

超音波化学反応装置の試作と応用

木村隆英・藤田光恵・宗宮 創・安藤喬志

滋賀医科大学 医学部 化学教室

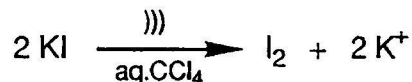
超音波照射下の化学反応の研究は、ここ数年来爆発的に発展し、機構と応用の両面において広く注目を集めている¹。化学反応に対する超音波照射は、超音波洗浄器を用いて行うのがもっとも容易であるが、そのエネルギー効率は低い。超音波細胞破砕機（超音波ホモジナイザー）を用いて反応液に直接超音波照射を行えば、効率は高まり、対象となる反応の種類もずっと広がるはずであるが、密閉性や温度制御、反応試薬の添加など、多種類の反応に使用できるような汎用性ある装置は市販されていない。少なくとも正確な温度制御は、再現性のある超音波反応を得るために重要である。

我々は、超音波化学反応を効率よくまた再現性よく行なうための反応装置を、市販の細胞破砕装置を利用して試作し、(1)超音波特性と反応容器の形状に関する検討を行った。また、(2)反応液リザーバーとの循環用アタッチメントを付属させることにより、大容量超音波反応装置の開発を試みた。さらに、(3)これらの反応装置を用い、熱反応や光反応とは異なる超音波に特異的な有機反応の検討を行なった。

(1)超音波特性と反応容器の形状に関する検討²

超音波洗浄器を用いる場合、超音波強度のみならず、その液量あるいは液の高さが反応効率に影響するということは古くから知られている³。これは、超音波による定常波の発生の有無が関係しているためであると理解されている。超音波細胞破砕機を用いる場合にも同様のことが起こりうるはずであり、反応容器を設計する場合、照射する超音波の波長を考慮した設計が重要となることは予想できる。そこでまず、簡便な容器を用いて、均一相および不均一相反応における液高の影響を検討した。

i) 均一系の標準反応として、下式に示すような四塩化炭素存在下におけるヨウ化カリウムの酸化反応を検討した。この反応は超音波を照射しない攪拌下では進行しない。



反応条件としては、19kHz、30Wの超音波を20°Cで照射した。1時間後反応液中に生成したヨウ素量を、チオ硫酸ナトリウムによって滴定して求めた。

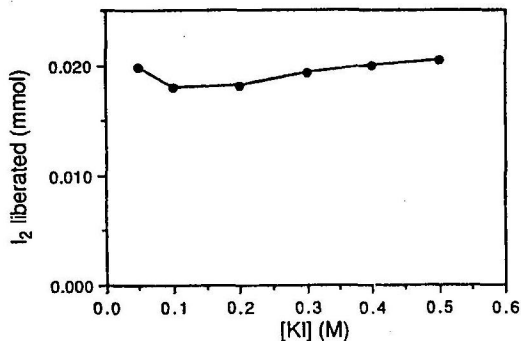


図1 KI濃度依存性 (液高5 cm, 液量100ml)

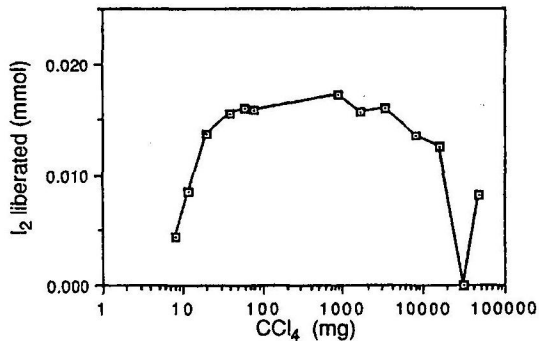


図2 CCl₄量依存性 (総液高5 cm, 総液量100ml)

図1および2は、反応はヨウ化カリウム濃度によらないが、四塩化炭素濃度に依存することを示している。すなわち、四塩化炭素の超音波による分解過程が律速段階となっていることが明らかである。この結果を踏まえ、超音波効率に対する反応液の高さの影響を検討した結果が図3である。反応液の高さによって、生成するヨウ素量に変化した。この現象が、超音波の波長、すなわち定常波に関係していることは明らかである。

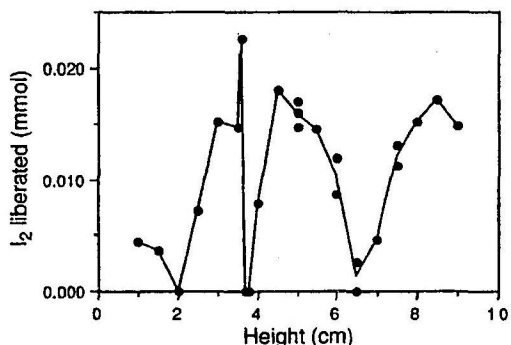


図3 液高依存性 ([KI]=0.1M, [CCl₄]=5mM)

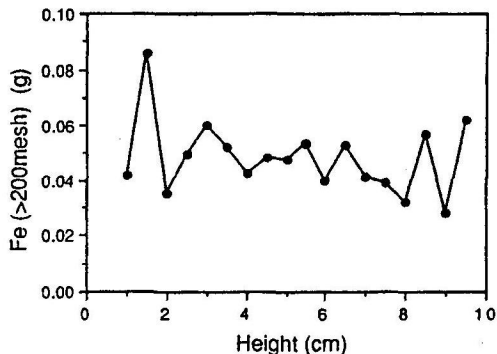


図4 液高依存性 (Fe(<200mesh);1.0g)

ii) 不均一系の標準反応として、鉄粉の微細化における超音波の効果を、液の高さとの関係で検討した結果を図4に示す。同じ強度では変化は小さいが、この場合にも液の高さによって超音波の効果が変化することがわかった。

銅粉を用いると、液の高さと定常波のできる関係を視覚的に見ることができるので、これと上記の結果とを比較すると、定常波が生ずるような液の高さでは、反応効率が落ちることが明らかとなった。したがって、反応容器を設計する場合には、液の高さを調節できるように工夫することが必要であることがわかった。

(2) 超音波細胞破碎機を用いた超音波化学反応装置の試作

まず考慮されるべき点は、i) 温度制御、ii) 容器の密閉性を確保するための取付け位置、およびiii) 反応容器の形状と大きさであった。

i) 温度制御

照射する超音波の強度と時間、さらに液量にもよるが、超音波細胞破碎機を用いた場合、反応液温度は照射開始直後に通常10~15°C上昇する。

この温度上昇を制御するには二通りの方法がある。一つは恒温槽中で行う方法であり、もう一つは反応容器に恒温水循環用ジャケットを取付ける方法である。恒温槽につける方法は簡便であり、容器の製作も容易であるが、いずれの場合にも反応容器のサイズが大きくなると、温度制御が困難になる傾向があった。

ii) 容器の取付け位置

反応容器の気密性を保つためには、細胞破碎機に反応容器を固定しなければならない。その位置は、超音波振動を減衰させない位置であると同時に、容器の固定が超音波発振機に過大な負荷を与えない位置であることが重要であった。発振機への過大な負荷はその故障を呼び起こす原因となった。そのためには、容器固定位置がホーンの振動しない位置である必要がある。ホーンは通常半波長の長さで作られているので、その中間の位置がもっとも振動しない位置である。このことを考慮して反応容器を設計する必要のあることがわかった。

iii) 反応容器の形状と大きさ

形状に関しては、反応制御のための種々の必要性から考慮されるべきであるが、試薬添加用、不活性ガス導入用、および冷却用の側管あるいは中圧程度の加圧下の反応を考慮した構造、さらに(1)で検討した液高、(2)のi)で考慮した温度制御可能なサイズが問題となった。これらの検討過程で製作した反応容器および反応装置を図5に示した。



図5
種々の反応容器および
少量スケール反応装置

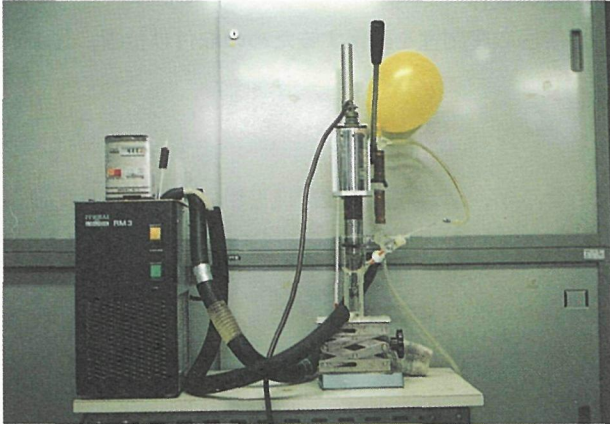


図5 (つづき)

温度制御下に反応のスケールを上げる際には、反応容器を大容量にすることは、反応温度の制御においても超音波の効果の点においても不利である。また、(1)で述べたような少量スケールにおける条件を再検討しなければならないことにもなるため、反応容器は小さいままにし、反応液リザーバーから循環用ポンプを用いて反応液をフローあるいは循環させるという手法で大容量化学反応装置を試作した。図6はフロー方式の反応装置を示しており、これによって反応容量を理論的には無限大に増やすことができた。

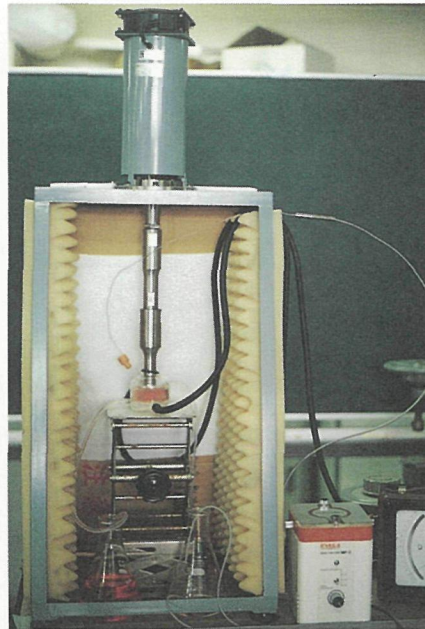
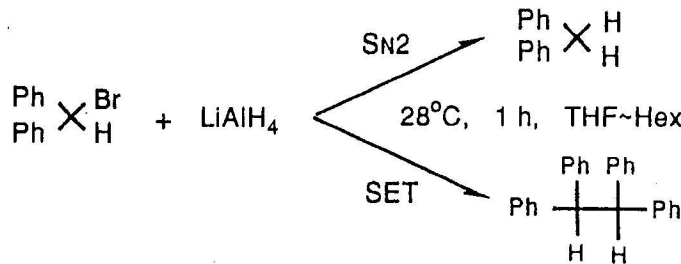


図6 フロー方式の大容量反応装置

(3) 試作した装置を用いた超音波に特異的な化学反応の開発

超音波照射が有機合成化学において重要な手段となり得ることが広く知られるようになってきたが、とくに、固相を含む系に有効であることが知られている。これに対して、超音波照射がある種のラジカル種の発生にも有効であることが少しずつわかってきた。そこで、反応条件を厳しく制御した条件下に、熱反応と超音波反応とを比較する実験として、超音波照射によるラジカル性とイオン性反応経路間のスイッチングを検討した。

i) 有機ハロゲン化合物と水素化リチウムアルミニウムの反応⁴



臭化ベンズヒドрилの水素化リチウムアルミニウムによる還元反応では、ヒドライド移動によるジフェニルメタンと、電子移動によるテトラフェニルエタンが得られる⁵。この反応を超音波照射下に行なったとき、これらの生成物の比、すなわちイオン反応性経路とラジカル反応性経路の割合がどのように変化するかを検討した。

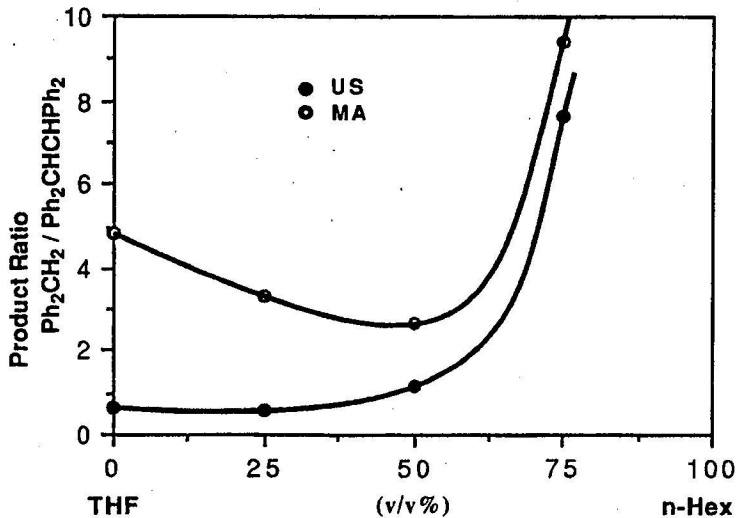
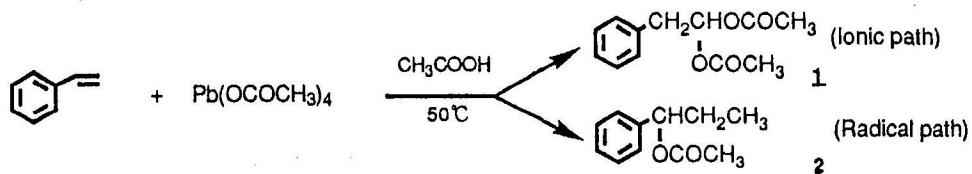


図7 THF~n-Hex 中におけるベンズヒドрилプロミドと水素化リチウムアルミニウムとの反応におけるイオン性およびラジカル性生成物の比

図7は、溶媒を THF からヘキサンに変えていったときの攪拌下 (MA) と超音波照射下 (US) のそれぞれの生成物比を表している。これより、THF溶媒中では超音波照射が電子移動過程を加速するものの、ヘキサンの割合が増し、系が不均一になるに伴い、超音波照射の効果が小さくなることがわかった。これらの結果は、超音波照射がラジカルの発生に寄与するだけでなく、電子移動過程にも何らかの寄与をしている可能性を示している。

ii) オレフィンと四酢酸鉛の反応



スチレンは、酢酸中 50°C で四酢酸鉛と反応すると、1, 2-付加物は生成せず、イオン性反応機構によって、フェニル基の1, 2-転位したフェニルアセトアルデヒドのジアセタール **1** を生じる。ラジカル性反応機構によるとされるメチル基とアセトキシル基の付加した **2** は生成しない⁶。この反応を超音波照射下に行なうと、表1に示すように、**1** の収率は減少し、**2** が生成するようになった。

表1 酢酸中におけるスチレンと四酢酸鉛との反応

	収率 (%)	
	1	2
MA	5	0
US	3	39

スチレン(2.4mmol)、四酢酸鉛(3mmol)、酢酸(5.5ml)、
 50°C 、1時間：US(20kHz, 190W)

上記 i) および ii) の反応で明らかのように、反応がラジカル過程とイオン過程とを含むような場合、超音波照射がラジカル過程を特異的に加速することがわかった。これらが超音波エネルギーのどのような作用によっているのかはこれからの研究課題であるが、まさに超音波化学—ソノケミストリー—が存在することの証拠となる。

参考文献

1. 木村隆英, 安藤喬志, 有機合成協会誌, 46, 1124 (1988).
2. 木村隆英, P. Bauchat, 宗宮 創, 藤田光恵, 安藤喬志, 日本化学会第61春季年会予稿集, 2 A 713 (1991).
3. A. Weissler, H. W. Cooper, and S. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 72, 1769 (1950).
4. 木村隆英, 藤田光恵, 安藤喬志, 日本化学会第59春季年会予稿集, 2 E 444 (1990).
5. E. C. Ashby, R. N. Depriest, A. B. Goel, B. Wenderoth, and T. N. Pham, J. Org. Chem., 49, 3535 (1984).
6. R. O. C. Norman and C. B. Thomas, J. Chem. Soc (B), 1967, 771.