

ソノケミストリー：化学反応性の物理制御概念の 確立とその戦略的応用

(課題番号 11640531)

平成11年度～平成13年度科学研究費補助金（基盤研究 (C)）
研究成果報告書

平成14年3月

研究代表者 安藤 喬 志
(滋賀医科大学医学部教授)

平成11年度～平成13年度科学研究費補助金（基盤研究（C））研究成果報告書

研究課題 ソノケミストリー：化学反応性の物理制御概念の確立とその戦略的応用

課題番号 11640531

研究組織

研究代表者 安藤 喬志（滋賀医科大学医学部教授）

研究分担者 木村 隆英（滋賀医科大学医学部助教授）

宗宮 創（滋賀医科大学医学部助手）

藤田 光恵（滋賀医科大学医学部教務職員）

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成11年度	1100	0	1100
平成12年度	1300	0	1300
平成13年度	1100	0	1100
総計	3500	0	3500

滋賀医科大学附属図書館



2001015478

研究発表

(1) 学会誌等

1. T. Kimura, M. Fujita, T. Ando, Sonochemical and Photochemical Reactions of Bromotrichloromethane in the Presence and Absence of 1-Alkene, *Ultrasonics Sonochemistry*, 6 (1-2) , 93-96 (1999)
2. R. Stavrescu, T. Kimura, M. Fujita, M. Vinatoru, T. Ando, Active Manganese Dioxide Supported on Alumina, *Synthetic Communications*, 29 (10) , 1719-1726 (1999)
3. 宗宮 創, 木村隆英, 藤田光恵, 安藤喬志, 光と超音波の二重照射による有機化学反応制御の可能性について, *滋賀医科大学基礎学研究* 10, 1 - 9 (1999)
4. 宗宮 創, 木村隆英, 藤田光恵, 安藤喬志, 光-超音波同時照射: 反応装置の試作と応用, *滋賀医科大学基礎学研究* 10, 11 - 24 (1999)
5. T. Ando, T. Kimura, J-M. Leveque, M. Fujita, J-L. Luche, Sonochemical Reactions of Lead Tetracarboxylates with 4-Substituted Styrenes, *Chemistry Letters*, 1124-1125 (2000)
6. H. Sohmiya, T. Kimura, M. Fujita, T. Ando, Simultaneous Irradiation of Ultrasound and UV light. Ultrasonic Acceleration of the Photochemical Disappearance of 4,4'-Dihalogenated Benzils in 1,4-Dioxane, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8 (1) , 7-10 (2001)
7. 安藤喬志, 木村隆英, 化学反応を音波で制御する, *日本音響学会誌*, 57 (5) , 351-356 (2001)
8. 福堀順敏, 木村隆英, 佐藤 浩, 安藤喬志, ヒドラへの超音波照射の生物学的影響 *滋賀医科大学基礎学研究*, 11, 11-14 (2001)
9. R. Stavrescu, T. Kimura, M. Fujit, H. Sohmiya, T. Ando, M. Vinatoru, Ultrasonic Degradation of A Dioxin-type Molecule, *Bulletin of Shiga University of Medical Science (General Education)* , 11, 15-21 (2001)
10. T. Ando, T. Kimura, M. Fujita, J-M. Leveque, J-L. Luche, Scavenging of the Radical Species Formed in the Sonochemical Excitation of Styrenes, *Tetrahedron Letters*, 42 (39) , 6865 - 6867 (2001)

11. T. Kimura, M. Fujita, H. Sohmiya, T. Ando, Ultrasonic Acceleration of Iodination of Unactivated Aliphatic Hydrocarbons, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, in press (2002).

12. 木村隆英、安藤喬志、超音波による化学反応の制御－化学反応性の物理制御－、*超音波 TECHNO*, 2002,, 印刷中。

(2) 口頭発表

1. T. Kimura, M. Fujita, T. Ando, The Mechanisms of Sonochemical Excitation and Sonochemical Switching, The XXV-th Roumania National Chemistry Scientific Session, Calimanesti-Caciulata, Roumania (1999年10月6日)

2. 藤田光恵, 木村隆英, 宗宮 創, 安藤喬志, アルケンのソノケミカル活性化, 第8回ソノケミストリー討論会, 京都 (1999年11月12日)

3. 宗宮 創, 木村隆英, 藤田光恵, 安藤喬志, 超音波照射による含水有機溶媒中でのチオール-ジスルフィド酸化反応, 日本化学会第78春季年会, 船橋 (2000年3月28日)

4. 藤田光恵, 木村隆英, 宗宮 創, 安藤喬志, Luche, J.-L., アルケンのソノケミカル活性化, 日本化学会第78春季年会, 船橋 (2000年3月29日)

5. T. Ando, M. Fujita, T. Kimura, H. Sohmiya, Luche, J.-L., Sonochemical Activation of Alkenes in Acetic Acid, 7th Meeting of the European Society of Sonochemistry, Biarritz-Guethary, フランス (2000年5月15日)

6. 安藤喬志, ソノケミストリーからソノプロセスへ-世界の現状と展望, 日本化学工学会, 浜松 (2000年9月13日)

7. 宗宮 創, 木村隆英, 藤田光恵, 安藤喬志, 水-有機溶媒中でのチオール類の超音波化学反応への不均一性の影響, 第9回ソノケミストリー討論会, 町田, (2000年11月28日)

8. 藤田光恵, 木村隆英, 宗宮 創, 安藤喬志, 超音波照射下におけるアルカンのハロゲン化反応, 第9回ソノケミストリー討論会, 町田 (2000年11月29日)

9. T. Ando, M. Fujita, H. Sohmiya, T. Kimura, Sonochemical Acceleration of Organic Reactions: Mechanisms of Excitation and Application, *Pacificchem 2000*, ホノルル, アメリカ合衆国 (2000年12月18日)

10. T. Ando, Reactivity and Selectivity in Sonochemistry: Strategy Toward Green Organic Synthesis, COST D 10, マルセイユ, フランス (2001年9月21日)
11. T. Kimura, Ultrasound as an Adjunct for the Degradation of Chlorinated Organic Compounds, COST D 10, マルセイユ, フランス (2001年9月22日)
12. 木村隆英, 音波による化学反応の制御, 日本音響学会, 大分 (2001年10月2日)
13. 木村隆英, 原田久志, 藤田光恵, 宗宮 創, 安藤喬志, 有機ソノケミストリーにおける溶媒の役割, 第10回ソノケミストリー討論会, 国分寺 (2001年11月28日)
14. 香田 忍, 木村隆英, 近藤 隆, 三留秀人, ソノケミストリーのための超音波強度の標準化, 第10回ソノケミストリー討論会, 国分寺 (2001年11月29日)

(3) 出版物

1. 安藤喬志, 超音波便覧, 丸善, 319-324, 327-331 (1999年)

研究成果

ソノケミストリーの反応性を支配する因子の解明を進め、我々がすでに提唱した「化学反応性の物理制御」概念を一層確かなものとするを目的として研究を行った。具体的には均一液相や含水溶媒系ならびに固-液不均一相反応において、固体の融点、液体の沸点、表面張力、粘性などがどのように反応性と選択性を支配しているかを、ラジカル連鎖機構を含む酸化還元反応や付加反応、置換反応などにおいて明らかにする。さらに、解明された機構に基づき、有機合成反応や生体分子の集合状態制御法として有用な戦略的応用へと展開しようと研究を進めてきた。

研究計画は次の4項目にまとめることができる。(1)フォトケミストリーとソノケミストリーによるラジカル連鎖反応機構の違いを解明する、(2)スチレン類のソノケミカル活性化機構を四酢酸鉛を含む系と含まない両方の系について、それらの蒸気圧に関連づけて解明する、(3)種々の臭素化ならびに沃素化反応に及ぼす超音波照射の影響を調べ、活性化機構を明らかにするとともに、有機合成反応へと展開する、(4)含水混合溶媒中におけるチオール類のソノケミストリーを解明し、疎水性-親水性と反応性の関係を明らかにする。

(1)フォトケミストリーとソノケミストリーによるラジカル連鎖反応機構の違いを解明する

プロモトリクロロメタンと1-アルケンとの反応のソノケミストリーとフォトケミストリーを比較したところ、フォトケミストリーは均一相・分散的に反応が進行するのに対し、ソノケミストリーは不均一相・局所的に反応が起こることが分かった。(図1)さらに、ソノケミストリーの反応性が反応液の表面張力に依存している証拠を得た(図2)。

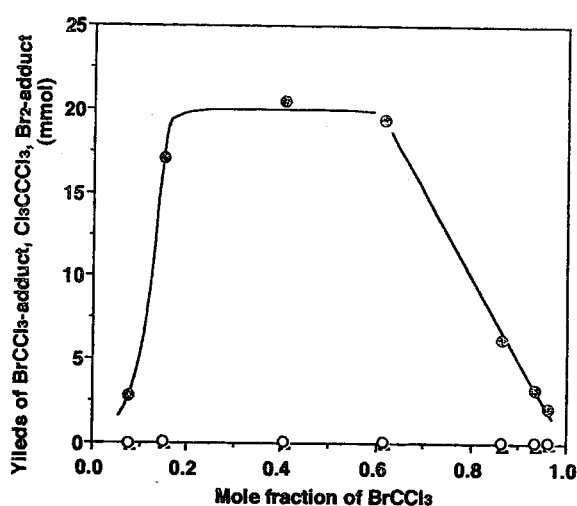


Fig. 1. Yields of BrCCl₃-adduct (●), Cl₃CCCl₃ (Δ), and Br₂-adduct (○) in the photochemical reaction of BrCCl₃ and 1-octene. Mole fraction of BrCCl₃ in a mixture of BrCCl₃ and 1-octene was varied. A reaction mixture (total volume of reaction mixture, 10 ml) was irradiated for 30 min at 10°C under Ar atmosphere.

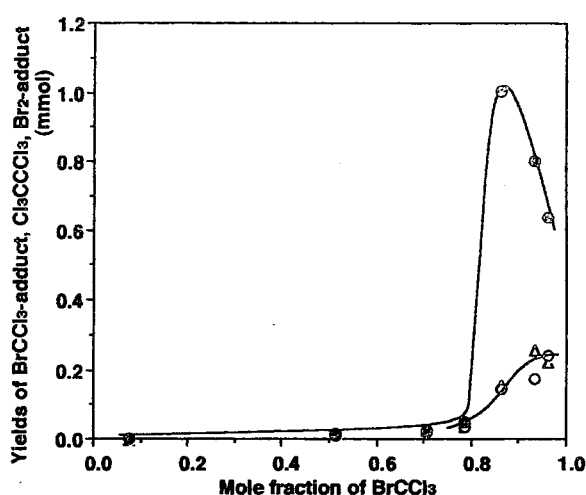


Fig. 2. Yields of BrCCl₃-adduct (●), Cl₃CCCl₃ (Δ), and Br₂-adduct (○) in the sonochemical reaction of BrCCl₃ and 1-octene. Mole fraction of BrCCl₃ in a mixture of BrCCl₃ and 1-octene was varied. A reaction mixture (total volume of reaction mixture, 10 ml) was irradiated for 1 h at 10°C under Ar atmosphere.

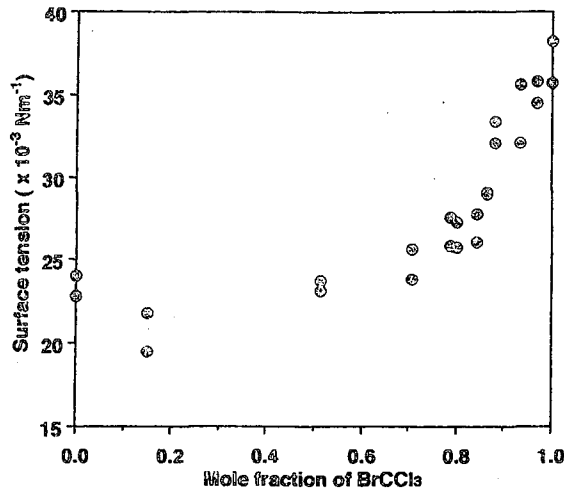


Fig. 4. Surface tension of mixtures of BrCCl₃ and 1-octene at 24°C.

図 2

文献

- (1) T. Kimura, M. Fujita, T. Ando, Sonochemical and Photochemical Reactions of Bromotrichloromethane in the Presence and Absence of 1-alkene, Ultrasonics Sonochemistry, 6 (1-2), 93-96 (1999)

(2) スチレン類のソノケミカル活性化機構を四酢酸鉛を含む系と含まない両方の系について、それらの蒸気圧に関連づけて解明する

酢酸中の四酢酸鉛とスチレン類との反応において、ラジカル機構の反応性とこれらスチレン類の蒸気圧との間に直線自由エネルギー関係があることを、蒸気圧値の推定計算によって確認した (図 3)。

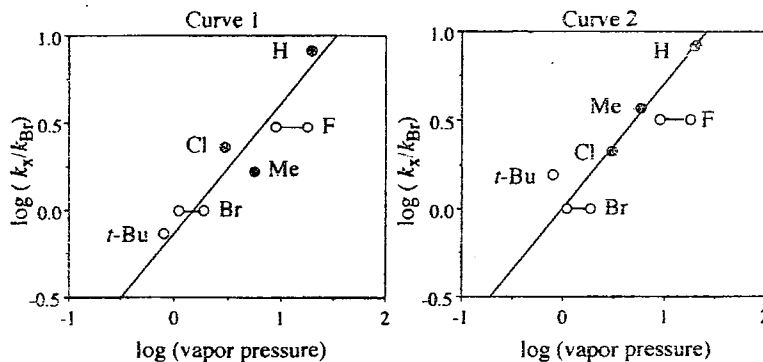


Figure 2. LFER for RP (curve 1) and Σ RP (curve 2) vs vapor pressure.

図 3

この反応において、酢酸溶液中におけるキャビテーション気相中へのスチレン類の気化が活性化の律速となっていることを確認するため、四酢酸鉛のみを除いた反応条件下で超音波照射を行い、ラジカル性活性種の生成量をラジカル捕捉剤の分解量で定量した。その結果、ラジカル捕捉剤の分解量は上述の蒸気圧計算値と直線自由エネルギー関係にあることを見いだした (表 1、図 4)。

Table 1

Pyrocatechol + X- Styrene		AcOK/AsOH Ar, 3h → Decomposition of Pyrocatechol		
Vapor pressure (mmHg, 45°C)	X	Decomposition (%)		Δ
		Ultrasound(U)	Stirring(S)	(U) - (S)
1.8	t-Bu	5.2(± 0.2)	3.9(± 0.6)	1.3
5.3	Me	5.8(± 0.4)	3.4(± 1.1)	2.4
20.2	H	7.4(± 0.2)	3.0(± 0.6)	4.4
11.8	F	5.2(± 0.9)	1.0(± 0.2)	4.2
3.0	Cl	4.0(± 1.0)	2.5(± 0.1)	1.5
0.04	Br	2.2(± 1.0)	1.3(± 0.5)	0.9
-	-	1.6(± 0.1)	1.6(± 0.1)	0.0

表 1

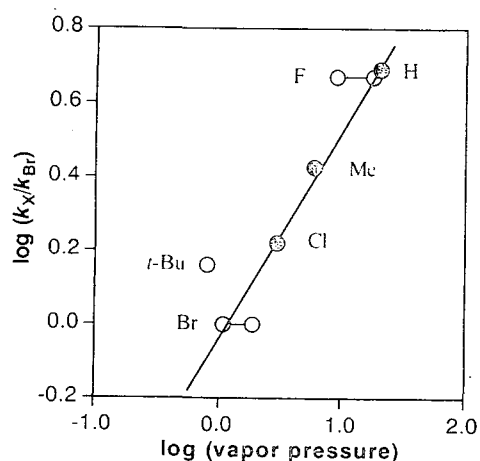


図 4

文献

(2) T. Ando, T. Kimura, J-M. Leveque, M. Fujita, J-L. Luche, Sonochemical Reactions of Lead Tetracarboxylates with 4-Substituted Styrenes, Chemistry Letters, 1124-1125 (2000)

(3) T. Ando, T. Kimura, M. Fujita, J-M. Leveque, J-L. Luche, Scavenging of the Radical Species Formed in the Sonochemical Excitation of Styrenes, Tetrahedron Letters, 42 (39) , 6865 - 6867 (2001)

(3) 種々の臭素化ならびに沃素化反応に及ぼす超音波照射の影響を調べ、活性化機構を明らかにするとともに、有機合成反応へと展開する

ヨードホルムと固体水酸化ナトリウム共存下に炭化水素類を超音波照射すると、炭化水素類のヨウ素化が促進され(表2)、四臭化メタンを用いると、臭素化が進行することを見いだした(表3)。超音波活性化の機構についても検討した。

Table.1 Reactions of Alkanes with HCl₃^{a)}

Alkane	Time(h)	G.C. yield(%) (2- : 3-)	
		Ultrasound	Stirring
Cyclohexane	2	98	35
n-Heptane	2	70 (82 : 18)	
Cycloheptane	3	73 (83 : 17)	5 ^{b)}
	2	72	
n-Octane	3	95	
	2	76 (69 : 31)	27
Cyclooctane	3	81 (68 : 32)	
	2	70	15
n-Dodecane	3	86	
	2	62 (42 : 58)	
n-Tetradecane	3	71 (42 : 58)	
	3	54 (35 : 65)	9

a) Temp. : 56°C

b) lit. 25°C, 96h, 39%; 105°C, 36h, 73%

表 2

Table 2. Reactions of Alkanes with CBr_4 ^{a)}

n-Alkane	Temp (°C)	G.C. yield (%) (2- : 3-)		n-Alkane	Temp (°C)	G.C. yield (%)	
		Ultrasound	Stirring			Ultrasound	Stirring
n-Hexane	40	86	1	Cyclohexane ^{b)}	40	146	66
n-Heptane	50	74 (84 : 16)	0	Cycloheptane	50	2	1
n-Octane	50	104 (69 : 31)	2	Cyclooctane	50	42	2
n-Nonane ^{b)}	50	50 (59 : 41)	10				
n-Dodecane	50	77 (42 : 58)	5				

a) Time : 3h
b): distilled

表 3

文献

(4) T. Kimura, M. Fujita, H. Sohmiya, T. Ando, Ultrasonic Acceleration of Iodination of Unactivated Aliphatic Hydrocarbons, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, in press (2002).

(4) 含水混合溶媒中におけるチオール類のソノケミストリーを解明し、疎水性-親水性と反応性の関係を明らかにする。

アルキルおよびアリールチオール類の超音波照射による酸化的分解反応を水-イソプロパノール混合溶媒中で行ったところ、液-液二相系のソノケミストリーの反応性が基質の蒸気圧と界面活性の両者に依存することを見いだした(図5)。

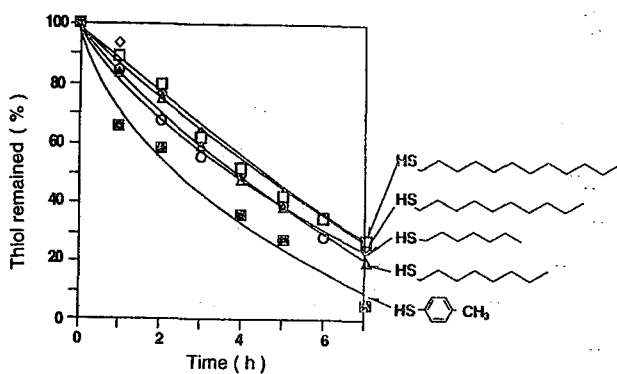


Figure 4. Sonochemical disappearance of thiols in *i*-ProOH / H_2O (8:3)

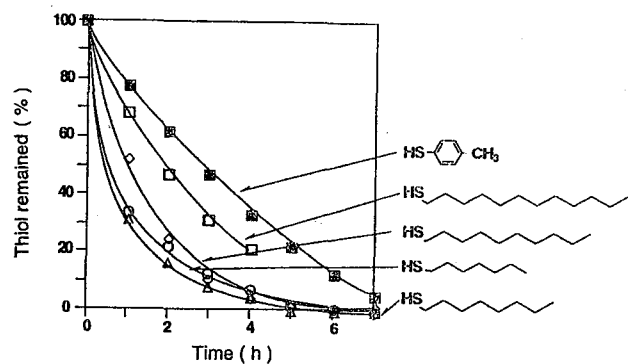


Figure 5. Sonochemical disappearance of thiols in *i*-ProOH / H_2O (3:8)

図 5