

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

宗宮 創・木村隆英・藤田光恵・安藤喬志

滋賀医科大学 化学教室

はじめに

有機化学反応への超音波照射は、著しい加速効果や選択性を生み出す不均一系熱反応への応用から脚光をあげ、今や単なる実験上のテクニックから「ソノケミストリー」として化学の一つの分野に成長した。超音波の応用として最近注目を浴びているのは、他の物理的励起手段との組み合わせである。まず、電気化学反応との組み合わせが報告されたが、ここでの超音波の効果は、報告されているかぎり物質移動速度の増大や電極表面のクリーニングなど、従来不均一熱反応系で知られていた機構の域を出るものではなかった¹⁾。

より大きな関心を集めているのが光化学反応への応用である。現在のところ理論的に超音波照射の効果が予測できていないため、実験的研究の展開が大いに期待されている。光化学反応は、温度の影響を受けにくいものが多く、また均一反応系を選びやすいことなどから、不均一系での効果を除いた超音波機構解明の観点から興味ある素材であり、新たな機構を見いだせる可能性もある。そのため、世界中の数多くの研究室が同時照射効果を示す有機反応系の探索に力を尽くしていた模様である。しかしながら、1967年から現在に至るまでの報告では、その効果が確認された有機光化学反応の例は極めて少なく、特に注目される均一系については数例にとどまる状態である。更に、それらについても、超音波照射がどのような機構で光反応経路に影響を与えているかを解明できているとは言い難い。

本稿では、現在までの報告例を検討し、その可能性を探る。

1. 均一系の有機光化学反応への超音波照射効果

均一系における光-超音波同時照射の報告例は次にあげるように極めて少ない。またそのメカニズムも全く手付かずの状態に近い。その中でS.Tomaらのグループが精力的に研究を進めている。

1. 1. ケトンとアルケンのラジカル付加反応

S.Tomaらのグループは、1985年頃より光-超音波同時照射の装置を開発していた²⁾が、1997年になって、光反応への超音波照射効果に関する報文を出した。その第一報がケトン（アセトンとシクロヘキサノン）とアルケン（エチルビニルエーテルとシクロヘキセン）の光ラジカル付加反応であった³⁾。

彼らは二種類の装置を用いている。一つはカップホーン型といえるもので、直径45 mm、容量125 mlの容器に直接反応溶液をいれ、更に高圧水銀灯を直接浸している (Fig.1、左)。もう一つは、反射鏡を使って反応容器の上部から光を照射し、その容器はクリーニングパスにつけるタイプのもので、光の強

度をフオンカウンターで測定できるよう工夫されている (Fig.1、右)。

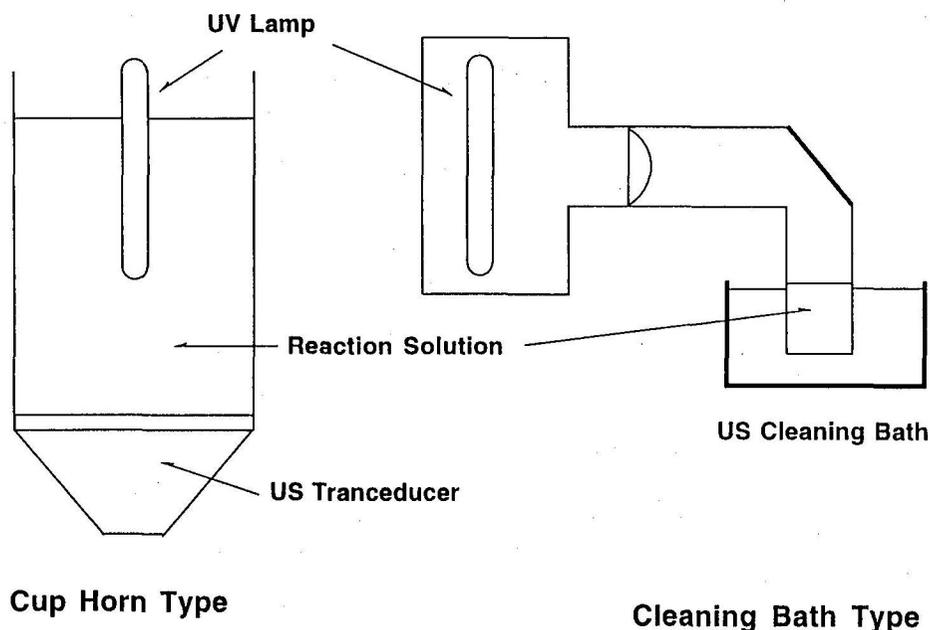


Fig. 1.

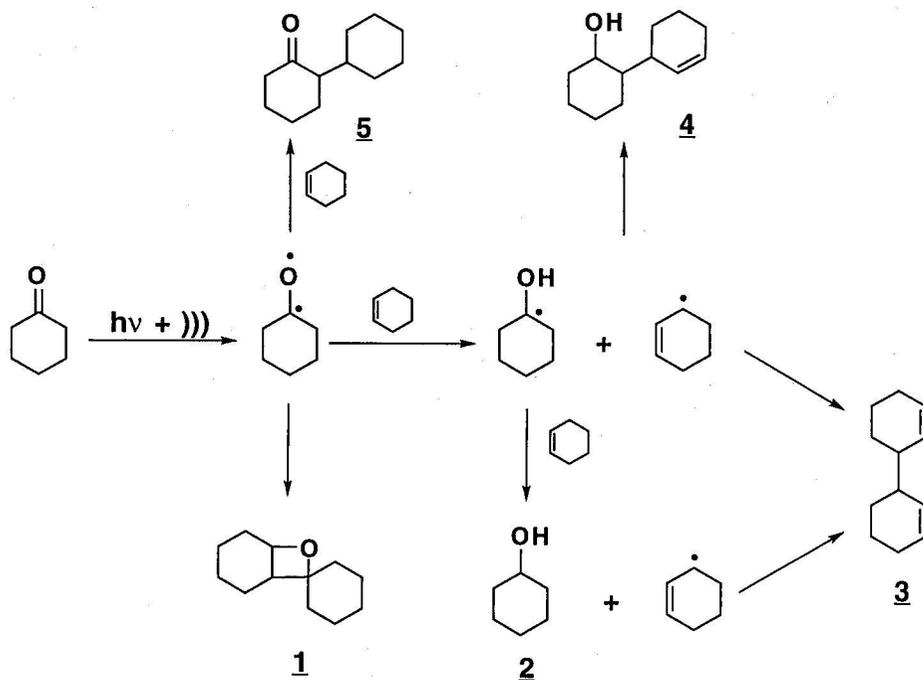
彼らの実験の特徴は、反応基質をかなり高濃度（一方を溶媒として）で用いていることで、アルケン溶液中でケトンの濃度は2.5~5.0 Mである。また反応時間も数十時間に及んでいる。

まずシクロヘキセン中のシクロヘキサノン励起の光ラジカル付加反応であるが、反応機構と生成物は、Scheme 1のように知られている。カップホーン型の装置を用い、超音波を光と同時に照射すると、1、2、3、4いずれの生成物についても、生成速度が4倍程度加速されている。注目すべきは、どの生成物の速度も同程度加速されていることである。著者は、ランプの周辺に集中して生成した高濃度の励起種（シクロヘキサノンのピラジカル）が、超音波により反応容器全体に分散して反応速度が上がったと解釈しているが、妥当な推測であろう。

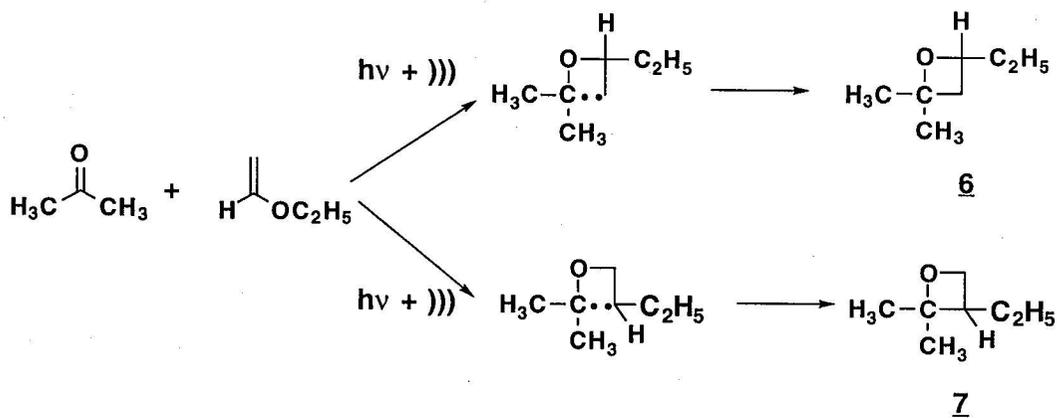
アセトンとエチルビニルエーテルのPaterno-Büchi反応 (Scheme 2) も同様に検討されているが、幾何異性体であるオキセタン 7/6 の比率が40時間照射時点で光のみでは3:1程度の比率であるのに対し、同時照射では6.5:1に達する。この結果については、濃度効果では説明しづらいため、著者らは二つの可能性を考えている。一つはピラジカル中間体のうち、より不安定な方、つまり6への中間体の方が超音波照射により破壊されるためである。もう一つはアセトンの三重項 $n-\pi^*$ が超音波照射により消光される可能性である。超音波照射（によるキャビテーション）の時間スケールを考えると、一重項に影響を与えることはできないと推測されるので、幾何異性体のうち、三重項経由の生成物が減少する。しかし、キャビテーションによる三重項状態の分子の消光の可能性が物理的に正しいかど

うかは不明である。

結局、そのメカニズムについては定かではないが、超音波による励起と光による励起の時間スケールについて言及するなど、今後の研究の指針となる重要な研究と言える。



Scheme 1.

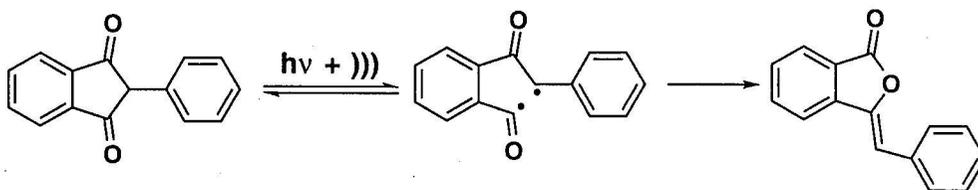


Scheme 2.

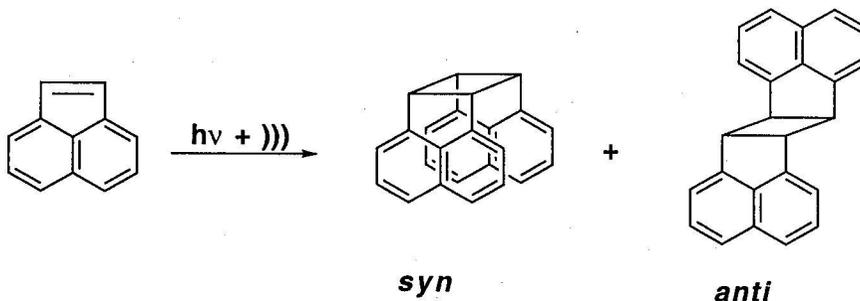
1. 2. アセナフチレンの光二量化反応

S.Tomaらは第二報として、2-フェニルインダン-1,3-ジオンの光異性化(Scheme 3、Fig.1左のカップホーン型装置で実施)とアセナフチレンの光二量化反応(Scheme 2、Fig.1右のクリーニングバス型の装置で実施)について報告しているが⁴⁾、超音波照射の効果が確認されたのは後者であった。

アセナフチレンの光二量化ではScheme 4のようにsynとantiの異性体が生成するが、光のみ照射15時間ではsyn:anti=26程度であるのに対し、超音波同時照射ではsyn:anti=43ほどに上昇した。syn体は一重項励起経路によってのみ生成するのに対し、anti体はそれに加えて三重項励起状態と基底状態の分子間の衝突によっても生成する。そのため、超音波照射によって三重項状態が消光された分だけ、syn体の比率が上がったと説明している。しかし、全体の反応速度が影響を受けているかどうかは、明らかにされていない。



Scheme 3.



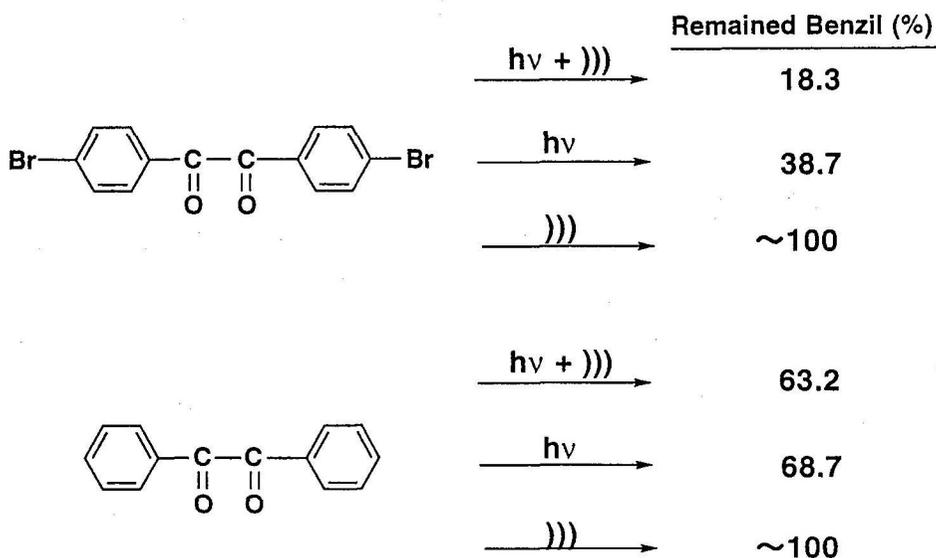
Scheme 4.

彼らは基本的に、光反応では均一系に見えていてもランプの近くとその反射側のセルの内壁とでは濃度勾配が大きく、不均一系の効果が見られると考えており、超音波の照射がその攪拌に働いていると考えている。しかし、一つの疑問は彼らがかかなりの高濃度での測定以外報告していないことであり、もっと低濃度での測定と比べることで、攪拌の効果があればよりはっきりするものと考えられる。

1. 3. 4,4'-ジハロゲン化ベンジルの消失速度の加速

宗宮らは、超音波内部照射、光外部照射型の装置を用い、4,4'-ジハロゲン化ベンジルの消失速度

が、ジオキサン中で超音波の同時照射により加速されることを報告している。⁵⁾この効果はハロゲン置換体以外ではほとんど観測されなかった。また、加速効果はハロゲン元素が重く(原子番号が大きくなるに従い大きくなる。本反応の濃度はかなり希薄であること、超音波ホーンの大きさに比べてセル容量が小さく、また濃度を変えて行っても加速効果はほとんど変わらなかったこと、またハロゲン置換体以外では加速が見られないことなどから、S.Tomaらのいう超音波の攪拌効果による加速ではない。置換基の種類に依存して超音波と光の同時照射効果が観測された例は他にないもので、今後のメカニズム解明が待たれる。



Scheme 5

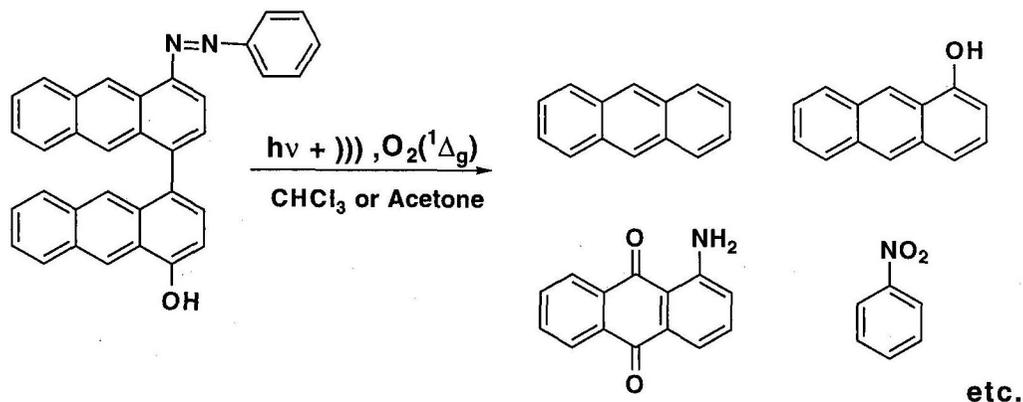
1. 4. フミン酸とトリハロメタン前駆体のオゾン分解⁶⁾

R.A.SierkaとG.L.Amyは土木工学あるいは機械工学分野の科学者であるが、恐らくは排水浄化の観点から、トリハロメタンの除去を目的としてオゾンを用いる過程で、UVと超音波の同時照射に着眼したらしい。彼らの照射装置は容量4Lの容器に底部から40KHz、300Wの超音波を照射し、溶液中に253nmのUVランプをつけて、内部から照射する比較的大きな装置である。オゾンはオゾン発生器により底部から導入する。基質の濃度は数から数十mg/Lであるので、恐らく均一溶液でないと思われるが明言はない。

彼らは254nmのUV吸収とNVTOC (Nonvolatile Total Organic Carbon) とTHMFP (Trihalomethane Formation Potential) という分析を行い、フミン酸の酸化分解において、 $O_3 + US + UV$ では20分の処理でTHMFPが7%まで減少すると報告している。 O_3 のみでは25%、 $O_3 + US$ では29

%, O₃+UVでは14%である。

フミン酸自体が混合物であるので、生成物分析などからメカニズムを推定することも困難であろう。筆者らは物質移動の改善など超音波の効果としてよく知られた効果によるものと推定している。オゾンを用いていることから、気相との二層系の反応という見方もできるかもしれないが、作用するのは溶存オゾンであるとの考え方で均一系に分類した。



Scheme 6.

1. 5. 4- [1'-(4'-フェニルアゾ) アンスリル] -1-アンスロールの光酸化

伊藤らはフェニルアゾ化合物の光酸化反応を研究する過程で、4- [1'-(4'-フェニルアゾ) アンスリル] -1-アンスロールのScheme 6の光酸化反応において超音波-光同時照射を行い、生成物に差があることをTLC上で確認している。

この反応は多数の生成物を与えるが、超音波照射によりクロロホルム中で20スポットが30スポットに、アセトン中では18スポットが16スポットになることを確認したとしている。また、反応速度も加速されている。この報告は口頭によるもので、残念ながらそれ以後続報あるいは論文としては確認できなかった。

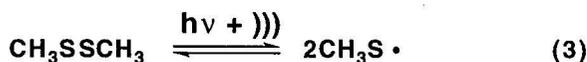
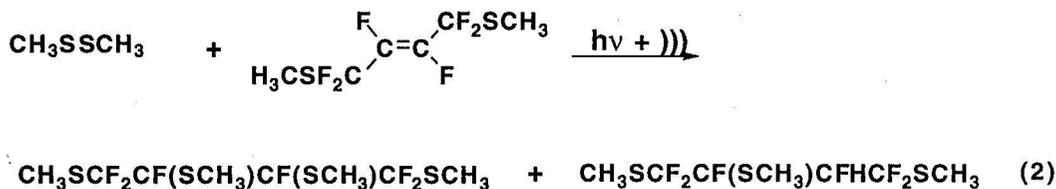
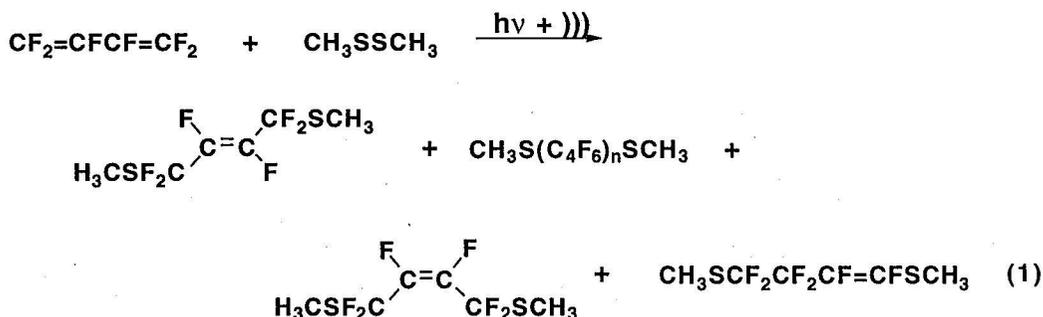
2. 不均一系の有機光化学反応への超音波照射効果

不均一系の有機光反応への超音波同時照射の応用は均一系に比べれば多いが、これは主にTiO₂の光触媒化学反応分野が盛んであることによる。純粋に有機化学に応用された例はやはり少ない。

2. 1. 1,2,3,4-テトラキス (メチルチオ) ヘキサフルオロブタンの合成⁷⁾

メチルジスルフィドとヘキサフルオロブタジエンの混合物は、密封容器中で二層系になるが、これに超音波と光を同時に照射すると段階的にメチルチオ付加が起り、最終的には1,2,3,4-テトラキス (メチルチオ)ヘキサフルオロブタンに至る (Scheme 7)。反応装置としてはカップホーン型の20KHz

の超音波照射装置を用い、密封反応容器をつけた後、外部からUVを石英レンズで収束させて照射している。本反応では明らかに二層系への超音波照射による界面活性的な効果が、反応促進のメカニズムであると考えられる。光照射によりジスルフィド結合が開裂し(式(3))、生じたラジカルが超音波照射による界面活性化によりヘキサフルオロブタン相へと分散できるものと思われる。また、一部のメチルジスルフィドは超音波の作用のみで分解し、メタンチオールとチオホルムアルデヒドを生成するが(式(4))、メタンチオールは再び光照射によりメチルチオラジカルを発生するとしている。チオホルム



Scheme 7.

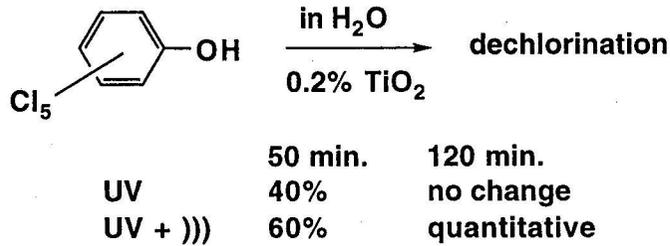
アルデヒドはポリマーを生成するという副反応(式(5))から確認されるとしている。彼らのこの報告例は、液-液二層系での光-超音波同時照射効果として現在唯一のものようである。

2. 2. TiO₂の光触媒化学反応への超音波照射効果

TiO₂のフォトカレントを利用した光触媒反応は電気化学反応の一種であり、基本的には既に盛んに報告されている超音波の電気化学反応への応用の効果の理解と同じものである。したがって、多くが重複するものと思われる。現在は汚水の浄化手段として、ハロゲン化有機物やリン酸化合物の分解手段⁹⁾としての報文が見受けられるが、光と超音波を同時に使用する例は少ない。

基本的にこの系ではTiO₂は微粒子粉末として用いられており、超音波照射の役割は微粒子化による

SRI int. U. S. A.



Scheme 8.

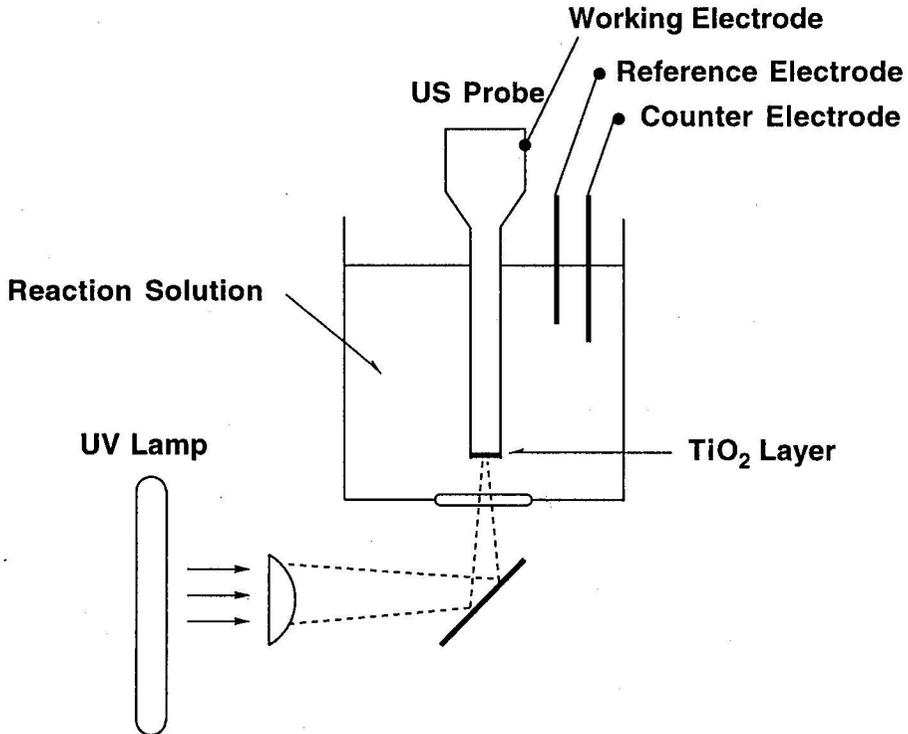


Fig. 2.

表面積の拡大、粒子表面のクリーニング、物質移動速度の増大といった従来からの不均一系での効果として理解されてきたものである。Scheme 8ではペンタクロロフェノールの分解が超音波照射により加速されているが、これもその典型例である⁹⁾。

その中で、R. G. Comptonらは、実際にフォトカレントが超音波照射によりどのような影響を受けるのかを検討している。¹⁰⁾ 彼らの用いた装置は電極反応への超音波効果のメカニズムを検討するうえで大変興味深い。

彼らはプローブ型の発振子を用い、その先端のTi製のチップの先端をバーナーで加熱することでTiO₂の被膜を生成させ、同時にプローブ自体を作用電極として用いて、電位の測定に応用している。光は反応容器底部から、石英ガラス製の窓を通してレンズで収束させたものをTiO₂の被膜の上に照射している。2,4-ジクロロフェノールの酸化反応で超音波を同時照射すると酸化電位が約200 mV低下し、酸化電流は約10 μ A増加することが報告されている。

おわりに

以上の様に、超音波-光同時照射系の化学はまだ始まったばかりである。特に新しい超音波に関する理解が期待される均一系の化学は、恐らく多くの研究グループが興味を持っていると思われるが、全くの未知の領域であるため踏み込めない場合が多いと思われる。このような中で、S. Tomaらのグループが「超音波照射が三重項の失活に働く」という仮説を提出したことは意味深い。また不均一系においては、従来の超音波に関する理解を越えはしないものの、実用的には意味のある応用法が報告されることは、「ソノケミストリー」全体の隆盛にとっては有意義なことである。

参考文献

1. S. R. Rich, *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, 1955, **42**, 137.; E. Namgoong and J. S. Chun, *Thin Solid Films*, 1984, **120**, 153.; A. Chila, J. P. Lorimer, T. J. Mason, G. Smith, and D. J. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 603.
2. A. Gaplovsky, J. Donovalova, S. Toma and P. Hrnčiar, *Chem. Listy*, 1986, **80**, 989.
3. A. Gaplovsky, J. Donovalova, S. Toma, R. Kubinec, *Ultrasonics Sonochem.*, 1997, **4**, 109.
4. A. Gaplovsky, J. Donovalova, S. Toma, R. Kubinec, *Photochem. Photobiol.*, 1998, **115**, 13.
5. 宗宮 創、木村隆英、藤田光恵、安藤喬志、第5回ソノケミストリー討論会講演要旨集、1996.
6. R. A. Sierka and G. L. Amy, *Ozone Sci. & Eng.*, 1985, **7**, 47.
7. M. S. Toy and R. S. Stringham, *J. Fluor. Chem.*, 1984, **25**, 213.; M. S. Toy and R. S. Stringham, *J. Fluor. Chem.*, 1984, **25**, 487.; M. S. Toy and R. S. Stringham, *Organic Phototransformations in Nonhomogeneous Media*, M. A. Fox(Ed.), Ch. 18, pp.287-295, ACS, Washington, 1985.
8. K. E. O'shea, I. Garcia and M. Aguilar, *Res. Chem. Intermed.*, 1997, **23**(4), 325.
9. SRI International, 333 Ravenswood Ave., Menlo Park, CA, U.S.A.
10. R. G. Compton, R. P. Akkermans, B. A. Coles and F. Marken, *Ultrasonics. Sonochem.*, 1997, **4**, 223.