

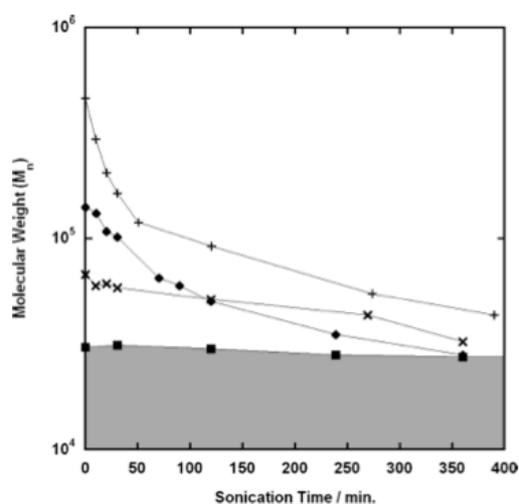
## FAQ

### Ultrasound を用いた反応ではどんな factor が influential なのか？

#### ポリマーの長さ

一定以上の長さのポリマーでないと、ultrasound 条件にふしても反応は進行しない。逆に長過ぎて反応が進行しなくなったという例は見たことがない。

Chain scission の例になってしまうが、polystyrene を ultrasound 条件にふした時に、分子量 30000 以降になると、Chain scission が起こったことを示したデータを載せておく。



**Figure 16.** Ultrasonic chain scission of narrow polydispersity polystyrene in toluene: (■) 30,000; (×) 68,000; (◆) 140,000; (+) 460,000.<sup>185</sup> The limiting molecular weight,  $M_{lim}$ , is represented by the shaded region. (Experimental conditions: 50 cm<sup>3</sup> of 0.5 wt % solution irradiated at  $I = 17.4 \text{ W cm}^{-2}$  at 25 °C).

Cited from *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755.

*Polymer* **1993**, *34*, 4111.

#### 超音波の強さ

chain scission の例になるが、超音波は、強すぎても弱すぎてもいけないことが示されている。

(*J. Polym. Sci.* **1958**, *28*, 519.)

エネルギー（単位は[W/cm<sup>2</sup>]など）が低すぎると、cavitationが起こらず、反応が進行しない。そのスレッシュホルドを超えると、しばらくは、超音波のエネルギーが高いほど、chain scissionの速度が大きくなる。しかし、ある値から、今度は逆にcavitationが阻害されるようになる。

(より定量的な議論は、引用論文を参照のこと)

## 溶媒

---

蒸気圧が最も **ultrasound** を用いた反応に影響を与える。すなわち、蒸気圧の大きい溶媒程、反応が起こりにくくなる。(Polym. Degrad. Stab. 2001, 71, 273.)

**ultrasound** によって、反応が起こるメカニズムは、**cavitation** (資料 p2) によって説明される。つまり、力の源泉は **cavitation** の最後の段階、バブルの崩壊の際に空洞となった核中心部分に周りの溶媒が流入してくる力によるものだが、蒸気圧が高ければ高いほど、この空洞部分を蒸気が占めてしまい、それがクッションとしての役割を果たし、溶媒が流入してくる力を殺してしまう。

粘度、表面張力、ポリマーと溶媒の **interaction** も影響を与える因子となりうるが、蒸気圧ほど **critical** な **factor** ではない。(蒸気圧の時の説明から予想されるように、粘度は高いほど、反応速度は小さくなる。)

## 温度

---

一般的にだが、温度が上がると、**ultrasound** を用いた反応の速度は低下する。

一見驚くべきこの結果も、温度の上昇に伴い蒸気圧も上昇することを考えると理解することが出来る。(上記「溶媒」の項参照)

## ポリマーの種類

---

主鎖中に弱い結合 (BDE が小さい) 結合を持つポリマーは一般的に、**chain scission** の速度が速い。**Polymer** そのものの切れやすさではなく、**ultrasound** によって **induce** される力の伝達度合いという意味でのポリマーによる違いは、発表中に紹介した 2 例の論文以外の報告は知らない。(p14)  
(インタクチック、シンジオタクチックによる反応性の違いも同様)

### C-C bond formation など、結合を作る反応には使えないのか？

**Ultrasound** を用いた反応で、これが最も問題となる点だと思います。

我々としては、結合を切る方向というよりは、むしろつなげる方向に話を持って行きたい。一方で、**polymer** の **chain scission** を起源とする **ultrasound** による反応は、結合を切る反応を得意とする。実際、**bond** を切った上で反応点を作って、新たな **bond** を作るという例はあっても、所謂 **aldol** や **DA** のような **C-C bond** を作っている例は今の所存在しない。この **gap** が解消されない限り、我々有機合成化学者が真に望む **Application** には達成しないのかもしれませんが。(材料化学的な視点からは、今後も発展していく見込みが十分にあると思います。)

## gem-difluorocyclopropane (p12) の例における cis 選択性について。

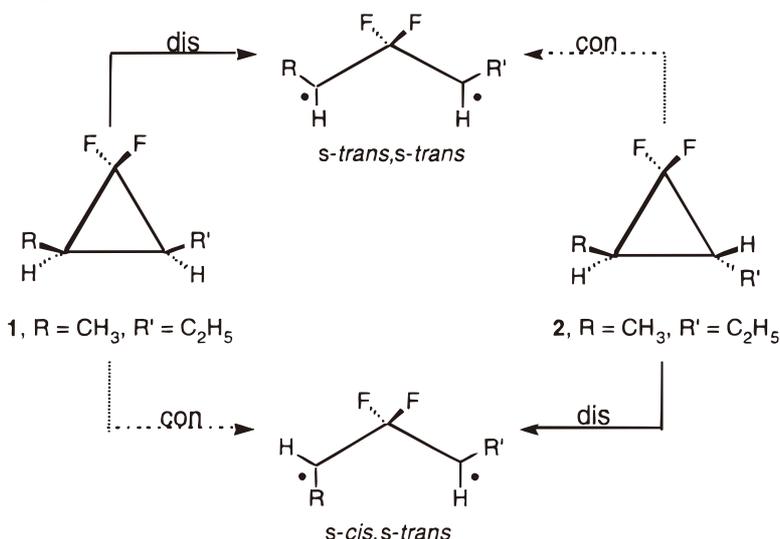
結論から言えば、良くわかりませんでした。ただ、ひっかかるのが、本論文中にしる、論文を引っ張っている総説にしる、(力が加えられてない状態の) ジラジカル状態を、transition state と言いついていました。ただ、エネルギー図を見る限り、本当に transition state なのか僕には良く分かりません。

ただ、熱的(力が加えられてない状態)に ring opening および closing が起こる場合は、disrotatory のほうが conrotatory よりも行きやすいことが、以前の論文に結果のみ示されており、

(*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6187.)

これを given とするなら、s-trans/s-trans のジラジカル状態から、disrotatory 選択的に cis isomer をメジャーで与えることが説明出来ます。

(ただ、根本的に、disrotatory が優先する理由がわからないので結局説明出来たことになりませんが。)



## おまけ (松永先生が述べられていた話へのリンク)

詳細はリンク先に譲ります。松永先生が一体何の話をしていたのか、興味のある方はどうぞ。

超音波で光る分子 (阪大直田研)

<http://www.soc.chem.es.osaka-u.ac.jp/research/new%20ultrasound.html>

こすると光る (北大伊藤研)

[http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/organoelement/?page\\_id=33](http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/organoelement/?page_id=33)