

Diels–Alder 反応のメカノケミカル反応性に関する理論的研究

(京大福井セ¹・京大院工²・アルビ国立高等鉱業学校³・バーミンガム大⁴)

○堺 稚菜^{1,2}・ゴネ ロリ^{3,4}・春田 直毅^{1,2}・佐藤 徹^{1,2}・バロン ミシエル³

Theoretical study on the mechanochemical reactivity in Diels–Alder reactions (¹*Fukui Institute for Fundamental Chemistry*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*Université de Toulouse, IMT Mines Albi*, ⁴*School of Chemistry, University of Birmingham*)

○Wakana Sakai¹, Gonnet Lori^{3,4}, Naoki Haruta^{1,2}, Tohru Sato^{1,2}, Baron Michel³

Mechanochemical reactions are chemical reactions induced by mechanical forces, and their yields often differ from those under conventional solvent conditions. Although such mechanochemical reactivities depend on the reactions, the reason for the difference remains unclear. In this study, we take mechanochemical Diels–Alder reactions as examples and show that dimensionless mechanochemical reaction constants, which characterize changes in reaction barriers due to molecular deformations, positively correlate with the yields of the mechanochemical reactions.

Keywords : mechanochemical reaction; Density Functional Theory; Diels–Alder reaction

メカノケミカル反応は力学的な力によって引き起こされる化学反応であり、通常の溶媒条件とは異なる反応収率を示す¹⁻⁴。その増減の程度は反応毎に異なるが、そうした違いの原因は不明であった。メカノケミカル反応では、系に与えられる力学的エネルギーの一部が、分子変形に利用される。このとき、分子変形によって活性化障壁が大きく減少する反応ほど進行しやすくなると考えられる⁵。本研究では、5種類のDiels–Alder反応 (Fig. 1) を例に、分子変形による反応障壁の変化を特徴付ける無次元化メカノケミカル反応定数が、反応収率と正に相関することを示す⁶ (Fig. 2)。

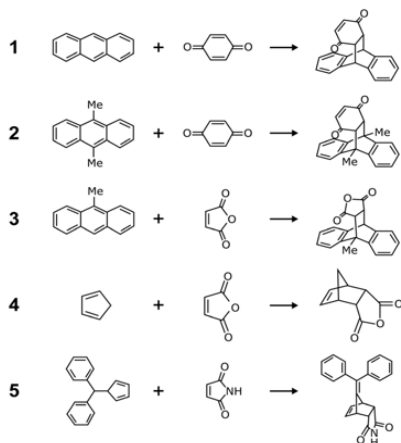


Fig. 1: The reported mechanochemical Diels–Alder reactions.¹⁻⁴

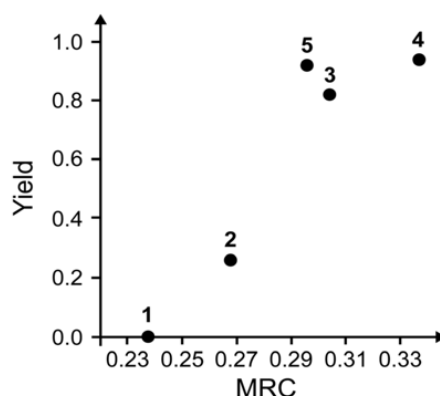


Fig. 2: The calculated mechanochemical reaction constants (MRCs) and the yields of the mechanochemical Diels–Alder reactions.¹⁻⁴

1) H. Watanabe *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 6815. 2) Z. Zhang *et al.*, *Synlett*, **2010**, 2895. 3) K. S. McKissic *et al.*, *Green Chem.*, **2014**, 16, 1628. 4) L. Gonnet *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9, 4453. 5) W. Sakai *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2023**, 127, 5790. 6) W. Sakai *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, 26, 873.