

超音波照射によるマロン酸の反応

原田久志*

Sonolysis of Malonic Acid

by Hisashi HARADA

Summary

Malonic acid was decomposed by irradiation with ultrasonic waves. The main gaseous products were CO, CO₂ and H₂. The rates of production for CO and H₂ were accelerated under argon atmosphere. In order to compare the products, several decomposition methods, *i.e.* thermal, chemical, and photocatalytic reactions, were carried out. Carbon monoxide was detected only in the sonolysis. In this reaction, acetic acid and formic acid were confirmed as intermediates. It is interesting that alkene (ethylene) may be obtained through the sonolysis of acetic acid. The effect of atmospheric gas on products distribution was also determined.

1. はじめに

超音波は可聴周波領域を越える弾性波であり、さまざまな分野で利用されている。¹⁾超音波の周波数範囲は文献により若干異なるが、だいたい20~10,000kHzである。したがって振動の波長は7.5~0.015cmということになり、この波長は電磁波スペクトルで考えると長波長のラジオ波に相当し、つまり超音波それ自身のエネルギーで分子の結合解離を促すことはできない。²⁾しかしながら実際には反応が進行するので、超音波照射により起こる物理的作用で反応が誘起されると考えられている。つまり、液体中で超音波が伝播する時の圧力変化によって生ずる空洞が破壊すること(空洞現象³⁾Cavitation, キャビテーション)により微小領域で高温高压状態(ホットスポット)が出現し、化学反応が起こるというものである。このキャビテーションについて図1⁴⁾に示した。すなわち、液体に強い超音波が作用して音圧が大きく負になった時、液体には張力が加わり液体中に存在する微小気泡(キャビテーション核)が大きく成長する。成長した気泡は、溶液にとけ込んでいる気体を集めて安定した気泡となり脱気作用を示す場合と、気泡内の気体の量があまり多くないときには、音圧の変化に伴って急速に圧縮されて潰れる場合とがある。⁵⁾この気泡が破壊するとき高温高压状態が数μ秒オーダーでパルス的に生じ反応場を提供する。⁶⁾このような通常では起こり難い反応場で反応が進行するため特異的な反応が期待される。また、水中ではヒドロキシルラジカル(・OH)や過酸化水素(H₂O₂)の出現も指摘されており、⁷⁾さらに溶存空気存在下では窒素または窒素酸化物に由来するラジカルも考えられている。⁸⁾従って、反応の推進力としては特異な反応場と反応性に富む化学種の両方が考えられる。

*理工学部化学科教授 物理化学・光電気化学

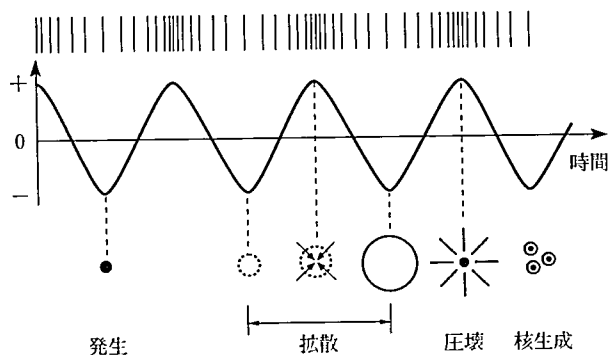


図1 過渡的キャビテーションの発生・圧壊過程の模式図。(参考文献4より)

このように考えてくると、超音波照射により様々な反応系で反応の進行が予想され、実際に反応の進行が確認されている。⁹⁾¹⁰⁾しかし、従来の化学反応系に反応の誘起・駆動・推進手段として用いることを考えると、質的に高い二次エネルギーである電気エネルギーを低効率で消費することになり、かならずしも適切とはいえない。そこで、超音波反応の特徴を生かして反応に用いることを考えなければならない。例えば、反応試薬などが系内に残るような反応、具体的には酸化剤が還元されて残る酸化反応や触媒が系に残る反応などでは、残留物を分離・回収・処理しなければならない。それらの工程を含めて考えると超音波照射が有利になる場合もあるであろう。また反応試薬や触媒として固体を利用し溶液系で反応させる場合、超音波照射することにより固体表面が更新され反応性が向上することも考えられる。

以上のように従来反応系に超音波照射してもより良い結果が期待されるが、それとは別に超音波化学反応と呼ばれるべき特異な反応が進行したり¹¹⁾反応が促進される¹²⁾系が報告されている。このような反応系に対して超音波を利用することは非常に効果的である。著者は当面、このような超音波反応の特異性が強調される系について検討していくつもりである。

今報では、超音波反応独特の生成物を示すマロン酸の分解について主に報告する。反応物として用いたマロン酸 ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) はジカルボン酸の一種であり、この酸のエステルをはじめとする各誘導体は有機合成中間体として広く利用されている。このマロン酸は、加熱すると 135°C で脱炭酸し(1)式のように二酸化炭素(CO_2)と酢酸(CH_3COOH)に分解することが知られており¹³⁾著者らも実験的に確認している。¹⁴⁾またこの物質は水に対して易溶性であり、溶液とした場合さらに低い温度で分解することも知られている。¹⁵⁾



このマロン酸水溶液に超音波照射したところ反応が進行し、主生成物として一酸化炭素(CO)、 CO_2 及び水素(H_2)が検出されることがわかった。これらの内 CO 生成は上記の加熱・化学または光分解過程では起こらないので、超音波分解独特の生成物と考えられる。そこで、 CO 生成について注目し検討することとした。

2. 実験方法

反応物としてはマロン酸 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 水溶液、酢酸50%水溶液及びギ酸 (HCOOH) 50%水溶液をそれぞれ 30cm^3 ずつ用いた。超音波照射には超音波洗浄器(Branson, Bransonic 12, 45kHz, 35W)を用い、循環水による温度調節可能なパイレックスガラス製反応容器(容量 100cm^3 , 図2に示す)を洗浄槽に入れて反応を行った。なお反応容器内は、空気 (Air) またはアルゴンガス (Ar) 雰囲気とし、反応溶液も雰囲気気体で飽和した。

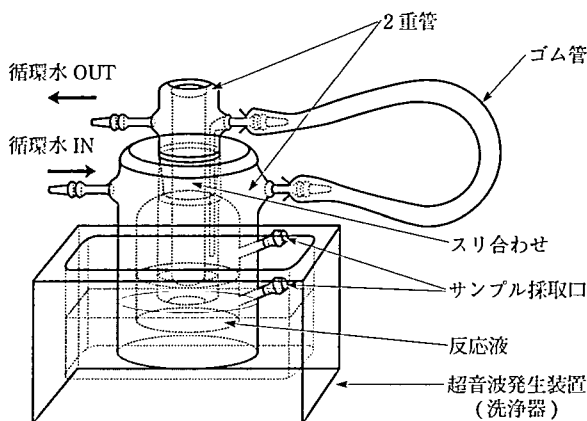


図2 パイレックス製二重循環型超音波化学反応装置
Apparatus of sonochemical reaction

反応は超音波照射のほか、熱反応・酸化チタン(IV) (TiO_2)系光触媒を用いた光反応¹⁶⁾・過マンガン酸カリウム (KMnO_4) または過酸化水素を用いた化学反応も行い生成物の比較を行った。光触媒反応では、光触媒として酸化チタン(IV) (日本アエロジル, P-25) にめう乳鉢混合で白金黒 (Pt, エヌ・イー・ケムキャット) を担持したものを用い、光源には100W-Hgランプ (東芝SHL-100UVQ2) を使用した。

反応温度について、各反応はできるだけ室温付近で行うようにした。具体的には次の通りとした。超音波照射の場合、放置しておくで $40\sim 50^\circ\text{C}$ くらいまで液温が上昇してしまうので、特に断わらない限り 25°C の水を循環させつつ反応を行った。恒温水の循環には低温恒温水槽 (東京理化工機, NCB110) を用いた。光触媒反応の場合も、ランプからの輻射熱で光源近傍の反応容器が $40\sim 50^\circ\text{C}$ くらいまで加温されてしまうので、ファンで空冷し若干の温度上昇に抑えた。また、過マンガン酸カリウムまたは過酸化水素による酸化は 50°C で行った。

生成物の分析にはガスクロマトグラフィー (島津3B及び8A, TCD検出器, カラムはMolecular Sieve 5A及びPorapak Qを用い、キャリアーガスとしては H_2 分析の場合にはAr, それ以外にはヘリウム (He) を使用した) 及び液体クロマトグラフィー (日本分光PU-980, UV-970検出器, カラムは信和化工PS-80H, 溶離液は HClO_4 $1\text{cm}^3/\text{dm}^3$, $\text{pH} = 2.1\sim 2.5$, 測定波長 210nm) を使用した。気体生成物は、反応容器からシリンジにより直接サンプリングした。溶液分析をするに当たっては、濃縮・抽出などの操作をせず反応物水

溶液を少量サンプリングして直接分析機器に注入した。

なお、試薬類は市販特級をそのまままたは純水で溶解・希釈して用いた。

3. 結果および考察

3. 1 超音波照射による反応の進行

表1に超音波を丸一日照射することにより得られた気体生成物を示す。過マンガン酸カリウムによる化学的酸化（反応時間は数分～数十分）に比べると脱炭酸速度は低いが、反応が進行し生成物が得られることがわかった。そして気体生成物について、化学酸化ではCO₂のみ生成するのに対して、超音波反応では脱カルボニル及び脱水素反応も進行しCO及びH₂が得られた。特に不活性ガスであるアルゴンで系内を置換して反応を行うとCO及びH₂の生成量が増大した。これは、アルゴンガスそのものが水溶液中で飽和していることによる効果と、空気雰囲気（酸素存在）に比べて還元的環境が提供されていることのためであろう。

緒言でも述べたように、水溶液中での超音波反応はパルス的に生ずる高温高压反応場及びそこで生成する・OHやH₂O₂が関与するといわれている。そこで、・OHやH₂O₂の存在する反応系の生成物と比較することにした。表2にはアルゴン雰囲気下において各反応を試みた結果を示す。各反応の内、光触媒反応ではTiO₂上に光生成する表面・OHラジカルが反応に関与しているとされている。¹⁷⁾いずれの反応でも脱炭酸反応によるCO₂が検出されており、光触媒反応ではH₂やメタン(CH₄)も得られた。しかし、脱カルボニルによるCOの生成は超音波照射の場合だけであった。従って、単にH₂O₂や・OHが存在するだけではCOが生成しないことがわかった。

表1 マロン酸水溶液(1M)からの超音波及び化学反応生成物
Gaseous reaction products from malonic acid solution(1M)

	R.T. ^{a)} (hr)	Temp (°C)	Surr ^{b)}	Product (cm ³)		
				CO	CO ₂	H ₂
Sonochemical	25	25	Air	0.02	0.20	trace
	26	25	Ar	0.24	0.23	0.22
Chemical(KMnO ₄) ^{c)}	—	50	Ar	—	1.37	—
	—	50	Air	—	2.83	—

a) Reaction Time. b) Surroundings or atmospheric gas.

c) Using 0.005MKMnO₄ 6cm³.

表2 アルゴン雰囲気におけるマロン酸水溶液 (1M) からの反応生成物
Gaseous reaction products from malonic acid solution (1M) saturated with Ar

	R.T. ^{a)} (hr)	Temp (°C)	Product (cm ³)			
			CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
Photocatalytic ^{b)}	24	room	—	44.1	0.56	0.54
Chemical(H ₂ O ₂) ^{c)}	—	50	—	3.5	—	—
Thermal (Blank)	38	25	—	0.1	—	—
	24	50	—	0.7	—	—

a) Reaction Time. b) Photocatalyst: 5%Pt/TiO₂, Irradiation source: 100W-Hg lamp.

c) Using 30%H₂O₂ 10cm³

ところで先にも述べたが、マロン酸は熱反応が進みやすく、特に水溶液中で加熱することにより分解しやすいことが知られている。そこで、各反応に対する加熱の影響について検討するために、超音波照射をせず加熱のみ行う加熱ブランクテストを行った。その結果、アルゴン雰囲気25°Cおよび50°Cではわずかに脱炭酸するのみであることがわかった。従って、超音波照射も含め各種の反応を行った温度では熱反応の影響はほとんど無視できることが確認された。

3. 2 超音波照射時のマロン酸の反応過程

本節では、超音波反応の特徴であるCO生成過程について主に検討することとし、まず生成物の時間変化を追跡した。図3¹¹⁾からわかるようにCOは若干の誘導期の後に生成し、以降急激に増加した。このことより、マロン酸から超音波照射により生成した物質からCOが生成するという二段階（あるいはそれ以上の段階を経た）反応が考えられる。そこで、中間生成物の検出を目的として溶液成分の分析をしたところ図4のような結果が得られ、酢酸及びギ酸の生成が確認された。したがって、中間生成物として酢酸及びギ酸を経由する反応が考えられる。これらの内酢酸はマロン酸からの一脱炭酸生成物として、熱反応や光触媒反応で確認されている。¹⁴⁾¹⁶⁾この酢酸を中間生成物とする二段階反応については、すでに光触媒反応で検討されており、反応環境の違いにより生成物比が異なることが指摘されている。¹⁴⁾¹⁸⁾しかし、光触媒を用いた二段階反応では酢酸から主にCO₂及びCH₄等に分解されるのであって、COは検出されていない。ギ酸については、マロン酸を過マンガン酸カリウムで酸化することによりCO₂とともに生成するとされている¹⁹⁾。しかし、表1の結果の通り過マンガン酸カリウムによる酸化ではCOは生成していない。

反応過程を考えるためにはこれら中間生成物の反応経過時間ごとの定量が不可欠であるが、図4のようにこれらの生成量が仕込の反応物に対して痕跡量であったため、今回用いた方法では定量が困難であった。また、反応時間を延長しても酢酸及びギ酸は蓄積しないことから、生成した後速やかに反応していることが考えられる。

そこで、超音波照射によってギ酸及び酢酸からCOが生成することを確認するために、ギ酸水溶液または酢酸水溶液の超音波反応を試みた。その結果、表3から明らかなように、

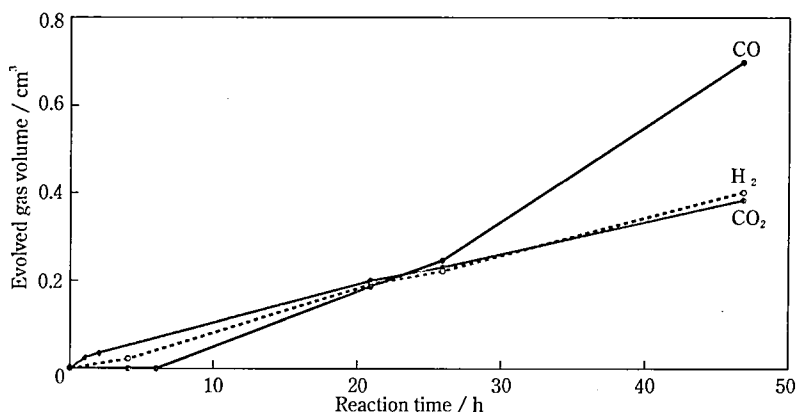


図3 マロン酸水溶液 (1M) からの超音波反応生成物の時間変化

Sonochemical reaction products from malonic acid (1M) at 25°C

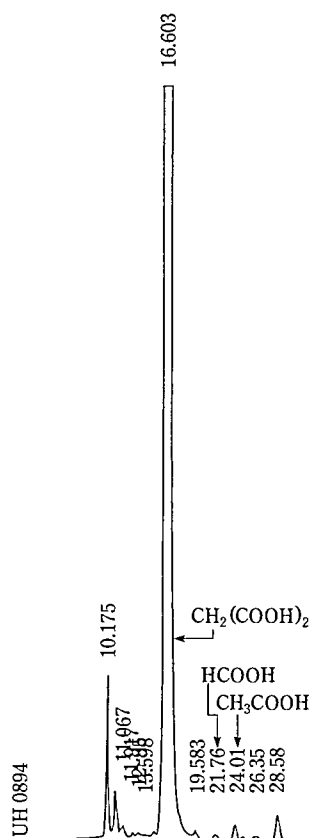


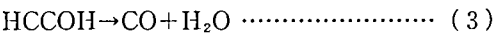
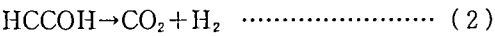
図4 マロン酸水溶液の超音波反応生成物のHPLCチャート
HPLC chart for the solution of malonic acid after sonolysis

表3 アルゴン雰囲気における酢酸（50％）及びギ酸（50％）からの超音波反応生成物
Sonochemical reaction products from acetic acid (50%)
or formic acid (50%) saturated with Ar⁽¹⁾

Reaction time (hr)	Temp (°C)	Product (cm ³)					
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
CH ₃ COOH							
3	25	0.16	0.06	0.16	0.06	Trace	Trace
HCOOH							
5	50	0.45	0.24	Trace	—	—	—
23	50	1.1	0.56	0.12	—	—	—

反応初期からCOの生成が確認された。ギ酸では（2）及び（3）式のように分解が進行していると考えられる。酢酸からはCH₄やメチルラジカル（・CH₃）が二量化したエタン（C₂H₆）等が生成している。マロン酸からの反応では、生成気体としてはCO、H₂及びCO₂の他には痕跡量しかないので、酢酸というよりギ酸が主に反応していると思われる。従ってマ

ロン酸の反応で確認されたCOは主に（3）式の過程を経て生成したのであろう。



つまりマロン酸の超音波反応においては、まず液相にギ酸及び酢酸が生成し、これらからCOが生成したと思われる。ギ酸からのCO生成は硫酸による脱水反応などでも可能であるが、水溶液中での超音波照射により脱COしたことは興味深い。

3. 4 超音波反応における雰囲気の影響

表1の結果から空気下におけるマロン酸の反応ではCOが激減している。水中での超音波反応が反応雰囲気により変化することは既に指摘されているが、²⁰⁾今回の反応について検討するために、中間生成物と考えられるギ酸及び酢酸を空気下で超音波反応させてみた。図5にアルゴン下及び空気下におけるギ酸のCO及びCO₂生成量の時間変化を示した。CO₂は雰囲気に関係なくほぼ一定速度で生成しているのに対して、COは空気下では激減していることがわかる。

酢酸については表4に示した。空気下ではCO₂以外の気体生成物の生成量が減少しており、理由はマロン酸の場合と同様と考えられる。COについても減少していることに変わり

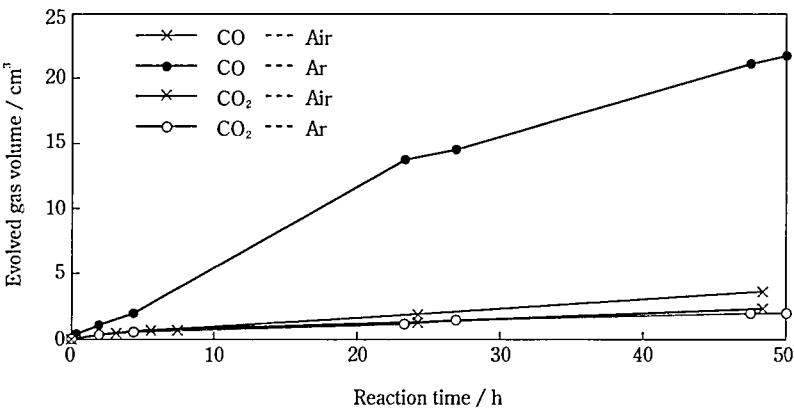


図5 ギ酸からの超音波反応生成物に対する雰囲気の影響
Effect of atmospheric gas on products distribution
for sonolysis of formic acid (50%)

表4 酢酸からの超音波反応生成物に対する雰囲気の影響
Effect of atmospheric gas on products distribution for
sonolysis of acetic acid at 25 °C

Reaction time(hr)	Surr ^{a)}	Product(cm³)					
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
24	Ar	3.7	0.58	2.0	1.1	0.073	0.15
19	Air	1.2	0.62	0.21	0.12	Trace	Trace

a) Surroundings or atmospheric gas

はないが、酸素が充分にある環境で H_2 や CH_4 等の炭化水素が激減しているにもかかわらずある程度の生成速度を確保していることがわかった。さらに興味深いことに、アルゴン雰囲気では二重結合を持つエチレン (C_2H_4) が微量ながら検出された。

4. まとめ

マロン酸水溶液では超音波照射により反応が進行し、気体生成物として主に CO 、 CO_2 及び H_2 が検出された。この内 CO は超音波反応独特の生成物と考えられる。ただし、超音波照射により水溶液中で生ずるとされる $\cdot OH$ や H_2O_2 が反応系に存在するだけでは生成しない。この CO 生成は空気下でも起こるが、反応雰囲気をアルゴンにするとさらに促進される。この CO の生成過程について、反応途中の溶液分析によりギ酸及び酢酸が検出されていることから、これらを中間生成物とする反応が進行しているものと考えられる。(第2回及び第3回ソノケミストリー討論会にて発表)

謝辞

本研究は明星大学教員研究助成金により遂行致しました、ことを記し感謝の意を表します。なお本報告中の図2は平成6年度卒業生、保坂富夫君によるものです。

参考文献及び注

- 1) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋編集, “理化学辞典 (第四版)”, 岩波書店 (1987) p.797.
- 2) S. V. レイ, C. M. R. ロー著, 岩崎成夫, 小川裕司訳, “超音波有機合成”, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1991) p. 3.
- 3) キャビテーションについては, 溶液中にキャビテーション核から気泡ができるまで (空洞ができる現象) をいう場合と, 気泡が崩壊し物理的作用が生ずるまでをいう場合があるが, 本報中では化学反応に効果的な作用が起こるまでをキャビテーションと考え, 日本語訳である空洞現象についても同様の解釈をしている。
- 4) S. V. レイ, C. M. R. ロー著, 岩崎成夫, 小川裕司訳, “超音波有機合成”, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1991) p. 4.
- 5) 根岸勝雄, 高木堅志郎, “超音波技術”, 東京大学出版会 (1984) p. 102.
- 6) 個人的に得られた知識
- 7) K. Makino, M. Mossoba, P. Riesz, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1369 (1983).
- 8) 野村浩康, 川泉文男, 香田忍, “液体および溶液の音波物性”, 名古屋大学出版会 (1994) p. 253.
- 9) S. V. レイ, C. M. R. ロー著, 岩崎成夫, 小川裕司訳, “超音波有機合成”, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1991) p. 32.
- 10) T. J. Mason ed., “Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry”, The Royal Society of Chemistry (1990) p. 69.
- 11) 原田久志, 日化, **1994**, 1024.
- 12) 柳沢琳江, 清水敬祐, 角田真一, 小島昭, 分析化学, **41**, 211 (1992)
- 13) 志田正二編集代表, “化学辞典”, 森北出版 (1981) p. 1235.
- 14) 原田久志, 明星大学研究紀要 (理工), **29**, 27 (1993)
- 15) 小竹無二雄監修, “大有機化学第4巻 (脂肪族化合物III)”, 朝倉書店 (1959) p. 319.
- 16) 原田久志, *Chem. Express*, **6**, 961 (1991).
- 17) 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和編著, “光触媒”, 朝倉書店 (1988) p. 33.
- 18) 原田久志, *Chem. Express*, **7**, 361 (1992). 原田久志, 明星大学研究紀要 (理工), **30**, 21 (1994)

- 19) 塩川二郎監修, “カーク・オスマー化学大辞典”, 丸善 (1988) p.1335.; 化学大辞典編集委員会編, “化学大辞典第 8 巻”, 共立出版 (1964) p. 905.
- 20) E. L. Mead, R. G. Sutherland and R. E. Verrall, *Can. J. Chem.*, **54**, 1114 (1976).