果からマイクロ波特異効果を分離して測定することに成功した。今回, 銅触媒によるナザロフ環化反応に対しマイクロ波照射を適用した。その結果, 生成物収率はマイクロ波出力(反応系の吸収エネルギー量)に依存すること, 低温条件ほどマイクロ波による反応加速効果がより顕著になり最大5.8倍加速されることを明らかにし, マイクロ波特異効果の存在を示した。マイクロ波特異効果発現は配座平衡活性化に基づくとの作業仮説から, 反応速度解析を行なった結果, マイクロ波条件ではアレニウスの式における頻度因子Aが大きくなることがわかった。この結果は, マイクロ波照射により単位時間当たりの反応至適構造の機会の増加と考えることができる。この作業仮説に基づき, N-ヒドロキシプロパルギルアミンの分子内環化反応に着目し, マイクロ波特異効果の検証を行なった。トルエン溶媒中でトリフルオロオロメタンスルホン酸銀を触媒として用いる条件で, 反応温度30 °Cで反応の経時変化を追跡した。その結果, マイクロ波照射併用条件では通常加熱条件に比べて同一反応温度, 同一反応時間において生成物収率が向上, 反応速度を算出したところ, マイクロ波照射併用条件では0.27 h⁻¹, 通常加熱条件では0.12 h⁻¹となり, マイクロ波特異効果による反応加速が2.3倍であることがわかった。 Since microwave was first applied to synthetic organic chemical reactions in 1986, effects such as shortening the reaction time, suppressing side reactions, and improving the yield have been reported. But the microwave energy is too small to break chemical bonds, therefore these effects have been understood as "thermal effects" due to direct rapid heating inside the reaction system. On the other hand, effects such as reduction of catalyst loading amount and specific chemo-selectivity have been reported though it is difficult to explain by thermal effects, and "non-thermal effects" or "microwave-specific effects" have been discussed. Recently this reporter has succeeded to observe the microwave-specific effect separately from the thermal effect in the asymmetric reactions with microwave. This time, microwave irradiation was applied to the copper-catalyzed Nazarov cyclization reaction. It was observed that the product yield depends on the microwave output (the amount of absorbed energy of the reaction system), and that the reaction was remarkably accelerated by the microwave up to 5.8 times under the lower temperature conditions. Based on the working hypothesis that the microwave would activate the conformational equilibrium, reaction rate analysis revealed that the frequency factor A in the Arrhenius equation increases under microwave conditions. This result can be considered as an increase in the possibility of the optimal conformer per unit time irradiated by microwave. Based on this working hypothesis, examination of the microwave-specific effect in the intramolecular cyclization of N-hydroxypropargylamine. The reaction time-course was observed at 30 °C catalyzed by silver trifluoromethanesulfonate in toluene. As a result, the product yield with the microwave was improved under the same reaction temperature and the same reaction time. The reaction rates were calculated to be 0.27 h⁻¹ with the microwave, whereas 0.12 h⁻¹ without microwave, therefore the reaction acceleration by the microwave-specific effect was concluded to be 2.3 times.
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2020000008-20200047

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究代表者	所属	理工学部	職名	教授	補助額	1,000 (特A)千円
	氏名	山田 徹	氏名 (英語)	Tohru Yamada		
研究課題 (日本語)						
マイクロ波特異効果の有機合成化学への普及促進とメカニズム解明						
研究課題 (英訳)						
Microwave Specific Effects for Synthetic Organic Chemistry: Generalization and Understanding the Mechanism						
1. 研究成果実績の概要						
合成有機化学反応にマイクロ波照射が初めて適用された 1986 年以降, 反応時間の短縮・副反応の抑制・収率の向上などの効果が報告され, マイクロ波領域の電磁波エネルギーは化学結合の切断にはあまりにも小さいため, これらの効果は反応内部の直接迅速加熱による「熱的効果」として解釈されてきた。一方, 触媒量の低減や特異な化学選択性など, 熱的効果では説明困難な現象も報告され, 「非熱的効果」または「マイクロ波特異効果」として議論されてきた。これまでに報告者は, 不斉合成反応に対するマイクロ波照射により, 熱的効果からマイクロ波特異効果を分離して測定することに成功した。今回, 銅触媒によるナザロフ環化反応に対しマイクロ波照射を適用した。その結果, 生成物収率はマイクロ波出力 (反応系の吸収エネルギー量) に依存すること, 低温条件ほどマイクロ波による反応加速効果がより顕著になり最大 5.8 倍加速されることを明らかにし, マイクロ波特異効果の存在を示した。マイクロ波特異効果発現は配座平衡活性化に基づくとの作業仮説から, 反応速度解析を行なった結果, マイクロ波条件ではアレニウスの式における頻度因子 A が大きくなることがわかった。この結果は, マイクロ波照射により単位時間当たりの反応至適構造の機会の増加と考えることができる。この作業仮説に基づき, N-ヒドロキシプロパルギルアミンの分子内環化反応に着目し, マイクロ波特異効果の検証を行なった。トルエン溶媒中でトリフルオロメタンスルホン酸銀を触媒として用いる条件で, 反応温度 30 °C で反応の経時変化を追跡した。その結果, マイクロ波照射併用条件では通常加熱条件に比べて同一反応温度, 同一反応時間において生成物収率が向上, 反応速度を算出したところ, マイクロ波照射併用条件では 0.27 h⁻¹, 通常加熱条件では 0.12 h⁻¹ となり, マイクロ波特異効果による反応加速が 2.3 倍であることがわかった。						
2. 研究成果実績の概要 (英訳)						
Since microwave was first applied to synthetic organic chemical reactions in 1986, effects such as shortening the reaction time, suppressing side reactions, and improving the yield have been reported. But the microwave energy is too small to break chemical bonds, therefore these effects have been understood as "thermal effects" due to direct rapid heating inside the reaction system. On the other hand, effects such as reduction of catalyst loading amount and specific chemo-selectivity have been reported though it is difficult to explain by thermal effects, and "non-thermal effects" or "microwave-specific effects" have been discussed. Recently this reporter has succeeded to observe the microwave-specific effect separately from the thermal effect in the asymmetric reactions with microwave. This time, microwave irradiation was applied to the copper-catalyzed Nazarov cyclization reaction. It was observed that the product yield depends on the microwave output (the amount of absorbed energy of the reaction system), and that the reaction was remarkably accelerated by the microwave up to 5.8 times under the lower temperature conditions. Based on the working hypothesis that the microwave would activate the conformational equilibrium, reaction rate analysis revealed that the frequency factor A in the Arrhenius equation increases under microwave conditions. This result can be considered as an increase in the possibility of the optimal conformer per unit time irradiated by microwave. Based on this working hypothesis, examination of the microwave-specific effect in the intramolecular cyclization of N-hydroxypropargylamine. The reaction time-course was observed at 30 °C catalyzed by silver trifluoromethanesulfonate in toluene. As a result, the product yield with the microwave was improved under the same reaction temperature and the same reaction time. The reaction rates were calculated to be 0.27 h⁻¹ with the microwave, whereas 0.12 h⁻¹ without microwave, therefore the reaction acceleration by the microwave-specific effect was concluded to be 2.3 times.						
3. 本研究課題に関する発表						
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)			
Y. Kubota, T. Kawanori, T. Sawada, K. Saito, and T. Yamada	Microwave-Specific Enhancement on Nazarov Cyclization	Chem. Lett. 2021, 50, 144-146.	2021 年 1 月			
久保田 悠介、川乗 辰紀、澤田 太一、齊藤 巧泰、山田 徹	マイクロ波によるナザロフ環化反応の加速効果	日本電磁波エネルギー応用学会誌, 2020 年 4 巻 pp.1-9.	2020 年 10 月			
山田 徹	マイクロ波特異効果と有機合成反応への新展開	触媒, 第 62 巻 第 5 号, pp. 309-314 (2020).	2020 年 11 月			