高圧下の有機化合物の反応

佐々木 宗 夫*・大 杉 治 郎*

Chemical Reaction of Organic Compounds at High Pressure.

Muneo SASAKI* and Jiro OSUGI*

This is a review article mainly on the reaction mechanism and chemical dynamics in solution, which could be revealed by studying pressure effects on reaction rates and equilibria. On a few kinds of organic reactions, it was pointed out that activation volume is unequivocally important to know the role of solvation on a reaction mechanism and the degree of solvent participation in a transition state. The pressure effect on a primary kinetic isotope effect on a proton/deuteron transfer reaction is a good criterion for tunneling phenomenon.

Recent papers are also reviewed on high-pressure organic synthesis and solid-state polymerization reactions including mechanochemical reactions.

高圧力下の実験条件から得られる情報の有効性が認識されてきたことはもとより、材料科学の進歩と永年の基礎的研究の積み重ねにより高圧実験が一般研究者に比較的簡便に用いられるようになってきた。近年ようやく高圧を用いた研究は広範な学問分野で盛んである。

本稿では(1) 活性比体積からみた溶液反応機構、(2) 高圧下の速度同位体比とプロトン・トンネル現象、(3) 有機合成化学的研究への高圧の応用、(4) 高圧下の有機固相反応、について近年の研究を紹介する。総説や成書も多く¹⁻⁴⁾、ここでは主として1979年以降の研究について述べる。許された紙面に筆者の選択の幅が狭くなることをお許し願いたい。基礎的事項の解説も文献を参照していただきたいが⁵⁻⁷⁾、本稿を進めるにあたって必要なことを述べておく。

1. 反応速度の圧力による変化

化学反応速度に対する高圧力の影響は、濃度効果(圧縮効果)として現われるほかに、遷移状態論に基づいて意味づけられる活性比体積として表わされる。

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (1)$$

ここでは k は反応速度定数、 p は圧力、 T は温度、 R は気体定数であり、活性比体積 $\Delta V^\ddagger \equiv V(\text{遷移状態}) - V(\text{原系})$ である。化学平衡については、平衡定数を K とすると、

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT} \quad (2)$$

となり、反応体積 $\Delta V^0 = V(\text{生成系}) - V(\text{原系})$ である。注意を要するのは、 k や K を求める時の濃度単位によって式(1)、(2)の表現が少し異なる。重量モル濃度を用いるときはそのままよいが、容量モル濃度を用いると

$$\left(\frac{\partial \ln(K)}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger(\Delta V)}{RT} + \Delta n^\ddagger(\Delta n) \kappa_T \quad (3)$$

である。 $\Delta n^\ddagger$ (または Δn)は原系から遷移状態(または生成系)になる時の分子数の変化量であり、 κ_T は溶液(希薄溶液では溶媒それ自身)の圧縮率である。

このようにして求まる $\Delta V^\ddagger$ は一般に圧力(p)の関数になるが、ここではすべて1気圧での $\Delta V^\ddagger$ だけに限定することとする。 $\Delta V^\ddagger$ の内容は大略2つの項に分けられる。すなわち、1) 反応分子の活性化に伴う分子の構造や分子間距離の変化に起因する体積変化—通常「構造項」といい、 $\Delta V^\ddagger_{(\text{str})}$ で表わすことにする—と2) 分子またはイオンが溶液中に在るとき溶媒和による熱力学的状態が原系と遷移状態とで違うことに起因する体積変化—通常「溶媒和項」といい、ここでは $\Delta V^\ddagger_{(\text{solv})}$ で表わす—である。

* 京都大学理学部化学教室 ( )

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University ( )

Table 1 Activation volumes for the thermal *Z-E* isomerization of azobenzenes in various solvents.

Solvent	ΔV (cm ³ mol ⁻¹) (T, °C)				
	X=H Y=H (Ref. 10)	X=PhNH Y=NO ₂ (Ref. 10)	X=Me ₂ N Y=NO ₂ (Ref. 10)	X=Et ₃ N Y=H (Ref. 11)	X=H Y=NO ₂ (Ref. 11)
hexane	-3.3 (60)		-0.7 (40)	-1.7 (25)	-3.6 (25)
carbon tetrachloride			-9.5 (40)		
dioxane			-22.4 (40)		
benzene	-1.2 (60)	-6.5 (40)	-20.5 (40)	-1.0 (25)	
chloroform			-24.5 (15)		
dichloromethane			-25.5 (25)		
1,2-dichloroethane			-26.6 (25)		
cyclohexanone	-0.8 (50)		-18.2 (25)		
2-propanol			-20.3 (25)		
acetone		-17.9 (25)	-25.3 (25)		
methanol	-0.7 (65)		-21.6 (25)	-17.2 (20)	-3.5 (25)

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_{(\text{str})}^\ddagger + \Delta V_{(\text{solv})}^\ddagger \quad (4)$$

$\Delta V_{(\text{str})}^\ddagger$ は一般に化学結合の生成過程については負値を (-10~-15 cm³/mol), 結合開裂については正值 (+3~+10 cm³/mol) になる。したがって,

のような反応のときは $\Delta V_{(\text{str})}^\ddagger < 0$ となる場合が多い。立体障害が著しいため常圧で反応しにくい場合でも超高圧下では反応させることができるようになることが期待できるので, 合成的見地からも有用である*1。

$\Delta V_{(\text{solv})}^\ddagger$ は溶質-溶媒相互作用に基づいているため, 溶媒和の性質を鋭敏に反映する。たとえば中性分子同志の反応でも, 遷移状態で電荷が生成するような場合は静電収縮 (electrostriction) によって体積減少を伴う。最も簡単な Born の式 (5) によって, 1 個の球形分子がイオン化したときの $\Delta V_{(\text{solv})}$ を見積ることができる。

$$\Delta V_{(\text{solv})} = \frac{1}{2} N \frac{z^2 e^2}{a} \left(\frac{\partial \epsilon^{-1}}{\partial p} \right)_T \quad (5)$$

ここで, N はアボガドロ数, z はイオンの価数, e は電荷量, a はイオン半径, ϵ は溶媒の誘電率である。Na⁺ を例にとると水溶液で $\Delta V_{(\text{solv})} = -11$ cm³/mol となるし極性の低い溶媒ほど $(\partial \epsilon^{-1} / \partial p)_T (< 0)$ の絶対値は大きくなるので, 有機溶媒では水溶液中よりも溶媒和による変化が大きい。このように $\Delta V^\ddagger$ は反応のパターンによって

その値が特徴づけられているので反応機構の検討に非常に有効である⁶⁻⁸⁾。

2. 活性化体積と反応機構

Asano らは $\Delta V_{(\text{solv})}^\ddagger$ が遷移状態の極性 (双極子モーメント) を鋭敏に反映することを巧みに使い, アゾベンゼン類の *Z-E* 熱異性化反応が反転機構 (I) か回転機構 (II) かを決定した⁹⁻¹⁰⁾。(I) の遷移状態に比し, (II) の方がはるかに双極子モーメントが大きいため, (II) の遷移状態を通る機構の方が $\Delta V^\ddagger$ として負値に現われる。

無置換および X=Y の対称アゾベンゼンのときは (I) の反転機構で進行し, $\Delta V^\ddagger \approx \Delta V_{(\text{str})}^\ddagger = -5$ cm³/mol である。X=PhNH, Y=NO₂, あるいは X=NMe₂, Y=NO₂ のように push-pull 基を導入すると溶媒極性が低い時は (I) で, 極性が高くなるにつれて (II) を通る回転機構に移っていくことを明瞭に示すことができる (表 1)。X=Et₃N, Y=H; X=H, Y=NO₂ の場合¹¹⁾ をも

*1) 立体障害が大きいということは, $\Delta S^\ddagger \ll 0$ であることを意味する。多くの場合 $\Delta S^\ddagger$ と $\Delta V^\ddagger$ には相関がある。[たとえば D. T. Y. Chen, K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, **37**, 599 (1959)]. しかし $\Delta V_{(\text{solv})}^\ddagger$ が強く関与する場合は $\Delta S^\ddagger$ と $\Delta V^\ddagger$ の電荷への依存性がかたまり異なるため相関関係がわるくなる。

比べると, 電子供与性基の方の影響がより強く機構の変化に作用していることも明らかである。

Sasaki らは高圧ストップ・フロー法を開発し¹²⁾, σ^- 陰イオン錯体 (2, 4, 6) 生成反応の遷移状態で電荷分

布を考察した¹³⁾。

各反応の速度および平衡パラメータを表2に示した。

Table 2 Kinetic and equilibrium parameters of anionic σ -complex formations at 25 °C and 1 bar¹³⁾.

	2 in MeOH	4 in MeOH	6 in H ₂ O
$k_1/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	15.4 ± 0.4	0.89 ± 0.01	37.4 ± 0.5
k_{-1}/s^{-1}		3.9 × 10 ⁻³	9.8 ± 0.1
K_1/M^{-1}		228 ± 2	3.8 ± 0.2
$\Delta V_1^\ddagger/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	-7.2	-13.2 ± 1.2	1.1 ± 1.0
$\Delta V_{-1}^\ddagger/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		-8.9 ± 1.0	-8.9 ± 1.2
$\Delta V_1/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		-4.3 ± 2.2	10.0 ± 2.2

まず、 $\Delta V_{-1}^\ddagger$ がC-O結合の開裂過程にもかかわらず4と6で負値であることが注目される。これは溶媒和項がかなり負値であることを意味し、遷移状態では電荷が環内に非局在化しないかなりRO基(R=H, またはMe)側に片寄り、局所静電収縮(local electrostriction)現象がおこっていると考えられる¹⁴⁾。正反応の側からみると、遷移状態では電荷が求核イオン側に残っていることを意味し、 $\Delta V_1^\ddagger$ へは構造項の寄与が大きくなる。したがって2分子反応だから $\Delta V_1^\ddagger < 0$ となるのが理解できる。6では $\Delta V_1^\ddagger > 0$ となるが、これはOH⁻が異常に強い溶媒和殻をもっていることから理解される。活性化に伴う溶媒和殻の弛緩が起り、これが結合生成による収縮分を補って余りあるためであろう。

シクロ付加反応は最近でも数多くの研究が報告され、多段階機構か協奏機構かの決定の1つの基準として $\Delta V^\ddagger$ 値が有効であることが認められてきた。

テトラシアノエチレン(TCNE)とエノルエーテルは(2+2)のシクロ付加反応を起こし、溶媒極性に鋭敏である¹⁵⁻¹⁷⁾。また、EDA-錯体が過渡的に生成するがその反応機構上の役割りを速度論的観点だけで区別する

のは難しい。活性化体積 $\Delta V_{\text{exp}}^\ddagger$ を求めるとクロロホルム溶液で $\Delta V_{\text{exp}}^\ddagger = -38 \sim -46 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となり^{17, 18)}、単一反応のみに対応するには絶対値が大きすぎる。一方、反応時間 $\rightarrow 0$ に補外してEDA-錯体生成平衡のみの ΔV_1 (反応体積)を求めると $-5.8 \sim -11.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となり、多くのEDA-錯体生成平衡での値の範囲にある。したがって上の反応スキームを考えると、 $\Delta V_{\text{exp}}^\ddagger \approx \Delta V_1 + \Delta V_2^\ddagger$ となるので、 $\Delta V_2^\ddagger = -28 \sim -40 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となる。これでもなお $\Delta V_{\text{str}}^\ddagger$ だけでは理解できないし溶媒和項($\Delta V_{\text{solv}}^\ddagger < 0$)の寄与が大きいのことを考慮しないといけない。したがってEDA-錯体から生成物(11)への過程は双極子モーメントの大きい10のような状態を経る多段階機構であることを強く支持するものとなる。 $\Delta V_2^\ddagger$ に基づいた遷移状態の双極子モーメントの見積り($\mu^\ddagger = 15 \pm 1 \text{ D}$)は常圧におけるKirkwood式から求められた値($\mu^\ddagger = 17 \text{ D}$)¹⁹⁾と非常に良く一致する。

中間体や生成物が反応物と平衡にあっても平衡定数が小さいために見過されたり検知されなかったものが、高圧力下で顕在化することがある。たとえば、TCNEとスチレンとの反応ではEDA-錯体を生成するだけで、シクロ付加反応は起らないとされていた^{15, 20)}。しかし、この系に加圧すると、単なるEDA-生成平衡の時に期待されるようなCT-バンド(396, 480 nm, 塩化メチレン溶液)の吸収増加ではなく、むしろ減少が観察された^{21, 22)}。約8 kbar ぐらいの高圧力下ではほとんど無色になり、一気

Table 3 Rate constants, reaction and activation volumes for the reaction of TCNE with 12d at 25 °C and 1 bar²⁴⁾.

Solvent	k_1 (10^{-2}s^{-2})	k_{-1} (10^{-3}s^{-1})	$\Delta V_1^\ddagger$ ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	$\Delta V_{-1}^\ddagger$ ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	ΔV_1 ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)
CCl_4	0.130	0.861	-30 ± 1	-11 ± 1	-19 ± 2
CHCl_3	2.80	6.50	-29 ± 1	-7 ± 1	-22 ± 2
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	12.5	10.7	-30 ± 1.2	-7 ± 1.2	-23 ± 2.4
CH_3CN	—	37.5	—	-9 ± 1.2	—

圧に戻すと徐々に加圧前のスペクトルになる。高圧下に数分保持して急冷し、その後降圧して $^{13}\text{CNMR}$, $^1\text{HNMR}$ IR, UV などの測定をした結果、(13)の1,4-付加体が生成していることが明らかとなった²¹⁾。全反応の平衡に対して $\Delta V = -23 \sim -30 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ^{21,23)} でかなり絶対値が大きいので、高圧下では右辺にシフトして(13)がその姿を現わしてきたのである。高圧ストップ・フロー法を用いて、12dの反応を詳細に検討すると²⁴⁾、表3のような結果を得た。反応速度が溶媒極性に依存すること^{24,25)}、 $\Delta V_1^\ddagger$ が通常のDiels-Alder反応での値($-35 \sim -48 \text{ cm}^3/\text{mol}$)ほどには負値にならないこと、 $\Delta V_{-1}^\ddagger$ が結合開裂過程にもかかわらず負荷になること、などから上の反応スキームを妥当と考えることができるし、EDA-錯体から1,4シクロ付加体の生成する遷移状態は溶媒和が強く反映される性格を帯びていると考えられる。これらの知見をもとに *p*-メトキシスチレン(12e)-TCNE系を詳細に検討すると²⁶⁾、シクロブタン環を生成する(2+2)反応だけでなく、(2+4)付加反応もあり、次の反応スキームであることを速度論的に解明し、各段階の体積変化をも求めることができた。

(2+2)シクロ付加反応でも溶媒依存性が溶媒極性と良い相関を持つわけでもなく、また立体特異性が保存されるなど、協奏的に進行すると考えざるをえない場合がある*2。ジフェニルケテン-ブチルビニルエーテル系の反応では²⁷⁾、反応物の部分モル容量($\bar{V}$)がKirkwoodの溶媒極性ととの関係式から求められる相関よりも、凝集エネルギー(Cohesive Energy Density)²⁸⁾と良い相関を持ち、 $V^\ddagger (= \Delta V^\ddagger + \sum \bar{V}_{\text{reactant}})$ も比較的良好な相関を示

*2) $(\pi 2_s + \pi 2_s + \pi 2_s)$ または $(\pi 2_s + \pi 2_s)$ ならば協奏的機構が許容される。

す(図1)。これはc.e.d.の増加に伴い、溶質のキャビティがこわれやすくなるためであると解釈できる。 $\bar{V}^\ddagger$ とc.e.d.の関係は $\bar{V}_{\text{(product)}}$ よりも $\bar{V}_{\text{(reactant)}}$ のもつ相関に近く、遷移状態での溶媒関与は、反応物の溶媒との相互作用があまりこわれずに保存された状態であると考えられる。

そのほかにも反応機構論的研究は多く、紹介しきれないが、特にle Nobleらによるマラカイトグリーンの退

Fig. 1 Dependence of the partial molar volumes on c.e.d. of solvent. butyl vinyl ether (○), dibutylketen (●), transition state (▲), 3-butoxy-2,2-diphenylcyclobutanone (■). 1. *n*-hexane; 2. cyclohexane; 3. toluene; 4. benzene; 5. dichloromethane; 6. chlorobenzene; 7. benzonitrile (cited from Ref. 27).

色反応^{29a)} デュワーベンゼンの環化反応^{29b)}などを再検討した研究は、実験化学者にとって有益な示唆を含むと共に活性化体積の解釈の重要性を教えてくれる。

3. 高圧下の速度同位体比とプロトン・トンネル現象

反応機構というよりは、反応のダイナミズムの観点からプロトン移動反応についての例を紹介する。これまでの式(1)に基づいた考察は遷移状態論を前提としている。これは反応にはあるエネルギー障壁があり、それ以上のエネルギーを有する活性錯合体だけが反応するということである。しかしプロトンや電子の移動反応では、活性化エネルギー(E_a)が必ずしもエネルギー障壁(E)よりも高くない場合がある。すなわち、プロトンなど質量の小さい粒子は量子効果によって壁をつき抜ける確率があるため、見かけ上の活性化エネルギーが低く観測される(図2)。

Fig. 2 Parabolic potential for a proton/deuteron transfer reaction associated with tunneling.

のような炭素酸からのプロトン移動では、現象としてのトンネル効果は次のように特徴づけられる³⁰⁾。1) 速度同位体比 $k^{\text{H}}/k^{\text{D}} > 11$ (25°C), 2) 活性化エネルギー差 $E_a^{\text{D}} - E_a^{\text{H}} > 1.4$ kcal/mol, 3) アウレニウスの A -因子比 $A^{\text{D}}/A^{\text{H}} > 1.4$, 4) アウレニウスプロットが低温でわん曲する, などである。しかしこれらの条件がすべて満たされる場合は少なく、溶液反応では特にプロトン・トンネル現象を実証するのは困難な場合が多い。

トンネル因子 Q (≥ 1) を次のように導入する。

$$k^{\text{H}} = k_e^{\text{H}} Q^{\text{H}}, \quad k^{\text{D}} = k_e^{\text{D}} Q^{\text{D}} \quad (6)$$

ここで k_e^{H} , k_e^{D} はトンネル効果がないとき ($Q=1$) の速度定数である。 Q は Bell の放物線状ポテンシャルを仮定して見積ることとする³⁰⁾。定性的には、移動粒子(プロトンや電子)の実効質量 m が大きいほど Q は小さい。したがって加圧によって溶質-溶媒カップリングが強くなるとトンネル効果は小さくなると思える。式(6)より

$$\left(\frac{\partial \ln(k^{\text{H}}/k^{\text{D}})}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln(k_e^{\text{H}}/k_e^{\text{D}})}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln(Q^{\text{H}}/Q^{\text{D}})}{\partial p} \right)_T \quad (7)$$

右辺第1項 ≈ 0 ($\because \Delta V_e^{\text{H}^\ddagger} \approx \Delta V_e^{\text{D}^\ddagger}$)。 $m_{\text{H}} < m_{\text{D}}$ であるが、圧力による増加の程度は H の方が D より大きいから、 $(\partial \ln Q^{\text{H}}/\partial p)_T < (\partial \ln Q^{\text{D}}/\partial p)_T < 0$ となり、右辺第2項 < 0 。したがって、トンネル効果のあるときは、

$$\left(\frac{\partial \ln(k^{\text{H}}/k^{\text{D}})}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} (\Delta V_{\text{H}^\ddagger} - \Delta V_{\text{D}^\ddagger}) < 0 \quad (8)$$

となることを意味する。常圧でもトンネル効果が顕著である 4 NPNM-TMG 系³¹⁾, TNT-DBU 系³²⁻³⁵⁾ で $k^{\text{H}}/$

Table 5 Tunneling and barrier parameters for the proton/deuteron transfer reaction from TNT to DBU in acetonitrile at high pressure (25 °C)^{a)} (Ref. 37).

<i>p</i> /bar	1	500	1000
E_a /kcal mol ⁻¹	8.3±0.2	8.7±0.2	9.3±0.2
E^H /kcal mol ⁻¹	9.3±0.05	9.0±0.05	8.6±0.05
2 <i>b</i> /Å	0.962±0.005	0.982±0.005	1.008±0.005
Q^H	3.19±0.06	2.86±0.05	2.53±0.04
Q^D	1.79±0.03	1.72±0.03	1.63±0.03
(k^H/k^D) _{calcd}	18.8	17.7	16.5
(k^H/k^D) _{Arrh^{b)}}	19.1	17.7	16.5

a) E_a , activation energy; E , barrier height; 2*b*, width of the barrier at base; Q , tunneling factor.

b) Kinetic isotope rate ratio read from Arrhenius plots.

味は明確でないことは注意すべきである。

上の取り扱いはいは、圧力の増加につれてポテンシャル障壁は変わらないで実効質量が増加するとしたが、逆に質量として変わらず、ポテンシャルの形が圧力によって変わるとした考えもできる。図2のような放物線状ポテンシャルとしたとき、 E や*b*の圧力による変化を計算すると表5のようになる³⁷⁾。加圧に伴ない溶媒が反応点近傍へ押し込まれるため静電相互作用が強くなってポテンシャルの高さが減少し、それがために*Q*の値の低下をもたらすために見かけ上の活性化エネルギー E_a が高くなるように観測される。

4. 有機合成化学的研究への高圧の応用

1978年までの研究例は、いろいろな側面から多数の総説に紹介されている^{2,38)}、合成については筆者の分野でもないのここではそれ以降筆者の興味のままだに紹介することにする。

天然物カンタリジン(16)は常圧では十数段階を経て合成されるが³⁹⁾、Daubenらは約15 kbarで15が生

成することを見出し、2段階で16の合成に成功した⁴⁰⁾。

テトラチオフルバレン(TTF; 18)はテトラシアノキノジメタン(TCNQ)と超伝導性錯体を生成することなどで興味ある化合物である。常圧で合成する時は次の反

19 and trans isomer

応で THF 溶媒で Bu_3P を触媒にして 17 を合成しカルボン酸にしてから脱カルボン酸反応で 18 を得る。しかし 17 の収率は−30°C で約 21% でしかない。Okamoto らは⁴¹⁾ 約 5 kbar までの圧力で温度も昇げいくつかの誘導体(19)を無触媒で合成することができた。収率も驚異的に高い(表6)。

Table 6 Reactions of substituted acetylenes with CS_2 under pressure⁴¹⁾

R	R'	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	<i>p</i> (atm)	yield (%)
CO ₂ Me	CO ₂ Me	100	24	5000	87
		20	70	4500	0
CO ₂ Me	H	100	26	5500	96
		80	24	4000	88
		100	24	100	12
		100	24	10	3
		100	22	10	5
CO ₂ H	H	85	19	5500	69
		95	25	5500	20
		100	23	100	12
		100	22	10	5
		100	22	10	5

Matsumoto らは、常圧では種々の工夫をしても進行しにくい、反応点付近に大きな立体障害をもつマイケル付加反応が 10~15 kbar では 42~95 % の収率で付加物が生成することを報告し、このような系での高压の有効性を実証している⁴²⁾。また、キラルなアルカロイド(たとえばキニジンなど)を触媒すると 50 % もの不斉収率が得られる例などを報告している⁴³⁾。これはビニル基の配向性が圧力の増加と共に高まるため鏡像選択性が良くなるため⁴⁴⁾と考えられているが今後の反応機構論的検討が待たれる。なお、ヘテロ環化合物の高压合成については Matsumoto らによる総説を参照されたい⁴⁵⁾。このほかにもシクロ付加反応が高压下で容易に加速されることを利用した合成の研究例は数多く^{46~48)}、有機化学の分野で一層魅力的手段になるに違いない。

5. 高压下の有機固相反応

高压固相状態では次のような利点がある。1) 融解、気化、分解などが抑えられるため温度を上げやすく、熱エネルギーとして供給しやすい。2) 反応物質の分子間距離を直接的に接近させることができる*3。3) 静水圧でなく、せん断力(shearing stress)を加えることにより、分子の“ネジレ”を強制的に引き起こすことができる。

ジアセチレン類の二量化または重合反応は、モノマーの分子間距離が決定的要因となるトポケミカル(位相化学的)反応であるとされた例である⁴⁹⁾。

20~22 の化合物ではモノマーが図 3 (A) のように配列し、1,4-付加ポリマーは (B), (C) またはその混合した構造と考えられる。室温 (21 °C) でポリマーが生成する最低圧力とモノマー配列状態での互いに隣り合うモノマーの C₁ と C₄ の炭素間距離を表 7 に示した。水素結合や双極子-双極子相互作用によってモノマーが反応しやすい配列をしていることがまず必要としても、分子間距離が最も重要な因子になっていることが理解できよう。また、固体圧力媒体を用いることから生ずる“ネジレ”も分子内回転をたすける方向に作用していると考えられる。

メカノケミカル反応は、合成のみならず、反応機構論的にも今後の進展が期待される^{50,51)}。Ogo らは、高压と同時にせん断力を加える、(HP+SSD)法(high pressure

Fig. 3 Model for the solid-state polymerization of diacetylenes.

(A), monomer packing; (B), (C), possible structure for the corresponding polymer (cited from Ref. 49).

Table 7 Minimum pressure and distances relevant to 1,4-addition polymerization of diacetylenes in solid state.

Diacetylene	$p_{\min}$ (kbar) ^{a)}	$D(\text{\AA})^b$	$d_1(\text{\AA})^b$	(d_2-d_1) (\AA)
20	60	6.49	6.04	-1.14
21 a/c-diagonal c-axis	20	3.54	5.34	-0.44
		3.94	4.77	+0.14
22	60	—	—	—

a) Ref. 49.

b) cited from R. H. Baughman, *J. Appl. Phys.*, **43**, 4362 (1972).
D, distances between possibly reacting terminal acetylenic carbon atoms in neighboring molecules; d_1 , corresponding monomer-center-to-monomer-center separation; d_2 , chain repeat distance of the 1,4-addition polymer (4.90 \AA).

combined with simultaneous shear deformation) によるアクリルアミドやメタクリルアミドの重合反応中に生成するフリーラジカル量が表 8 に示すような結果になることを報告している^{51,52)}。すなわち、生成物(非晶質ポリマー)中に在るラジカル($-\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CONH}_2)\text{R}$)は C=C 結合が開くことによって生じ、その量は一定圧力下ではせん断角に大きく依存する。一方、一定のせん断角(180°)では外圧にほとんどよらない。このことは、固相で C=C 結合の開裂にせん断力が有効に作用していることを示している。アクリルアミド-メタクリルアミド

*3) たとえばグラファイトの層間距離は、50 kbar で約 7%, 100 kbar で約 10 % 短くなる。

Table 8 Effects of pressure and shearing degree on concentration of free radicals in polymers^{51, 52}.

p/kbar	shearing degree (°)	free radicals $\times 10^{-18}$ (spin g ⁻¹)	
		acrylamide	methacrylamide
5	130	0.27	
5	180		1.49
5	270	2.56	3.15
10	30		0.076
10	70		0.22
10	130	1.27	0.98
10	180		1.39
10	270	4.25	3.39
15	90		0.84
15	180		2.93

ド、およびアクリルアミド-プロピオンアミドの固溶体系の反応も実験されている⁵³⁾。

6. そのほかの高压を用いた研究

シクロデキストリンやミセルの関与する有機化合物の反応は、それ自体としての面白さのみならず、生体関連物質との類似としても注目を集めている。シクロデキストリンへのけい光プローブのとり込み (inclusion)、結合、空孔 (cavity) 内の水の脱離との関係の研究⁵⁴⁾、ミセルのマイクロ環境の誘電的および粘性的性質^{55, 56)}、ミセルやシクロデキストリンの触媒作用^{57, 58)}、高压下の条件で得られる情報は多い。ここでは詳細は割愛し文献を挙げるにとどめる。

蛋白質の構造や金属イオンのスピン状態への高压 NMR による直接的なアプローチ^{59, 60)}、DNA と色素の結合様式の研究⁶¹⁾、生体膜構造の解明のための高压力の応用⁶²⁾ など生体系に直接触れる研究も現われてきた。

7. おわりに

主として熱反応の kinetics と dynamics の観点から述べたが、そのほかに高压 NMR 法を用いた分子運動や内部回転の研究、光素過程への高压の応用、など興味あると共に多くの問題を含んだ研究が報告されているが、かなり物理化学的側面が強く、ここでは割愛する。

高压力下でも多種多様の方法で測定することが可能となってきた現在、われわれが常圧で温度を変えることによっていかに多くの情報と知見を得ているかを省みると、もう一つの熱力学的状態を規定する圧力を変えることによって得ることのできる知見の多さを期待できるのでは

なかろうか。

(昭和 58 年 4 月 26 日受理)

文 献

- 1) 日本化学会編, “超高压と化学 (化学総説 No 22)”, (1979) 学会出版センター
- 2) 浅野 努, 世良 明, 有化合, **35**, 535 (1971)
- 3) H. Kelm, “*High Pressure Chemistry*”, (1978) Reidel
- 4) J. Osugi, “*Modern Aspects of Physical Chemistry at High Pressure*”, (1980) The Physico-chemical Society of Japan
- 5) N. S. Isaacs, “*Liquid Phase High Pressure Chemistry*”, (1981) John Wiley and Sons
- 6) 文献 1 の第 4, 5, 7 章
- 7) S. D. Hamann, “*Physico-Chemical Effects of Pressure*”, (1957) Butterworths
- 8) T. Asano, W. J. Ie Noble, *Chem. Rev.*, **78**, 407 (1978)
- 9) T. Asano, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1205 (1980)
- 10 a) T. Asano, T. Okada, S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, O. Manabe, *ibid.*, **103**, 5161 (1981)
- b) T. Asano, T. Yano, T. Okada, *ibid.*, **104**, 4900 (1982)
- 11) 浅野 努, 岡田紀夫, 第 23 回高压討論会講演要旨集, p. 278 (1982) 京都
- 12) M. Sasaki, F. Amita, J. Osugi, *Rev. Sci. Instrum.*, **50**, 1104 (1979)
- 13) M. Sasaki, N. Takisawa, F. Amita, J. Osugi, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7208 (1980)
- 14) E. Whalley, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **2**, 93 (1964)
- 15) J. K. Williams, D. W. Willey, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2210 (1962)
- 16 a) G. Steiner, R. Huisgen, *ibid.*, **95**, 5056 (1973)
- b) R. Huisgen, G. Steiner, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3769
- 17) M. Sasaki, H. Tsuzuki, J. Osugi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1980**, 1596 およびその引用文献
- 18) M. Sasaki, H. Tsuzuki, M. Okamoto, *J. Org. Chem.*, **44**, 652 (1979)
- 19) R. Huisgen, R. Schug, G. Steiner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 1813
- 20) T. Arimoto, J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **44**, 25 (1974)
- 21) M. Nakahara, Y. Uosaki, M. Sasaki, J. Osugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3395 (1980)
- 22) M. Nakahara, Y. Tsuda, M. Sasaki, J. Osugi, *Chem. Lett.*, **1976**, 1731
- 23) Y. Uosaki, M. Nakahara, M. Sasaki, J. Osugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2893 (1981)
- 24) H. Tsuzuki, Y. Uosaki, M. Nakahara, M. Sa-

- saki, J. Osugi, *ibid.*, **55**, 1348 (1982)
- 25) Y. Uosaki, M. Nakahara, J. Osugi, *ibid.*, **54**, 3681 (1981)
- 26) Y. Uosaki, M. Nakahara, J. Osugi, *Int. J. Chem. Kinetics*, **14**, 985 (1982); *ibid.*, **14**, in press
- 27) G. Swieton, J. van Jouanne, H. Kelm, R. Huisgen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 37
- 28) M. R. J. Dack, *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 211 (1975); *Aust. J. Chem.*, **28**, 1643 (1975); *ibid.*, **29**, 771 (1976)
- 29 a) W. J. le Noble, E. Gebicka, S. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3153 (1982)
- b) W. J. le Noble, K. R. Brower, C. Brower, S. Chang, *ibid.*, **104**, 3150 (1982)
- 30) R. P. Bell, "The Tunneling Effect in Chemistry", (1980) Chapman and Hall
- 31) N. Sugimoto, M. Sasaki, J. Osugi, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **59**, 63 (1981)
- 32) N. Sugimoto, M. Sasaki, J. Osugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2598 (1981)
- 33) M. Sasaki, N. Sugimoto, J. Osugi, "High Pressure in Research and Industry", ed. by C. -M. Backman, T. Johannisson, L. Tegnér, Vol. 2, p. 676 (1982)
- 34) N. Sugimoto, M. Sasaki, J. Osugi, *J. Am. Chem. Soc.*, to be published
- 35) N. Sugimoto, M. Sasaki, J. Osugi, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3418 (1982)
- 36) N. S. Isaacs, K. Javaid, E. Rannala, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 709
- 37) N. Sugimoto, M. Sasaki, J. Osugi, *J. Am. Chem. Soc.*, to be published
- 38) 文献1の第7章
- 39) G. Stork, E. E. van Tamelen, L. J. Friedman, A. W. Burgstahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 384 (1953)
- 40) W. G. Dauben, C. R. Kessel, K. H. Takemura, *ibid.*, **102**, 6893 (1980)
- 41) J. E. Rice, Y. Okamoto, *J. Org. Chem.*, **46**, 446 (1981)
- 42) K. Matsumoto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 1013 (1980)
- 43) K. Matsumoto, T. Uchihara, *Chem. Lett.*, **1981**, 1673
- 44) H. Hiemstra, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 417 (1981)
- 45) K. Matsumoto, T. Uchida, R. M. Acheson, *Heterocycles*, **16**, 1367 (1981)
- 46) K. Kurz, H. Plieninger, *Chem. Ber.*, **113**, 3666 (1980)
- 47) H. Kotsuki, A. Kondo, H. Nishizawa, M. Ochi, K. Matsuoka, *J. Org. Chem.*, **46**, 454 (1981)
- 48) H. Kotsuki, H. Nishizawa, M. Ochi, K. Matsuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 496 (1982)
- 49) J. Osugi, K. Hara, Y. Maekawa, *Proceedings 4th Int. Conf. High Pressure*, p. 699 (1974) Kyoto
- 50) V. M. Zhulin, "Modern Aspects of Physical Chemistry at High Pressure", ed. by J. Osugi, p. 217 (1980) The Physico-chemical Society of Japan
- 51) Y. Ogo, N. Nishiguchi, Y. Okuri, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 520 (1981)
- 52) Y. Okuri, Y. Ogo, *ibid.*, **55**, 645 (1982)
- 53) Y. Okuri, Y. Ogo, *ibid.*, **55**, 647 (1982)
- 54) P. M. Torgerson, H. G. Drickamer, G. Weber, *Biochemistry*, **18**, 3079 (1979) およびその引用文献
- 55) N. J. Turro, T. Okubo, C. Chung, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3954 (1982) およびその引用文献
- 56) H. W. Offen, W. D. Turley, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3501 (1982)
- 57) Y. Taniguchi, S. Makimoto, K. Suzuki, *ibid.*, **85**, 3469 (1981)
- 58) S. Makimoto, K. Suzuki, Y. Taniguchi, *ibid.*, **86**, 4544 (1981)
- 59) I. Morishima, S. Ogawa, H. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7074 (1979); *Biochemistry*, **19**, 1569 (1980)
- 60) I. Morishima, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6833 (1982)
- 61) P. M. Torgerson, H. G. Drickamer, G. Weber, *Biochemistry*, **19**, 3957 (1980)
- 62) M. Flamm, T. Okubo, N. J. Turro, D. Schachter, *Biochim. Biophys. Acta*, **687**, 101 (1982)