

光一超音波同時照射：反応装置の試作と応用

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

現在の超音波化学（ソノケミストリー）における未知の領域の一つは、他のエネルギー励起手段との組み合わせによる二重励起の可能性である。放射線など通常有機化学では用いない特殊な励起方法を除くと、考えられるのは光と電気である。電気化学との組み合わせは既に行われ、反応収率の増大、生成物の選択性の改善が報告されている。¹⁾しかし、これは電極表面の洗浄や、物質移動速度の増大などによる効果であり、従来報告されてきた不均一系における超音波照射の効果として十分理解される。電極反応は不均一系、つまり基本的に固一液反応であり、従来の超音波に関する理解を越えた新しい知見は得られない。一方の光化学反応には、光触媒反応を除くと基本的に均一反応系が多い。系の不均一性を取り除くことで、未知の超音波効果を発見する可能性が期待できる。しかしながら、理論的に光有機化学反応における超音波効果を予測する方法は、現在のところ提案されていない。さらに、実験的検証の方法論さえ確立されていない。

我々は、このような現状を考慮し、光一超音波同時照射反応の可能性を探るための実験装置を製作し、多数の典型的な均一系光化学反応へのスクリーニングを行った。この試みについて報告する。

1. 光一超音波同時照射装置の製作

1. 1. 光一超音波同時照射用セルの製作

1. 1. 1. 製作についての基本的な方針

装置の製作において、超音波照射振動子や光反应用ランプの形状は市販品によりほぼ決まっており、製作する必要があるのは同時照射が可能な反应用セルである。セルの製作の際の問題点は以下の4点である。

1. 超音波振動子と光反应用ランプの配置：それぞれの反応液の外に置くか内に置くのかという問題。
2. セルの容量：試験的な意味と超音波の有効照射範囲を考慮すると、数十ml程度が適当と思われる。
3. 反応液の冷却：光有機反応は常温で行われるものが多いので、効率的な冷却が必要。
4. セルの材質：光反応に用いる際は、超音波照射に対する強度とともに透過光波長が問題になる。

これらの問題点は相互に関係しているが、まず決めるべき超音波振動子と光反应用ランプの配置である。現実的に使用できる光反应用ランプの種類としては、反応溶液中に浸せるタイプのもの、外部から照射するタイプの2種類あり、超音波振動子としては、細胞破碎用プローブ、カップホーン、

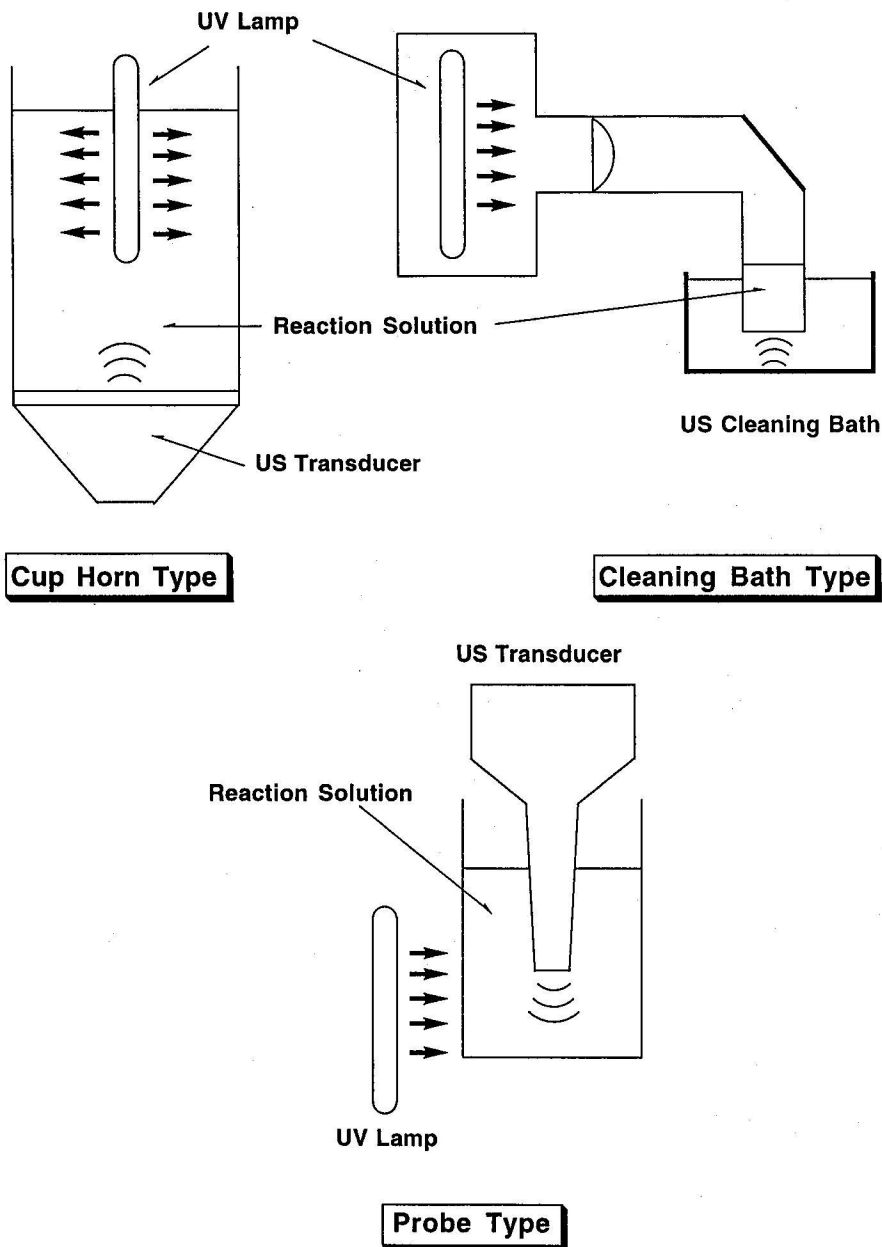


Fig. 1. Apparatus for Simultaneous Irradiation of UV Light and Ultrasound

超音波洗浄槽、などがあるので、これらの組み合わせになる。この際、光にせよ超音波にせよ、セルの外に置かれたほうが、当然照射の効率は低下する。

従来の報告では、Fig.1に示したような型のうち、カップホーン型とクリーニングバス型の2種類が多く用いられている²⁾。しかし我々は、超音波照射がキャビテーションというプロセスを経るという点で、直接分子を励起する光照射よりも非効率的なエネルギー投入法であると考え、超音波振動子を内

に光反应用ランプを外に配置することが、超音波照射の効果を最大限利用できる方法であると考えた。つまり、超音波照射の化学反応への効果はキャビテーションによる断続的なものであるのに対して、光はほぼ連続的と言ってよく、エネルギー密度も高い。そのため光照射よりも超音波照射のほうをより効率的に投入しなければ、光反応に影響を与えることはできないと考えられる。カップホーン型のように内部から光照射を行うと、光反応ばかりが高濃度・高効率で進行し、超音波はエネルギー密度や時間スケールの差から影響を与えられない可能性がある。我々はこれらを考慮した結果、超音波振動子としてもっとも強力な細胞破碎用のホーンを用い、セル外部から光を照射する方法を選択した。

1. 1. 2. 反応溶液の冷却とガラス容器による光吸収の問題

セルの材質は、光を用いることと加工の容易さ、コスト面からパイレックスガラス製とし、セルの容量は約10mlとした。この容量では冷却用コイルを浸すことは不可能なため、Fig.2のセルを試作し、反応溶液を循環させて直接冷却する方法を試みた。このセルであればガラスの厚みを最小限に抑えられ、より波長の短い光を利用できるが、超音波照射による温度上昇を抑えきれなかった。そのため、セルの外部から循環水により冷却することにした。

また、Fig.3のように側面の光照射面だけ循環水を流さないセルや、Fig.4のように下部から光照射し、セル自体も底部の循環水を流さない構造にし、底部のパイレックスガラスを一枚にしたセルも試作した。二つともベンジルの光分解反応では、確かに光の透過率が良くなることが確認されたが、更に吸収波長の短い、シクロヘキサノンの消失系では有意の差は見られなかった。つまり、短波長側に透過波長を広げられなかったため、使用しなかった。結局、水による吸収よりもパイレックスガラスによる吸収の方が問題である。

セルの材質は全体が石英であれば理想的であるが、コスト上も加工上も困難である。光が通過する部分だけ石英ガラスをはめ込むことも考慮したが、強力な超音波照射下で接合部の強度に不安があるため、こちらも断念した。2mm厚のパイレックスガラスが300nmの光を30%しか通さないのは、反応系

Fig. 2. Preliminary Systems Designed for Photochemical Reactions with Ultrasonic Irradiation

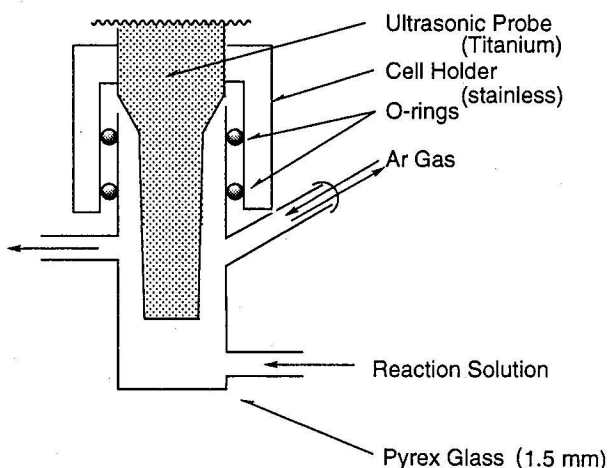


Fig.3. An Improved Cell for Photochemical Reactions under Ultrasonic Irradiation

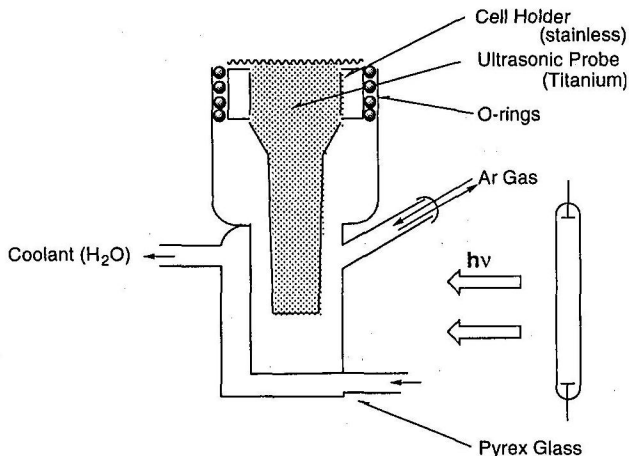
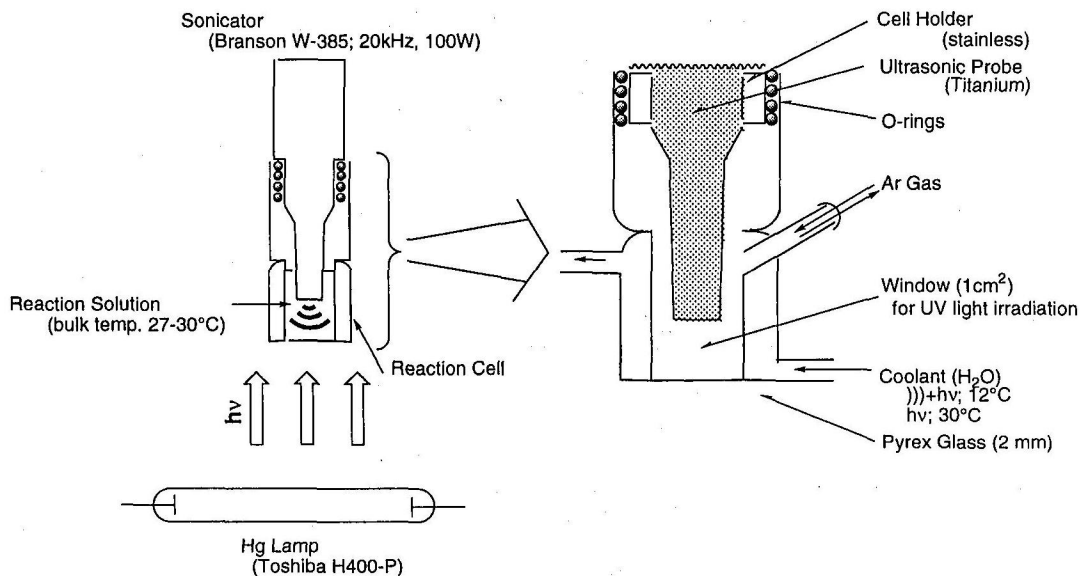


Fig. 4. An Improved System Designed for Photochemical Reactions under Ultrasonic Irradiation



の選択において大きな障害であるが、やむをえない。

1. 1. 3. カップホーン型の試用と最終的に用いたセル

もっとも簡単な同時照射装置として、Fig.5の様にカップホーン型の超音波振動子を用い、サンプルチューブで4,4-ジメチル-2-シクロヘキサノン (20 μ l/11ml *i*-プロパノール) の消失反応をプローブとして同時照射を試みた。Fig.5中のように、サンプルチューブ (マイティバイアル、硼硅酸ガラス製)

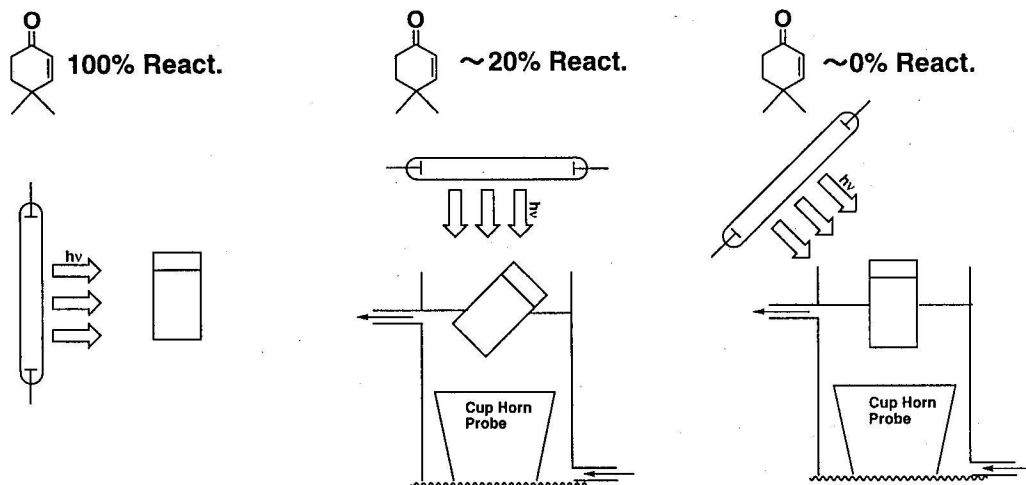


Fig. 5. Some Arrangements of Apparatus for Photochemical Reactions under Ultrasonic Irradiation

を斜めにして光を上から照射すれば、3時間で20%程度消失するので、光反応の効率はまずまずであったが、サンプルチューブの個体差などにより再現性に問題があることや、細胞破碎用のホーンのほうが、やはり直接効率的に照射可能であることを考慮し、使用しなかった。

最終的に用いたのがFig.6のセルである。冷却効果も十分であり、5°Cの冷却水を循環させれば、温度上昇は30°C以下に抑えられる。光のみを照射するときには、30°Cの水を循環させる。また、超音波が最も効率良く当たるホーンの先端部分にのみ光が照射されるようにするため、全体をアルミホイルで覆った上に1cm²の窓を開け、そこから照射することとした。先端部分以外で光反応が起きると、同時照射効果があっても、相対的に観測できない可能性を考慮した結果である。

1. 2. 超音波振動による空気漏れの問題について

Fig.6のセルにおいて、超音波振動子であるプローブとガラスセルの間の機密性は4本のOリングによるシールにより保たれているが、2本程度では空気の漏れがあることが次の実験で判明した。

Fig.7に示したように、ベンゾフェノンのTHF(テトラヒドロフラン)溶液を光-超音波同時照射すると、光照射のみでは得られなかった回収物が得られた。当初、同時照射効果に基づく新規生成物ではないかと思われたが、分析の結果、これは2-ヒドロペルオキシTHFであることが判明した³⁾。THF中にはラジカルインヒビターとして2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールが数十ppm含まれているが、これも消費されていた。

この過酸化物の生成経路は一重項酸素の作用以外考えられず、吸収波長から考えて、ベンゾフェノンがまず励起され、それが系内の三重項酸素を増感励起したものと考えられる。生成物の量と反応前にアルゴン置換を行っていることから考えて、酸素が外部から漏れていることは確実であった。実際、アルゴンを反応中も通常の有機反応に使用する量をかなり越えた量流すと、過酸化物の生成量は激減した。

したがって、空気を嫌う反応の際には、Oリングの数を増やす、あるいは振動の少ない、先端から

離れた位置でシールするなどの対策が必要である。これは恐らくプローブの振動により、Oリングが微視的に変形しているためと思われる。

我々の装置ではOリングの数を当初の倍の4本にした結果、上記反応の過酸化物の生成は抑えられ、この改良が有効であることが証明された。

Fig. 6. An Improved System Designed for Photochemical Reactions under Ultrasonic Irradiation

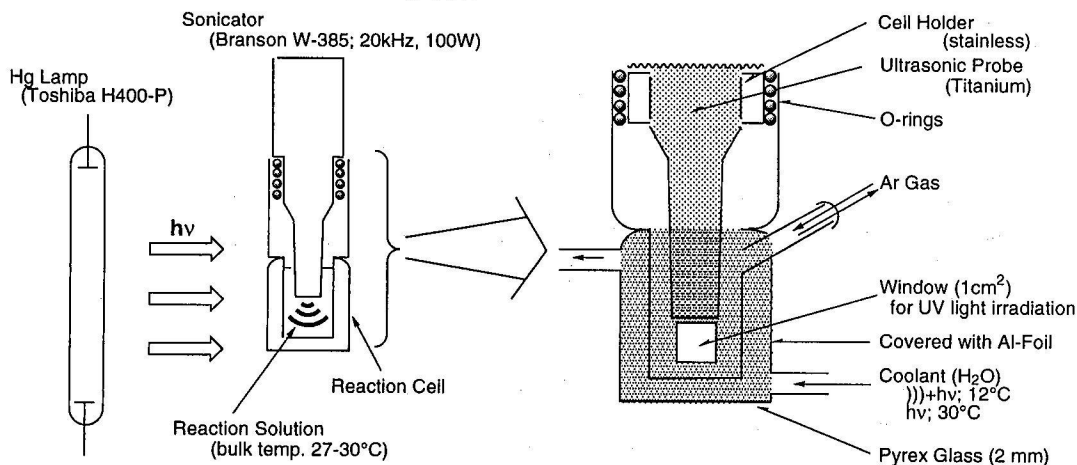
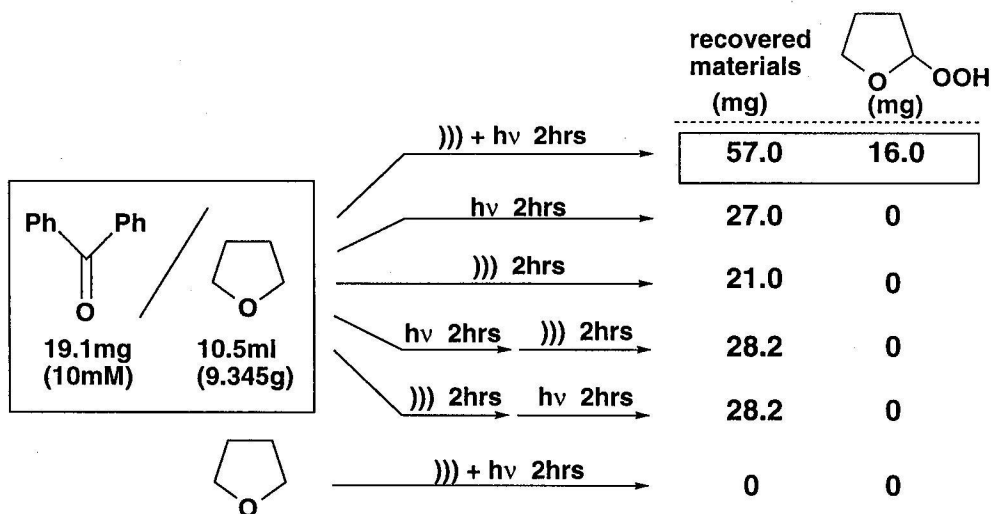


Fig. 7. Unexpected Formation of Hydroperoxide of THF



1. 3. 超音波照射による有機溶媒の分解の問題について

超音波照射下で、かなりの種類の有機溶媒は多かれ少なかれ分解するが、本実験のように特に強力な超音波を照射する際には、その量が無視できない場合がある。特に分解物による光吸収の妨害には十分注意する必要がある。各種有機溶媒の超音波照射に対する安定性の比較をTable1に示した。

特に不安定なのがベンゼン、トルエンなどの芳香族系溶媒であり、数分の超音波照射により黒色の不溶物の生成とともに褐色に変色した。したがって、これらの溶媒は光化学反応によく用いられるものであるが、本実験での使用は不可能である。またハロゲン化溶媒も微量のハロゲンを発生させるためか黄色に着色し、刺激臭を感じる程度の分解が起きた。結局、本研究に使用可能なのは酢酸エチルなどのエステル系、ヘキサン、アルコール、エーテル系溶媒であることがわかった。このうち、エステル系溶媒は吸収波長の関係から不適當であり、残るはエーテル、アルコール、ヘキサン系溶媒となった。

このうち、溶解度や超音波照射による温度上昇、水素引き抜き反応の難易を考慮し、エーテル系溶媒、特にジオキサンを中心に用い、その他にプロパノールやシクロヘキサンなどを適宜用いることにした。

Table 1. The Stability of Solvents under Direct Ultrasonic Irradiation

Unstable	Benzene Toluene	Insoluble black material with a few minutes' irradiation
	Dichloromethane Chloroform	Pale yellow and smell of chlorine
Stable	Acetonitrile	Pale yellow and stimulous smell

	Ethyl acetate Acetic acid	No change
	Hexane cyclo-Hexane	No change
	Diethyl ether 1,4-Dioxane	No change
	Methanol Ethanol iso-Propanol	No change

2. 各種の光反応への超音波同時照射効果のスクリーニング

当初はどのような光反応系に超音波同時照射があるか、全く未知であったので、有機光化学反応として典型的なもの(いわゆる教科書反応)について⁴⁾、原料の減少速度を目安としてスクリーニングを行うことにした。

スクリーニングに際して対象となる反応の選択には、セルの構造からくる吸収波長の制限が大きく影響する。2 mm厚のパイレックスガラスは300nmの光を30%しか通さないという事実を考慮すると、本実験のセルはパイレックスガラス2枚と水を介して光照射するので、具体的には300nm以上の吸収を持たないと、光反応は起きない。したがってアルケンやアルキン類、カルボン酸、エステルなどが除かれ、ケトンや色素類が主な対象となる。この制限のもと、次のような各光化学反応について、その減少速度と生成物のNMRによる比較を行い、光-超音波同時照射の効果の有無をスクリーニングした。

実験に際し、各溶媒はスペクトル用の市販品をそのまま使い、また反応基質もすべて市販のものを用いた。また、酸素を用いた以外のすべての反応溶液は、反応前Ar置換を10分以上行った。

2. 1. クマリンの光増感反応

クマリンは、本研究装置では単独で光照射しても、透過波長の関係からほとんど反応しない。しかし、適当な増感剤を加えることで、励起することが可能である。もし、超音波照射がエネルギー的に増感剤の励起状態に寄与できれば、増感剤の E_T を大から小へと変えていくと、ある点で超音波の効果が観測できるのではないかと考えた。つまり、光エネルギーだけによる励起では、クマリンの励起ができないぎりぎりの E_T をもつ増感剤でも、超音波のエネルギーがプラスされれば、クマリンの励起が可能になるのではないかという考えである。Table2のように、いくつかの増感剤とクマリンの組み合わせについて、クマリンの消失速度を比較した。

Table2から、増感剤によるクマリンの励起は明らかに起きてはいる。しかし、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとメチル-2-ナフチルケトンの間がクマリンを励起できる E_T の限界になるが、メチル-2-ナフチルケトンにおいて、超音波照射による有意の効果は認められなかった。

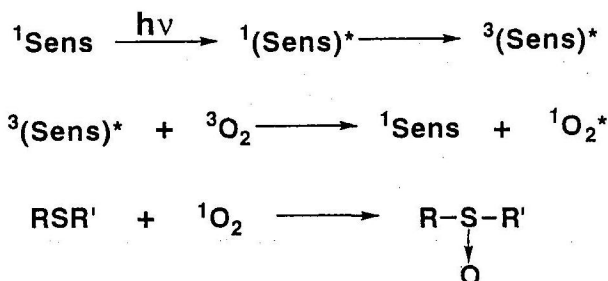
2. 2. ベンゾフェノン増感による一重項酸素を利用したスルフィドの酸化

THFにおける過酸化物の生成をヒントに、酸素ガス下、ベンゾフェノン(50 mg/11 ml 1,4-ジオキサソ)を増感剤として、スルフィドの酸化反応を試みた。光単独照射下では、ベンジルスルフィド(50 mg)の消失が認められたが、ジフェニルスルフィド(50 mg)はほとんど消失しなかった。ベンジルスルフィドの光-超音波の同時照射を試みたが、光照射のみで3時間後50%程度消失し、同時照射では60%程度消失したところ、気体を用いる反応のためか再現性が悪く、有意の加速効果があると結論できなかった。超音波照射下では気体の溶解度は下がると考えられるので、その条件設定に欠点があったかもしれない。

Table 2. Photosensitized Dimerization of Coumarin with Ultrasonic Irradiation

	Sensitizer	Remained Coumarin (%)	
		hv + US	hv
<p>Higher E_T</p> <p>Lower E_T</p>		72.8	79.4
		71.3	73.7
		89.3	89.0
		76.8	81.4
		100	100
		100	100
		100	98.7

Conc: coumarin, 6.85 mM : sensitizer, 10 mg in 11 ml 1,4-dioxane, Reaction Time: 3 hrs.



2. 3. 芳香族ケトン類の水素引き抜き反応

ベンゾフェノンを始めとする芳香族ケトン類の溶媒からの水素引き抜き反応は、励起波長も330-360 nm付近であり、またよく知られた反応であるので、本研究装置にとって適当な反応である。水素引き抜き後は、再結合や還元、溶媒の付加など多彩な反応が起きることが知られており、超音波照射がそれらの分子の相互作用やラジカルの寿命に影響を与えるかどうかにより、消失速度や生成物に影響を与えることが期待された。

しかしながら、Table3に示すように、ベンゾフェノンを用いた典型的な反応を始めとして、消失速度や生成物に有意な差は見られなかった。溶媒からの水素引き抜きが非常に早く、超音波が影響を与え得る時間スケールを越えているためかもしれない。

2. 4. AIBNなどアゾ化合物の分解反応

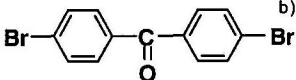
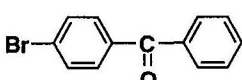
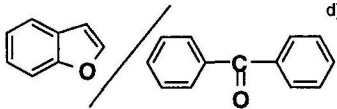
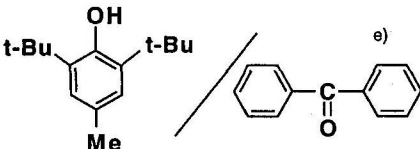
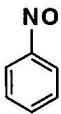
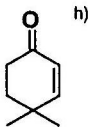
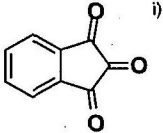
AIBNなど脂肪族アゾ化合物の光分解脱窒素反応は、本研究装置で透過する366nm前後の光で起きる。Table3のように確かに分解反応は起きるが、やはり超音波による加速効果は観測されなかった。

2. 5. ニトロソ化合物の分解反応

ニトロソベンゼンは745nmに $n-\pi^*$ 、325、280nmに $\pi-\pi^*$ 吸収をもつので、325nmの波長を利用して、水素引き抜きによる還元やC-N結合の開裂が期待できる。

しかし、325nmの波長の光の透過が不十分なためか、数時間の光照射でもほとんどニトロソベンゼンは消失しない。そのかわり、超音波単独で照射すると、大きく消失することがわかった。Table3中での同時照射時の残量は超音波のみでも72%である。消失の原因は、超音波照射によるキャビテーションの熱による分解か、あるいは少量の水により生じた過酸化水素による酸化ではないかと考えられる。

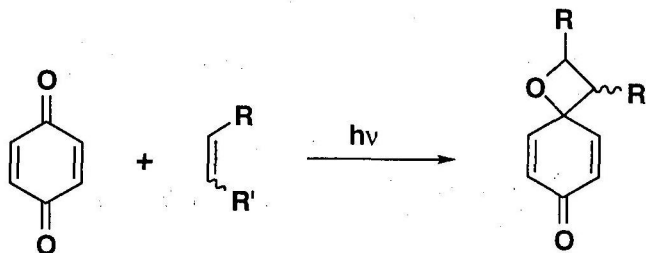
Table 3. Some Examples of Photochemical Reactions with Ultrasonic Irradiation

Compounds	Remained (%) ^{a)}	
	h ν + US	h ν
 b)	55.4	43.7
 c)	47.1	41.7
 d)	93.0 / 80.6	89.4 / 67.0
 e)	80.9 / 100	90.6 / 100
 f)	70.0	94.0
AIBN ^{g)}	86.0	88.0
 h)	74.7	74.5
 i)	25.6	18.1

a) Reaction Time: 3 hrs. Determined by GC. b) Conc :16 mg in 11 ml 1,4-dioxane. c) Conc :12 mg in 11 ml 1,4-dioxane. d) Conc: 2,3-benzofuran 50 mg, benzophenone 50mg in 11ml 1,4-dioxane. e) Conc :b utylated hydroxytoluene 110 mg, benzophenone 100 mg in 11 ml EtOH. f) Conc: 20 mg in 11 ml *i*-propanol g) Conc: 50 mg in 11 ml *i*-propanol. h) Conc:20 mg in 11ml *i*-propanol . i) Conc:18 mg in 11 ml *i*-propanol. Reaction Time: 1.5 hrs.

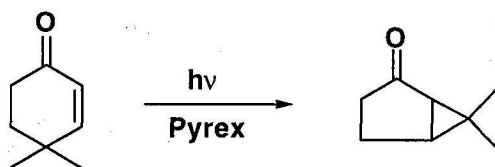
2. 6. ベンゾキノンとオレフィンとの付加反応

p-ベンゾキノン (50 mg) とオレフィンの付加環化反応によるオキセタン生成を期待し、オレフィンとしてビニルベンゼン (50 mg) またはシクロオクテン (50 mg) を用い、シクロヘキサン中で試みたが、多量の黒色不溶物が生成し、測定不能となった。溶媒をジオキサンに変えると黒色不溶物は生成しなかったが、3時間同時照射後の残量はどちらも70%程度で、加速や生成物に有意の差は見られなかった。



2. 7. シクロヘキサノンの転位反応

本実験装置では4,4-ジメチル-2-シクロヘキサノン (20 μ l/11 ml *i*-プロパノール) の転位反応が起きるはずだが、消失 (3時間照射で75%にまで減少) は認められるものの、転位反応生成物の確認はできず、また超音波加速効果も見られなかった。



2. 8. インダン-1,2,3-トリオン (ニンヒドリン脱水物) の反応

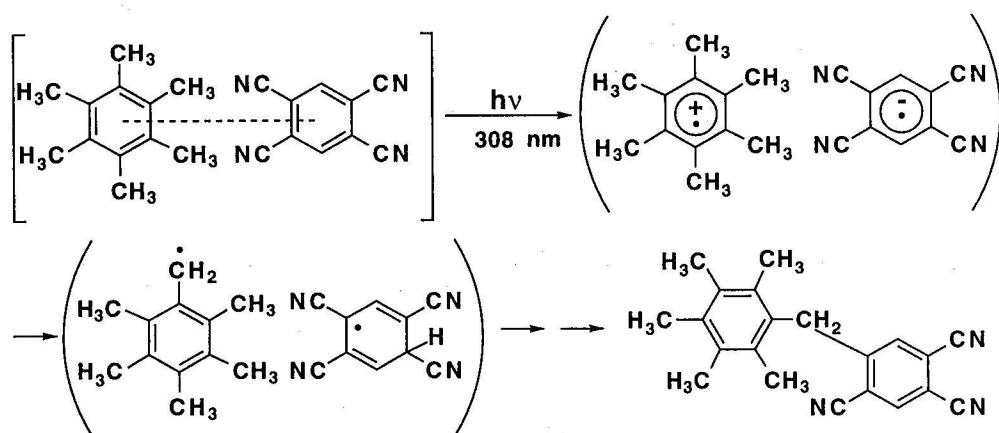
インダン-1,2,3-トリオンは、高圧水銀灯照射下、ピラジカルを経て各種フタリドを生成することが最近報告された⁵⁾。ピラジカル中間体への超音波効果を検討するため、この反応を用い検討した。GCやNMRにより生成物のバランス、原料の消失速度を同時照射下と比較したが、再現性が悪く、Table 3



に示すように有意の差は見いだせなかった。反応液が超音波照射下でやや茶色に着色することと関係があるかもしれない。

2. 9. 1,2,4,5-テトラシアノベンゼンの電子移動反応

電荷移動錯体の電子移動反応の典型例として、ヘキサメチルベンゼン (10 mg) と1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (10 mg) との光反応⁹⁾を試みた。基底状態で生成している錯体に、超音波照射がどのような効果をもたらすかをみるためである。このCT錯体の吸収波長は308 nm付近にあるので、本研究装置では照射光量の20%程度は使えるはずである。しかしながら、3時間の照射でもほとんど1,2,4,5-テトラシアノベンゼンは消費されず、また超音波照射によりトルエンが茶色に着色し、光の透過を遮る結果となった。そのため、超音波同時照射の効果も見いだせなかった。



3. ジハロゲン化ベンジルの光照射による分解速度への超音波同時照射効果

数々の光反応系の中で唯一同時照射の効果が認められたのが、このジハロゲン化ベンジルの系であった。

ベンジルの光反応はよく研究され、水素引き抜きによるラジカル生成から、ベンゾインの生成、アルデヒドへの開裂、溶媒との付加物の生成などが起きることが知られている。

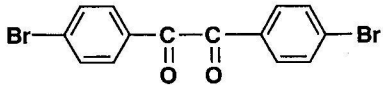
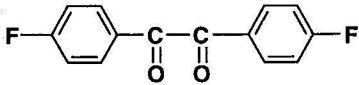
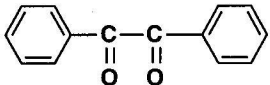
実験では、Table 4のような各種の4,4'-二置換ベンジルについて同時照射の効果を検討した。消失速度を比較した結果、無置換やアルキル置換のベンジルでは加速は見られなかったが、ハロゲン置換したベンジルで有意の同時照射効果が見られた。しかもその大きさはハロゲン原子の大きさの順であった。4,4'-ジプロモベンジルについて、生成物をNMR法により解析した結果、回収物はおもにハロゲン化安息香酸と、ベンジルまたはその反応物とジオキサンの付加体と見られる複雑な混合物の2種類であった。当初、炭素-ハロゲン結合が超音波照射により切断されるため、同時照射効果によるベンジルの消失速度の加速が観測されるのではと考えられたが、ハロゲン無置換の安息香酸あるいはベンズアルデヒドは検出されなかった。また重原子効果との関連も考えたが、水素引き抜きに至るカルボニルのπ-π*には影響を与えにくいことと、カルボニル基から離れていることから、関連はないもの

と推定される。

消失速度の濃度依存性を4,4'-ジブロモベンジルで調べたが、2.23 mMと17.8 mMで濃度依存性は見られなかった。このことは、物質移動の超音波効果ではないことを示している。

現在のところ、ハロゲン化ベンジルの消失速度に対する加速効果のメカニズムは不明であるが、唯一の光-超音波同時照射効果の観測された系として、その解明を推進中である。

Table 4. Photochemical Reactions of Benzils with Ultrasonic Irradiation

Benzil	Remained (%)		
	hν + US	hν	US
	18.3	38.7	~100
	35.3	42.2	~100
	63.2	68.7	~100

Conc: benzils: 4.34 mM in 1,4-dioxane. Reaction Time: 3 hrs.

おわりに

本報告では、従来にないタイプの超音波-光同時照射装置の試作を行い、多くの光反応へのスクリーニングを行った。しかしながら、同時照射の効果はあるのかないのか、あるとしたらどのような種類の光反応に効果があるのか、といった重要な課題に答えは出ていない。特に、両方の励起手段の時間的スケールの違いと、エネルギーの大きさの違いが実際にどのようにかみ合うかが一番の問題であると考えられる。この課題の解決には理論的な裏付けが必須であり、当該分野の研究者の参入を促すためにも、この分野に更に多くの興味注がれることを期待したい。

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, R. Kubinec, *Ultrasonics Sonochem.*, 1997, **4**, 109.
3. A. Robertson, *Nature*, 1948, **162**, 153.; A. A. Frimer, P. D. Bartlett, A. F. Boschung, and J. G. Jewett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**(24), 7977.; H. H. Wasserman, R. W. Murray, *Singlet Oxygen*, Academic Press, 1979.
4. 杉森 彰、有機光化学、裳華房、1991.; 松浦輝男、有機光化学、東京化学同人、1970.
5. J. Tatsugi, T. Hara, and Y. Izawa, *Chem. Lett.*, 1997, 177.
6. A. Yoshino, M. Ohashi, T. Yonezawa, *Chem. Commun.*, 1971, 97.