

マイクロ波照射 NMR 分光法によるマイクロ波励起分子機構の in situ NMR 測定

(横浜国大院工) ○内藤 晶

Microwave Exciting Molecular Mechanism Observed by In Situ Microwave Irradiation NMR Spectroscopy (Graduate School of Engineering, Yokohama National University) ○Akira Naito

Microwave irradiation is widely used to accelerate organic synthesis reaction. However, role of microwave effect on the chemical reaction has not yet been well characterized. The microwave irradiation processes of an ethanol-hexane mixed solution were investigated using in situ microwave irradiation NMR spectroscopy. The temperature of the solution under microwave irradiation was estimated from the temperature dependence of the ^1H chemical shift and called chemical shift calibrated temperature (CSC-temperature). CH_2 , CH_3 protons increased CSC-temperature to 58°C due to microwave thermal effect, while OH proton to 48°C . The lower CSC-temperature of OH proton is turned out that ethanol molecules are coherently ordered along the electric field. Microwave induced coherently ordered molecules interact each other to form hydrogen bonds between ethanol molecules. Thus, microwave non-thermal effect may accelerate organic synthetic reaction.

Keywords: Microwave Heating Mechanism; Microwave Irradiation NMR Spectroscopy, Microwave Excited Molecular Ordering

序論 近年、マイクロ波加熱を用いて、有機反応速度や収率が大幅に向上することが報告されている。しかし、マイクロ波が有機化学反応を促進する分子機構についてはまだ不明な点が多い。本研究では発表者等が開発したマイクロ波照射 NMR 分光器[1-3]を用いてエタノール-ヘキサン混合溶液についてマイクロ波照射加熱過程を分子レベルで解明する試みを行った[4]。マイクロ波照射時の溶液の温度はエタノールの CH_2 , CH_3 , OH プロトンの化学シフト値の温度依存性から求めた化学シフト校正温度 (CSC-temperature) として測定した。OH プロトンはマイクロ波非加熱効果によって振動電場に配向しているため溶液温度より低い温度を示すことが判明した。本発表ではマイクロ波加熱過程における非加熱効果が有機化学反応速度の促進に重要な役割を果たしていることを報告する。

試料溶液の温度測定 マイクロ波照射下でのエタノール-ヘキサン混合溶液の温度はエタノールおよびヘキサンの CH_2 , CH_3 , OH の ^1H NMR 信号の温度依存性から決定した。この温度は Chemical Shift Calibrated (CSC)-temperature と定義した。まず化学シフト値の温度変化を実験によって決定し、この化学シフト値と温度の相関関係を用いてマイクロ波照射下での各プロトンの CSC-temperature を決定した。

エタノール溶液のマイクロ波加熱過程の観測 エタノール溶液のマイクロ波加熱に対する CSC-temperature の上昇をマイクロ波照射時間に対してプロットした。 CH_2 および CH_3 プロトンの CSC-temperature は 10 分で 58°C に上昇したが、OH プロトンは 42°C まで上昇した。これは CH_2, CH_3 プロトンに比べて 16°C 低い CSC-temperature であった (Fig. 1a)。 CH_2, CH_3 プロトンの CSC-temperature が 55°C で測定した ^1H NMR 信号とマイクロ波照射下で 55°C になっている ^1H NMR 信号を比較したところ、マイクロ波照射下での OH プロトンはマイクロ波非照射下に比べて、 0.2 ppm 低磁場にシフトすることが観測された (Fig. 1b)。このように OH プロトンが CH_2, CH_3 プロトンより低い CSC-temperature を示すのはマイクロ波非加熱効果によるものである実験結果が得られた。

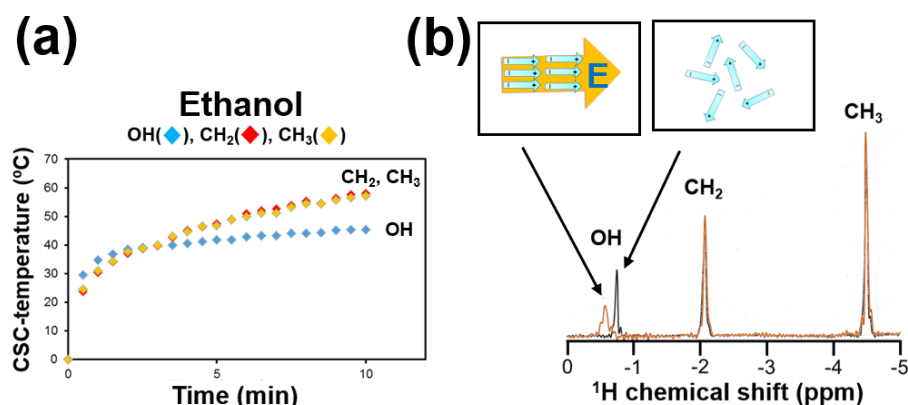


Fig. 1. (a) Plot of CSC-temperature of CH₂, CH₃, OH protons in ethanol as a function of microwave irradiation time, (b) ¹H NMR spectra for ethanol regulated at 55 °C (black) and that under microwave (135 W) irradiation for 10 min (orange). Top figures indicate ordered molecular states under microwave heating (left) and thermal heating (right) [4].

マイクロ波加熱過程の物理化学的考察 定圧条件下で溶液がマイクロ波エネルギーを吸収すると $dG = dQ(\text{heat}) + dW(\text{work}) - TdS$ の関係からギブスの自由エネルギーが上昇する。このとき、 dQ は熱エネルギー変化であり、温度上昇を生じるマイクロ波加熱効果を表している。 dW は極性分子の電場への配向エネルギー変化であり、マイクロ波非加熱効果を表している。特に OH 基が配向すると水素結合の形成が促進されることが、MD シミュレーションによっても明らかになった。水素結合の形成により、OH プロトンの電子密度は減少し、¹H 化学シフト値が低磁場に変化し、OH 基の CSC-temperature が低い温度を示すことが説明できる。

結論 エタノールをマイクロ波照射した場合、CH₂, CH₃ プロトンに対する CSC-temperature はマイクロ波加熱効果により、10 分間に 58 °C に上昇した。OH プロトンの CSC-temperature はマイクロ波非加熱効果により、CH₂, CH₃ プロトンより 16 °C 低い値を示した。マイクロ波非加熱効果により、極性分子は電場に沿ってコヒーレントに配向する。これにより極性分子間相互作用が増加するため、有機反応を促進する効果が存在すると考えられる。

References

1. Y. Tasei, T. Yamakami, I. Kawamura, T. Fujito, K. Ushida, M. Sato, A. Naito. Mechanism for microwave heating of 1-(4'-cyanophenyl)-4-propylcyclohexane characterized by in situ microwave irradiation NMR spectroscopy. *J Magn. Reson.* 2015, 254, 27-34.
2. Y. Tasei, F. Tanigawa, I. Kawamura, T. Fujito, M. Sato, A. Naito. The microwave heating mechanism of N-(4-methoxybenzylidene)-4-butylaniline in liquid crystalline and isotropic phases as determined using in situ microwave irradiation NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17, 9082-9089.
3. A. Naito, M. Makino, Y. Tasei, I. Kawamura. Photoirradiation and microwave irradiation NMR spectroscopy. Methodology and application of life science and materials science. The NMR Society of Japan. Ed. Springer Ch. 5, pp135-170, 2018
4. Y. Tasei, B. Mijiddorj, T. Fujito, I. Kawamura, K. Ueda, A. Naito. Thermal and non-thermal microwave effects of ethanol and hexane mixed solution as revealed by in situ microwave irradiation NMR spectroscopy and MD simulation. *J. Phys. Chem. B* 2020, 123, 9615-9624.