

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	超音波照射場における有機電極反応
Title(English)	
著者(和文)	跡部真人
Author(English)	MAHITO ATOBE
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3224号, 授与年月日:1998年9月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3224号, Conferred date:1998/9/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士学位論文

超音波照射場における有機電極反応

平成10年度

東京工業大学 大学院総合理工学研究科

跡部 真人

目次

第1章	序論	1
第2章	超音波電解装置の幾何学的形状の影響	
2.1	緒言	8
2.2	超音波照射電極系	9
2.3	超音波振動（発振）電極系	14
2.4	結論	18
第3章	有機電極反応における物質移動促進効果	
3.1	緒言	21
3.2	ボルタンメトリーによる物質移動促進効果の評価	22
3.3	シミュレーションによる超音波効果の理論的解析	24
3.4	物質移動促進効果の発現原理と機構の解明	26
3.5	物質移動に及ぼす超音波伝搬媒体の影響	31
3.6	結論	33
第4章	有機電解合成への応用	
4.1	緒言	35
4.2	通常電極系	36
4.3	反応性電極系	44
4.4	電解酸化重合膜析出系	51
補遺	その他の電解系	56
4.5	結論	62
第5章	超音波周波数の影響	
5.1	緒言	66
5.2	vic-ジハロ化合物還元における超音波周波数の影響	67
5.3	超音波吸収測定によるMHz帯超音波の作用機構の解析	69
5.4	結論	73

第6章 総括	76
実験の部	80
印刷発表論文	92
謝辞	95

第1章 序論

一般に可聴周波数より高い周波数（およそ20kHz以上）の音波を超音波と呼んでいる。聞くことを目的としないことから、物性の研究、医用、海洋及び各種の工業計測などの通信、情動的応用と大強度の超音波を用いて物体、物質、生体などの効果的な変化を期待する動力的応用などに使用されており、現在では機械工業、冶金工業、化学工業、電子工業、水産業、医用などを包含する幅広い産業分野で効果的な産業技術として大きな発展を遂げている¹⁻¹¹⁾。しかしながら、まだまだ新技術、新産業の創製への潜在力を十分に残しており、とくに、化学工業における超音波利用技術はその原理技術の特異性から見て、他によって代替できない要素を多分に含んでいるにも拘わらず、技術はもとより超音波の化学的利用の学理においても未熟、未発展な部分が多い¹²⁾。もともと、この超音波の化学的利用の基ともいべき超音波の化学反応に及ぼす効果（化学効果）に関する先駆的かつ本格的な研究は日本人により着手されたものである。化学効果に関する最初の報告はWoodらにより1927年になされたが、現象観察にとどまっていた¹³⁾。1933年、森口は一連の報告¹⁴⁻¹⁶⁾の第一報を日化誌に投稿した。その内容は実に示唆に富むものであり、特に固-液界面反応（金属や大理石の酸への溶解）の速度が超音波により著しく増大するという今日の超音波化学（ソノケミストリー）における基本的概念をすでに見出している。続いて翌年には、電極反応系に超音波を照射して、濃度分極と過電圧に対する超音波の著しい影響についてボルタンメトリーにより明らかにした^{15,16)}。これは超音波の電気化学効果に関する研究、すなわちソノエレクトロケミストリーの世界最初の報告であった。

前述のように超音波の化学効果に関する研究は1920年代後半にスタートし、その後必ずしも順調に進展したとはいえないが、今日までにある程度の成果が蓄積され、成書や総説もある¹⁷⁻²²⁾。一方、電気化学効果に関する研究のスタートはわずか7年遅かっただけにもかかわらず、その後の進展は電気メッキへの利用を除けば、ほとんど停滞状態にある。

従来より化学反応に利用されてきた20-100 kHzの範囲の超音波周波数は、化学現象の主役である分子の振動に比べると低すぎる（Fig. 1-1）²³⁾。従って、キャビテーション現象*のような二次的現象を別にすれば、分子が力学的エネルギーである超音波のエネルギーを直接的に吸収することによって、化学結合の開裂や生成を伴うような化学反応を駆動することは本質的にはあり得ない²⁴⁾。超音波の化学的利用と電気化学的利用が学術的に

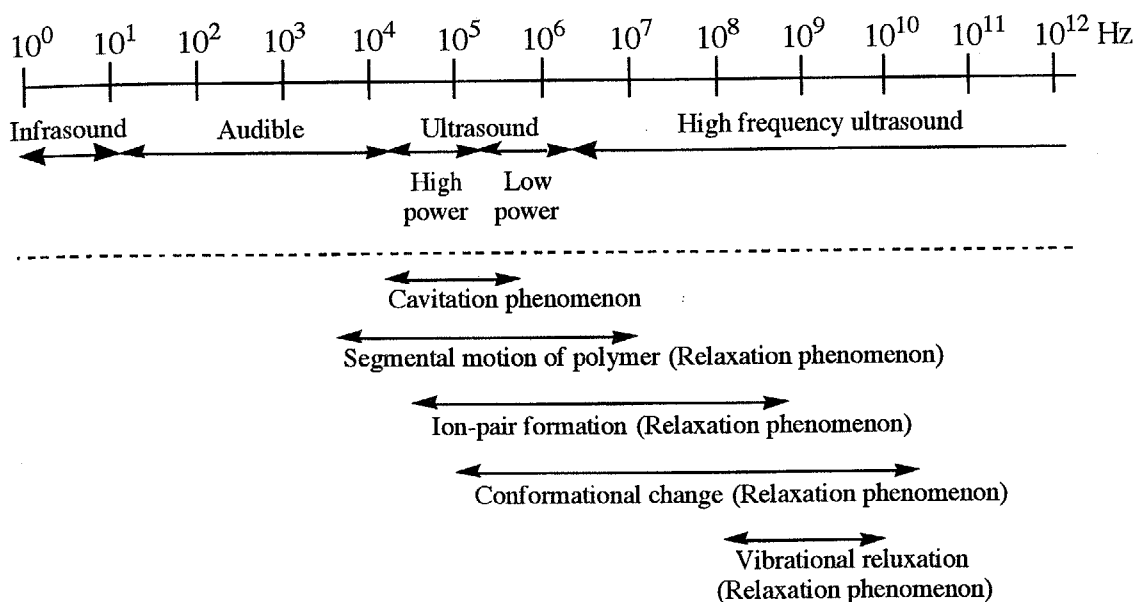


Fig. 1-1 Range of sound frequency corresponding to cavitation and relaxation phenomena.

も技術的にも遅れた原因はこの認識にあるといえよう。しかしながら、超音波は化学反応の制御エネルギーとして極めて特徴に富んでおり、この観点に立てばソノケミストリーさらにはソノエレクトロケミストリーの展開は大きく開かれるものと思われる。とりわけ、超音波照射によるキャビテーション現象に伴って発生する超高温、超高压および超高速流現象は化学過程の制御のための新たな方法論的原理として極めて魅力的である。また、これらの現象はいずれも局所的かつ短時間の反復現象であり、反応液の温度、圧力などに巨視的な変化が生じないため、耐熱、耐圧、耐衝撃性装置を必要としないことも技術的には重要である¹²⁾。さらに、超音波の化学的利用の学理における未熟性も裏を返せば急速に発展する潜在力と余地が極めて大きなことを示していることに外ならないとも言えよう。

電極反応は化学反応のひとつであるため温度や濃度などの通常の化学反応の制御条件の影響を受けることは言うまでもないが、これらに加えて電極反応に特有である電極電位、電流密度、支持電解質、電極材料といったいわゆる電解条件などの影響が著しい。

*キャビテーションとは、粗密波である超音波の低圧部が液体の分子間力を上回るほど十分に陰圧になったときに小さな気泡（キャビティ）が生じ、これが膨張と収縮を繰り返したのちに崩壊する現象である。その崩壊に際しては、数千度、数百～千気圧という極限状態が数百マイクロメートルの領域にマイクロ秒の寿命で生じる。また、液体バルク中とは異なり、固体表面が存在する場合にはその表面付近での崩壊は固体側からの圧力がバルク側からの圧力よりも小さいため、非対称に崩壊し、固体表面に向かう超高速流（線流速にして数百 ms^{-1} にも達すると言われていた）が生じる。

従って、反応の最適化あるいは合目的制御を行う場合にはこれら電解条件を試行錯誤的に選択する必要があるが生じたり、さらには、これらの制御因子だけでは原理的に達成不可能な制御効果も少なくはない²⁵⁾。このため、電極反応の合目的制御をより簡便かつ高度に行うためには電子移動反応場である電極界面の機能修飾を積極的に行うことが必要となる。実際に電極反応の素過程が複雑で反応制御が困難とされてきた有機電極反応においては既に電極界面への化学機能物質の導入固定による、いわゆる化学機能修飾により反応制御性が飛躍的に高まってきている²⁶⁾。これに対し、重力場、磁場、電磁波場、高圧場などのいわゆる物理エネルギーを電極界面に対し、摂動的に重畳して印加するいわば物理エネルギー修飾を施すことで電気化学エネルギーだけでは不可能な反応制御を指向する研究も萌芽しており、電極界面の機能制御の基盤的手法概念としての電極修飾が体系化されつつある (Fig. 1-2)²⁷⁾。

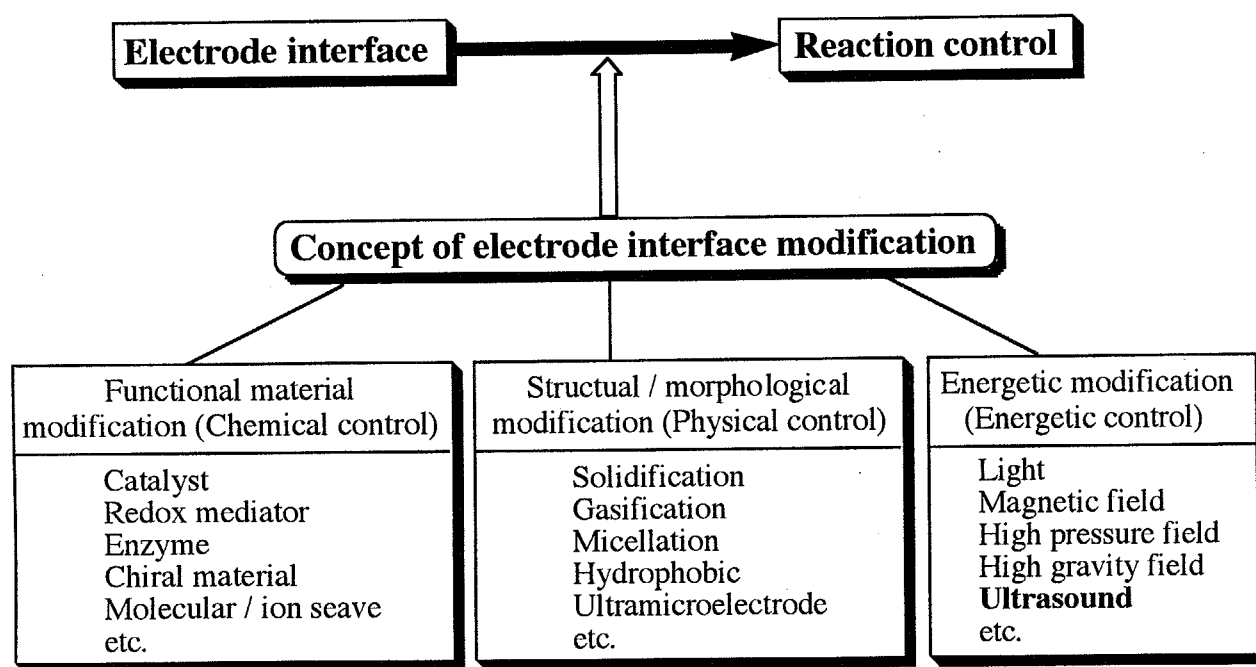


Fig. 1-2 Concepts of electrode interface modification for reaction control in electroorganic processes.

勿論、超音波も代表的な物理エネルギーの一種であり、前述の概念に則れば超音波利用技術は複雑な反応素過程を有する有機電極反応の制御手段となりうるということが十分に期待できる。特に、典型的な固-液不均一系反応である有機電極反応では超音波照射による超高速流の利用は極めて魅力的なものであり、例えば、低溶解度の基質や高粘性の電

解液のために実用化に至っていない有用な有機電極反応の新たな展開を促す可能性さえ秘めているといえる。しかしながら、先に述べたように有機、無機を問わず電極反応における超音波利用技術は極めて未熟かつ未発展であるが故、有機電極反応への新規導入を図る上での一般的指針については皆無である。とりわけ、疎密波である超音波は反応槽内で反射、干渉および減衰などにより照射状態は複雑化し、精密な制御は必ずしも容易でないことが予想される。また、固-液不均一界面において電子移動反応が生起する電極反応では電極界面での照射状態の如何が反応の効率を決定することが十分に考えられ、精密で再現性の高い実験を可能にするための基礎データの集積は必須である。また、一連の有機電極反応において発現する超音波効果の本質的原理を解明することも、その後の広範な型の有機電極反応さらには有用な有機電解合成への応用展開を図る上で極めて重要な知見になると考えられる。

一方、MHz以上の周波数を有する超音波は医用、海洋及び各種の工業計測などの通信、情報的应用を中心に発達してきたが、超音波エネルギーを制御エネルギーとして系に導入する化学的应用においては全く前例がなかった。この要因としては、MHz以上の周波数を有する超音波の発振装置が、従来から化学反応に利用されてきた20-100kHzの範囲のものに比べ、安価で汎用性のものがないこと、さらには大強度のエネルギーを得ることが困難なことが挙げられる。しかしながら、この未踏領域に着手することは、超音波利用による有機電極反応の制御法を拡充するのみならずソノエレクトロケミストリーさらにはソノケミストリーという研究領域に対し、新たな展開を促す可能性もあり、波及効果も極めて大きいものと考えられる。

そこで本研究では、以上の観点から下記の4つの研究目的概念を設定し、本論文の主題である「超音波照射場における有機電極反応」に展開する。

- (1) 超音波利用技術を有機電極反応へ応用展開するための方法論的指針を確立する。
- (2) 有機電極反応における超音波効果を模索し、さらにそれらの効果の本質的原理を理論及び実験に基づいて解明、検証する。
- (3) 有用な有機電極反応に対して超音波利用による合目的的制御の可能性を明示し、超音波効果利用のための一般的指針を示す。

- (4) 化学的利用において全く前例のない MHz 以上の超音波効果についても検討を行い、有機電極反応のみならず化学反応への利用技術としての可能性を模索する。

以下に上記の研究目的概念に則り遂行した第 2 章以降の研究概要を記し、本章序論を締め括ることとする。

第 2 章「超音波電解装置の幾何学的形状の影響」では研究目的概念 (1) を念頭に置き、超音波の電気化学的利用を実施するための電解槽、電極などの電解系構成要素の幾何学的配置などについて綿密に検討し、精密で再現性の高い実験を可能にするため芳香族アルデヒドの電解還元反応をモデルとした基礎データの集積を行った。さらには、超音波の伝播により生じる諸問題を極小化するため電極自身が超音波振動する超音波振動 (発振) 電極系を構築するとともに芳香族アルデヒドの電解還元反応への応用展開を図り、その作用効果ならび機作についても検証を加え、超音波利用技術を応用展開するための方法論的指針について論及した。

第 3 章「有機電極反応における物質移動促進効果」では研究目的 (2) に則り、一連の有機電極反応 (主として芳香族アルデヒドの電解還元反応) におよぼす超音波効果をボルタンメトリーさらにはシミュレーションによる理論的解析より検証し、基質分子の電解液バルクから電極界面への物質移動促進と結論付けた。また、キャビテーションの強度を定量的に実測できるシステムを導入し、物質移動促進効果の本質的原理をキャビテーションの生起と関連付け実験的に解明した。さらには、キャビテーションへの影響因子として挙げられる超音波伝搬媒体すなわち電解液の種類の影響についても検討した。

第 4 章「有機電解合成への応用」ではまず、第 3 章で検証された物質移動促進効果をカルボニル化合物の電解還元やコルベ電解などの基本的な有機電解合成に応用することで反応の高効率化ならびに生成物選択性の合目的的制御の可能性を示した。また、より広範な型の有機電解合成への応用を指向し、電極材料自体が化学量論的に反応に参加し有機金属化合物を生成する反応性電極系ならびレドックス性、光電応答性、半導体性、エレクトロクロミック性など多様な有用特性を有するポリマー形成反応としての電解酸化重合膜析出系への展開も試みた。また、著者が共同研究者として遂行した間接電解反応、陰極クロスカップリング反応さらにはエマルジョン、サスペンション電解反応への

超音波効果利用については補遺として引用し、上記目的概念（３）に従った合成化学的観点に基づく超音波利用のための一般的指針について言及した。

第５章「超音波周波数の影響」では目的概念（４）に則り、陰極還元等価反応である vic-ジハロ化合物の金属微粒子による還元反応をモデルとし、超音波周波数の影響について詳細に検討した。さらには、MHz帯の超音波効果を基質分子である vic-ジハロ化合物の超音波吸収測定により解明するとともに、有機電極反応への利用技術としての可能性についても考察した。

第６章「総括」では第２章から第５章で得られた結果を踏まえ、電極界面の機能制御手法としての超音波利用技術について総括した。また、本研究を包含するソノエレクトロケミストリーの今後の展望にもふれ本論文を結んだ。

参考文献

- 1) 能本乙彦, 菊池喜充, 実吉純一, “超音波技術便覧”, 日刊工業新聞社 (1991).
- 2) “超音波工学”, (社) 日本電子機械工業会 編, コロナ社 (1992).
- 3) 本多敬介, “超音波の世界”, NHKブックス (1994).
- 4) 伊藤健一, “超音波のはなし”, 日刊工業新聞社 (1993).
- 5) 川端 昭, “やさしい超音波工学”, Kブックス (1991).
- 6) 根岸勝雄, “超音波技術”, 東京大学出版 (1992).
- 7) 永井啓之亮, “超音波ホログラフィ”, 日刊工業新聞社 (1989).
- 8) 和田八三久, 生嶋 明, “超音波スペクトロスコピー・基礎編”, 培風館 (1994).
- 9) 御子柴宣夫, 生嶋 明, “超音波スペクトロスコピー・応用編”, 培風館 (1994).
- 10) 藤島 啓, “ピエゾセラミックス”, 裳華房 (1993).
- 11) 見城尚志, 指田年生, “超音波モータ”, 総合電子出版 (1993).
- 12) 野中 勉, 超音波テクノ, **9** [7], 1 (1997).
- 13) R. W. Wood, A. L. Loomis, *Phil. Mag.*, **4**, 414 (1927).
- 14) 森口信男, *日化*, **54**, 949 (1933).
- 15) 森口信男, *日化*, **55**, 749 (1934).
- 16) 森口信男, *日化*, **55**, 751 (1934).

- 17) "Sonochemistry ", ed. by T. J. Mason, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1990).
- 18) "Chemistry with Ultrasound", ed. by T. J. Mason, The Society of Chemical Industry, Essex, UK (1990).
- 19) "Advances in Sonochemistry Volume 1", ed. by T. J. Mason, JAI Press LTD, London, UK (1990).
- 20) "Advances in Sonochemistry Volume 2", ed. by T. J. Mason, JAI Press LTD, London, UK (1991).
- 21) "Advances in Sonochemistry Volume 3", ed. by T. J. Mason, JAI Press LTD, London, UK (1993).
- 22) "Current Trend in Sonochemistry", ed. by G. T. Price, The Society of Chemical Industry, Cambridge, UK (1992).
- 23) 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).
- 24) 安藤喬志, 化学工業, **47**, 601 (1996).
- 25) 淵上寿雄, 野中 勉, "有機電解合成 - 実用化への進展 -", 化学工業社, p. 25 (1986).
- 26) 野中 勉, 田 憲儒, 化学と工業, **43**, 1976 (1990).
- 27) T. Nonaka, "New Challenges in Organic Electrochemistry", ed. by T. Osa, Gordon and Beach Science Publishers, UK, p. 1 (1998).

第2章 超音波電解装置の幾何学的形状の影響

2.1 緒言

超音波を化学反応系に応用する際、最も簡便に行うには水をはった超音波洗浄器中に反応セルを置くことによって実施できる。確かに超音波洗浄器の普及は、ソノケミストリーの研究全般の発展に大きく寄与したことには疑う余地のないところであり、その操作性の簡便さ故、この分野と直接関係のない研究者による偶然の研究成果も少なくない¹⁾。しかしながら、本来の使用目的が限定された超音波洗浄器を用いることには、温度の制御が困難であること、疎密波である超音波の反射、干渉および減衰などによって洗浄器中の位置による強度が異なることなどいくつかの問題点があり、必ずしも精密で再現性の高い実験が遂行されてきたわけではない。また、超音波洗浄器内ならびに反応セル内の音場は、洗浄器水位、セル底部の形状などに大きく依存することも反応の再現性を低下させる要因となっている²⁾。このように、超音波発振源を含む超音波反応装置の構成要素について綿密に検討することは超音波利用技術を化学反応系に対し応用展開する上で極めて重要であることが伺える。ところが、この種の基礎研究³⁻⁷⁾はこれまでのところそれほど活発には行われておらず、電気化学の領域に至っては応用展開のための方法論的指針は皆無である。電極反応は二次元界面である電極表面での電子移動により駆動される反応であるため、電極界面での超音波強度が反応の再現性に及ぼす影響は殊更著しいと考えられる。このため、反応セル、電極、超音波源の幾何学的形状、配置などの超音波電解装置の構成要素について詳細に検討することが、高精度かつ高再現性の実験を行うためにはまず重要となるであろう。また、もともと細胞破碎を目的として生化学の分野で使用されていた超音波振動子ホーンは入手のみならず超音波エネルギーの出力制御が容易であり、超音波発振源を直接反応系に導入することができるため反応の再現性ならびにエネルギーの効率が高く、現在ではソノケミストリーにおいて常用されつつある⁸⁻¹²⁾。従って、より精密な実験の遂行のために超音波振動子ホーンを用いることは、電極反応系においても極めて有効であると考えられる。さらには、この振動子ホーンを電極とし、電極自身が超音波振動することで、超音波の伝播により生じる諸問題を極小化することも可能であろう。

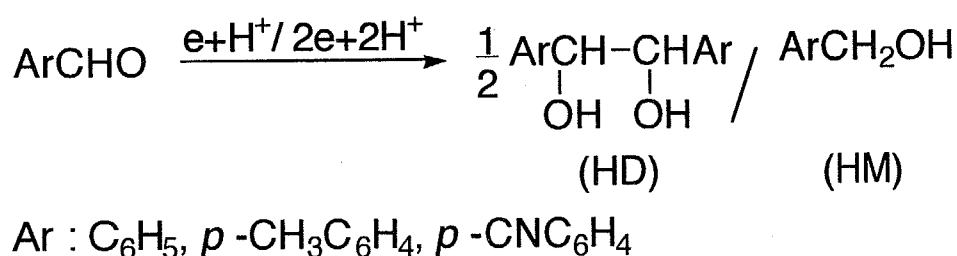
そこで、本章では電極ならびに超音波源の幾何学的形状、配置に着目し、電極に対して外部から超音波を照射する「超音波照射電極系」と電極自身が超音波振動する「超音波振動（発振）電極系」に大別して主題である「超音波電解装置の幾何学的形状の影響」

を考察する。

2.2「超音波照射電極系」では、超音波洗浄器内での電解槽ならびに作用電極の配置の影響を検証し、超音波源に洗浄器を用いる際の問題点ならび注意点について言及した。また、超音波振動子ホーンを導入した超音波電解を試み、洗浄器との相違を議論した。

2.3「超音波振動（発振）電極系」においては、超音波振動子ホーンの先端断面、側面の振動節部と腹部の3箇所それぞれを電極とする電極反応を比較検討し、超音波照射電極系との相違についても考察した。

なお、いずれにおいても有機電極反応のモデルとして、生成物（下記のHDとHM）の選択性制御の機作が熟知されている酸性溶液中での芳香族アルデヒドの電解還元反応（Scheme 2-1）を選定した¹³⁻¹⁷。



Scheme 2-1 Electroreduction of benzaldehydes to the corresponding hydrodimeric (HD) and hydromonomeric (HM) products.

2.2 超音波照射電極系

まず、超音波洗浄器内での電解槽および作用電極の配置の影響を検証するため、Fig. 2-1のAからDに示すような照射モードを設定した。Aは電解槽を洗浄器内に十分浸漬させ、作用極室を超音波振動子から離して配置した場合、Bは電解槽の底部のみを洗浄器内に浸し、作用極室は振動子の真上に来るように配置した場合、Cは電解槽を洗浄器内に十分浸漬させ、作用極室を振動子の真上に来るように配置した場合、DはCとセルの配置を全く同じにし、作用極面は超音波の進行方向に対し垂直にした場合である。また、Table 2-1にそれぞれの照射モードと無攪拌下、磁気攪拌子による機械攪拌下におけるベンズアルデヒドの電解還元反応の結果を示した。

このモデル反応では、Scheme 2-1に示されるように二つの生成物（HDとHM）が得られるが、超音波洗浄器内に電解槽を設置して電解すると電流効率（HD + HM）、HD生成

選択率ともに無攪拌、機械攪拌の場合より大きくなる。次章で詳述するが、これは基質の電解液バルクから電極界面への物質移動を促進する超音波効果のためである。

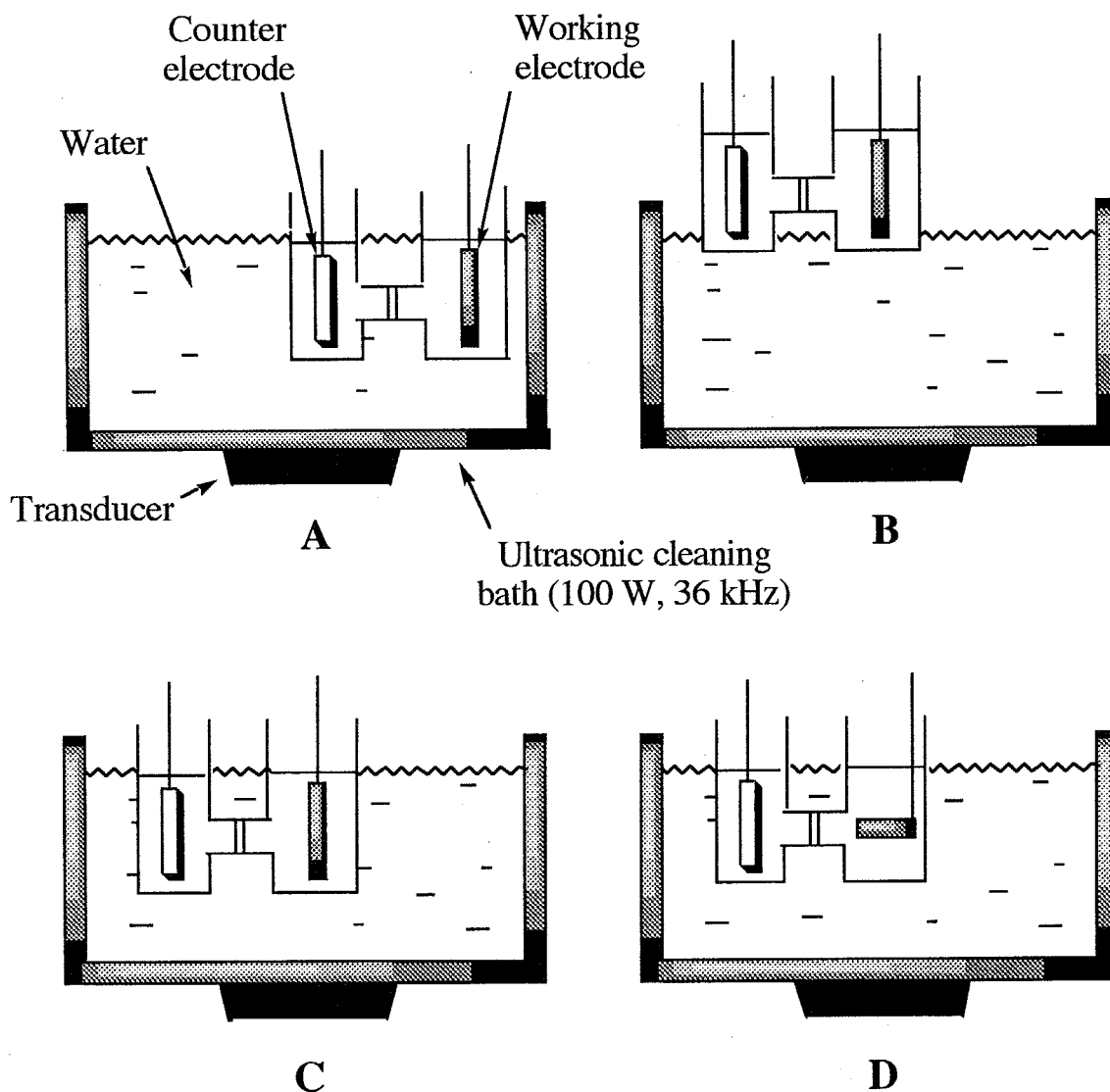


Fig. 2-1 Placement of cells and electrodes in an ultrasonic cleaning bath (100 W, 36 kHz). The cells were well-immersed in the bath (A, C, and D). Only the bottom of the cells was immersed in the bath (B). A working electrode chamber was placed in a corner (A) and centers (B, C, and D) of the bath. The working electrode surface was positioned parallelly (A, B, and C) and perpendicularly (D) to the propagating direction of ultrasonic waves.

Table 2-1 Electroreduction of benzaldehyde^{a)} in an ultrasonic cleaning bath (100 W, 36 kHz)

Stirring mode	Current efficiency	Product selectivity
	for [HD] + [HM] / %	for [HD] / %
Still	36	40
Mechanical ^{b)}	63	72
Ultrasonic A ^{c)}	66	72
Ultrasonic B ^{c)}	70	96
Ultrasonic C ^{c)}	69	97
Ultrasonic D ^{c)}	70	96

a) Electrolyzed by passing 0.5 F mol^{-1} at 20 mA cm^{-2} on a lead cathode in a $0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / 50 \% \text{ MeOH}$ solution ($1 \text{ M}=1 \text{ mol L}^{-1}$). b) Stirred by a rotating magnet bar. c) See Fig. 2-1.

従って、超音波洗浄器内での電解槽および作用電極の配置の影響については電流効率 (HD+HM)、HD生成選択率を指標とすることにより検証が可能となる。Table 2-1の結果より、この超音波効果は電極面の向きよりもむしろ超音波洗浄器内における電解槽の位置に強く依存していると言える。水中における36 kHzの超音波の波長が4 cm 強であることを考慮すればこれらは説明できる。すなわち、電解槽の大きさはこの波長と同程度であるため電解槽内の音場はどの位置においてもそれほど大差がなく、電極面の向きの影響はある程度無視できるものと考えられる。しかし、超音波洗浄器はこの波長よりも十分大きいために洗浄器内の音場は、反射、干渉および減衰などにより複雑化しており、電解反応は作用極室が配置された位置に大きく反映されるものと思われる。また、超音波洗浄器内の音場は、洗浄器水位に大きく依存することも知られており²⁾、超音波化学反応の再現性を低下させる要因となっている。したがって、高精度かつ高再現性の実験を行うためには、音源からの超音波の伝播指向性、電極表面の距離や角度などを十分精密に制御できる電解装置が不可欠であり、超音波源として洗浄器を用いることは適当でないことが伺える。

これに対し、超音波振動子ステップホーンは超音波発振源を直接反応系に導入することができ、そのため電極反応系においては音源と電極表面との距離や角度などをより精密に制御でき、さらには重要なパラメータである超音波エネルギーの出力制御が容易であることも魅力的である。そこで、超音波振動子ホーンを導入した超音波電解を試み、洗浄器との比較検討を行うとともに音源であるホーン先端部と電極との距離依存性について

も考察した。Fig. 2-2に超音波振動子ホーンを配した電解セルの概略図を、またTable 2-2に

メチルベンズアルデヒドの還元反応 (Scheme 2-1) をモデルとした電解結果を示す。

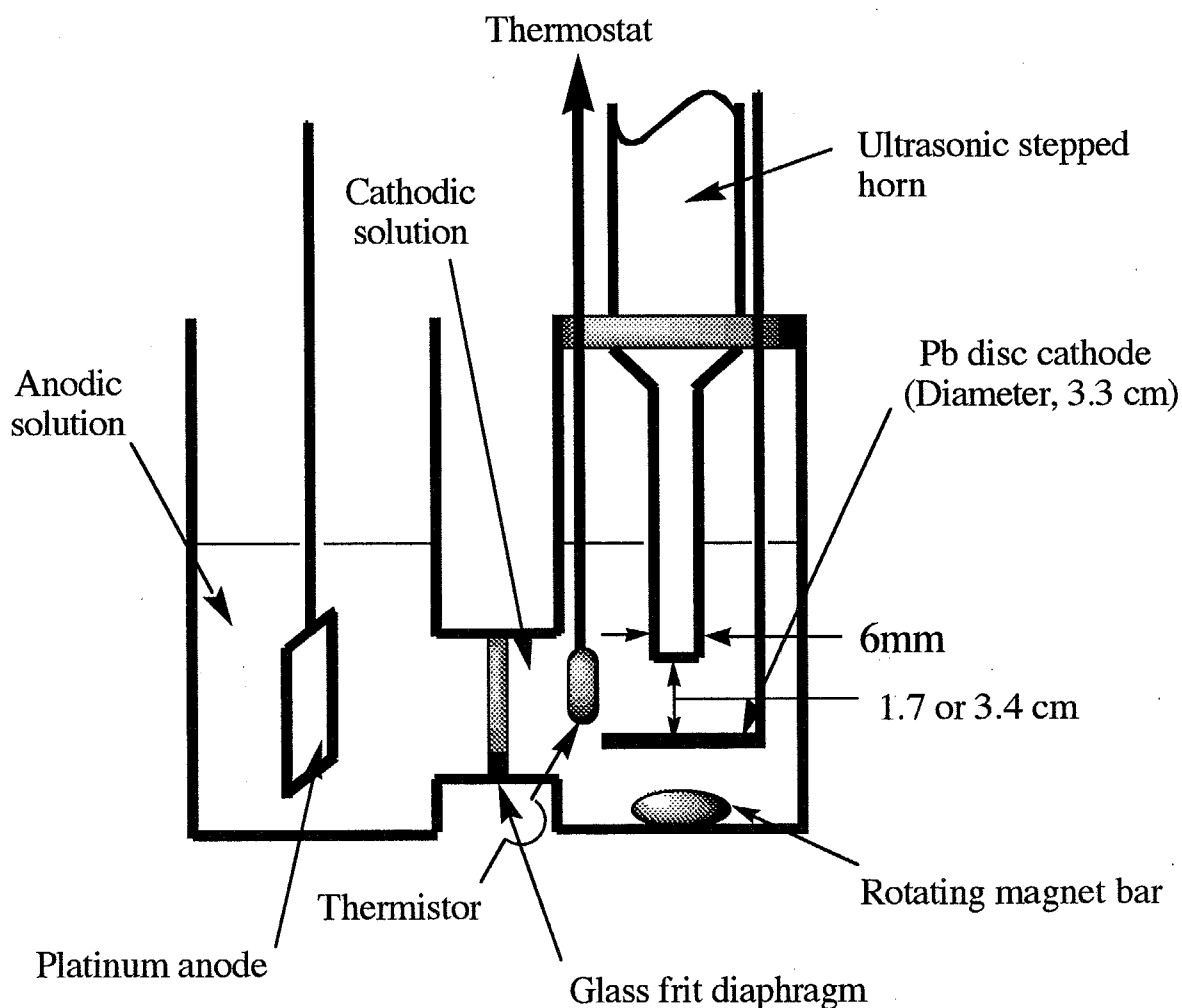


Fig. 2-2 Electrolytic cell with an ultrasonic horn (a titanium alloy rod with 6 mm diameter, 0-20 W, 20 kHz).

Table 2-2の結果から、超音波振動子ホーンは前述のように電解液に直接振動源を浸漬させるため、出力100 Wの洗浄器による超音波効果とほぼ同等の効果をおよそ10分の1の出力で達成できることが判る。また電極反応の反応場は電極界面であるため、超音波効果はホーンの先端と電極との距離に大きく依存するが、距離を一定にさえすれば、出力強度に応じた超音波効果を再現できることが明らかとなった。

以上の結果より電解液中に浸漬した超音波振動子ホーンを用いることで、超音波効果を効率的に観測できることが示されたが、より精密な実験を必要とする場合にはまだい

Table 2-2 Electroreduction of *p*-methylbenzaldehyde^{a)} at various stirring / irradiation modes

Stirring mode	Current efficiency for [HD] + [HM] / %	Product selectivity for [HD] / %
Still	35	0
Mechanical ^{b)}	74	67
Ultrasonic ^{c)}	77	99
Ultrasonic ^{d, e)}	72	93
Ultrasonic ^{d, f)}	80	96
Ultrasonic ^{d, g)}	89	98
Ultrasonic ^{g, h)}	70	94

a) Electrolyzed by passing 0.5 F mol^{-1} at 20 mA cm^{-2} on a lead cathode in a $0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ / $50 \text{ \% MeOH}$ solution. b) Stirred by a rotating magnet bar. c) Cathode was positioned 6 cm apart from the bottom of an ultrasonic cleaning bath (100 W, 36 kHz). d) The cathode was positioned 1.7 cm apart from the top of an ultrasonic horn (0.6 cm diameter, 20 kHz). e) Ultrasonic power, 4W. f) 8W. g) 12W. h) The cathode was positioned 3.4 cm apart from the top of the horn.

くつかの問題が残る。たとえば、超音波が反応系中において定常波を形成すれば節と腹が生じるため、電極表面に達する波動が節部か腹部かによりその効果に差があるはずである。すなわち、常用される周波数数十kHzの超音波の水中における波長は数cmであるから、超音波振動子ホーンと電極との距離が4分の1波長ごとに超音波効果が周期的に変わることになる。もちろん超音波の到達エネルギーが音源からの距離に対し、指数関数的に減少することによる複雑性があるにしても、超音波効果の4分の1波長ごとの周期性は実際には不明瞭であった。これは電解槽内壁面からの反射波が複雑に錯綜するためであり、理論上は定常波が形成されるような電解槽設計を行えば解決される問題ではあるが、实际的ではないと考えられる。また、電極表面位置における超音波エネルギー（音波強度）を直接計測することができれば実験の精度を格段に高めることができると思われるが、今のところ様々な手法や装置が開発されつつある段階であり^{3,7)}、精度、実用性のいずれからみても極めて不十分である。次章において登用するキャビテーション計により一定の成果が得られているが、限られたものである。このため、ここで述べた超音波照射電極系では、反応セル、電極、超音波源の幾何学的形状、配置などの反応装置の構成要素に細心の注意を払う必要があることが示唆される。

2.3 超音波振動（発振）電極系

前節で述べた超音波照射電解では超音波源から電極に超音波が照射されるものであるが、反射、干渉、減衰などのため反応装置の構成要素に細心の注意を払う必要があり、精密な制御が困難である。そこでこの問題を克服するため、電極自身が超音波振動する超音波振動（発振）電極を着想した。すなわち、電極自体を超音波振動させることにより、超音波が電解液中を伝播するために生起する諸問題を回避または極小化することを試みた。厳密に言えば超音波の散乱による電解槽内壁面からの反射や干渉の影響は絶無とはいえないが、この電極上における超音波強度は伝搬中の減衰を考慮する必要がないので、発振体の出力そのものと見なすことができる。

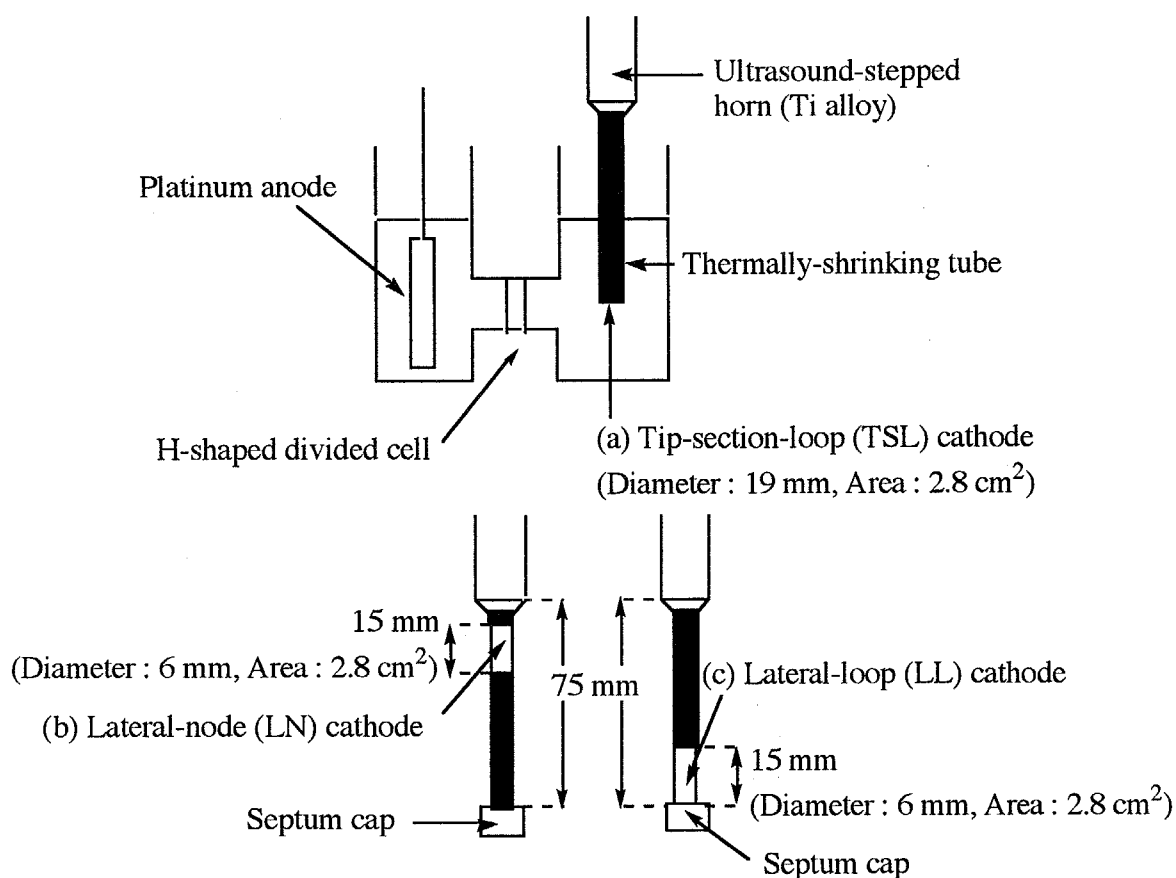


Fig. 2-3 Ultrasound-vibrating electrodes.

超音波振動電極としては超音波振動子ホーン（チタン90 % - アルミニウム 6 % - バナジウム 4 % 合金）自身を用い、その先端断面（Fig. 2-3 (a) TSL陰極）、側面の振動節部（Fig. 2-3 (b) LN陰極）と腹部（Fig. 2-3 (c) LL陰極）の3箇所それぞれを電極面とし、それ以外の部分は熱収縮チューブあるいはセプタムキャップにより絶縁被覆した。また、

モデル電解反応には超音波照射電極系と同様、ベンズアルデヒド類の陰極還元 (Scheme 2-1) を選定した。

Fig. 2-4にTSL陰極上での *p*-シアノベンズアルデヒドの電解還元結果を示す。この結果から明らかなように、いずれの電流密度においても電極を超音波振動させることにより電流効率ならびにHD生成選択率が著しく向上した。また、電極自身は超音波振動させず洗浄器により外部から超音波を照射するいわゆる超音波照射型との比較においても、それほど大きな大差が見受けられないことから、超音波効果の本質的原理は同質のものと見なして差し支えないと思われる (Fig. 2-5)。

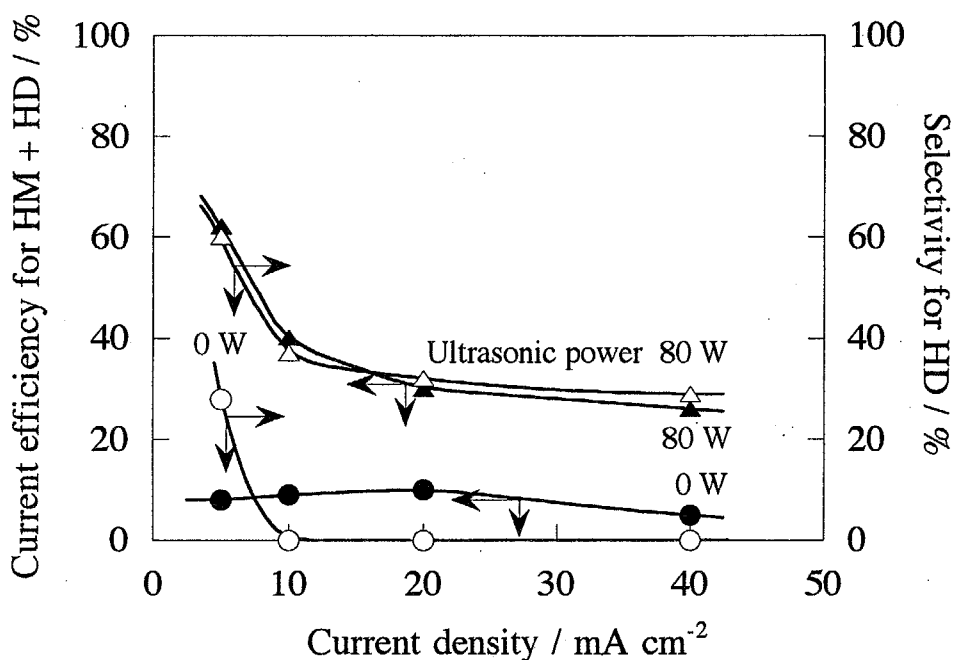


Fig. 2-4 Current efficiency for HM + HD and selectivity for HD in electroreduction of *p*-cyanobenzaldehyde on the tip-section-loop (TSL) cathode of an ultrasound-stepped horn (20 kHz). Ultrasonic power : 0 W (●, ○), 80 W (▲, △).

一方、超音波振動子ホーンの側面部 (LN、LL陰極) を電極とした場合においては、ホーンの先端をセプタムキャップにより超音波遮蔽しており、音圧計ならびキャビテーション計の測定により電解液への超音波の伝搬がないことを確認しているにも拘わらず、出力強度の増大に伴い電流効率およびHD生成選択率が向上するという超音波効果が発現した。また、腹部 (LL陰極) においてその作用効果が節部 (LN陰極) に比して大きいことは大変興味深く、先端断面電極あるいは照射型の電極 (いずれも第2章にて後述するキャ

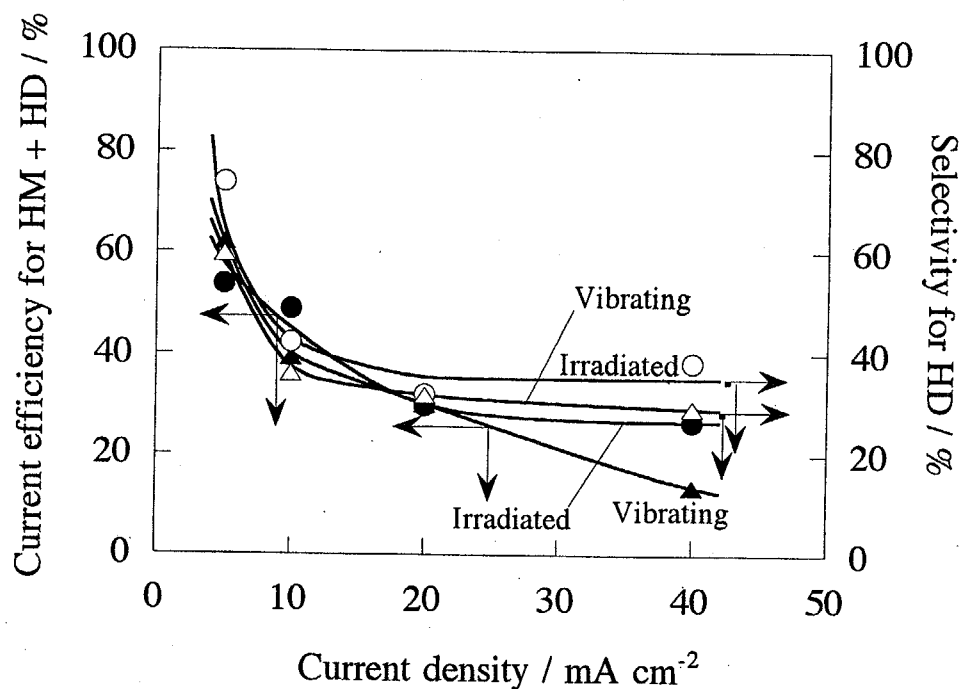


Fig. 2-5 Electroreduction of *p*-cyanobenzaldehyde on the vibrating (20kHz, 80W) and irradiated (38kHz, 120W) cathodes of an ultrasound-stepped horn.

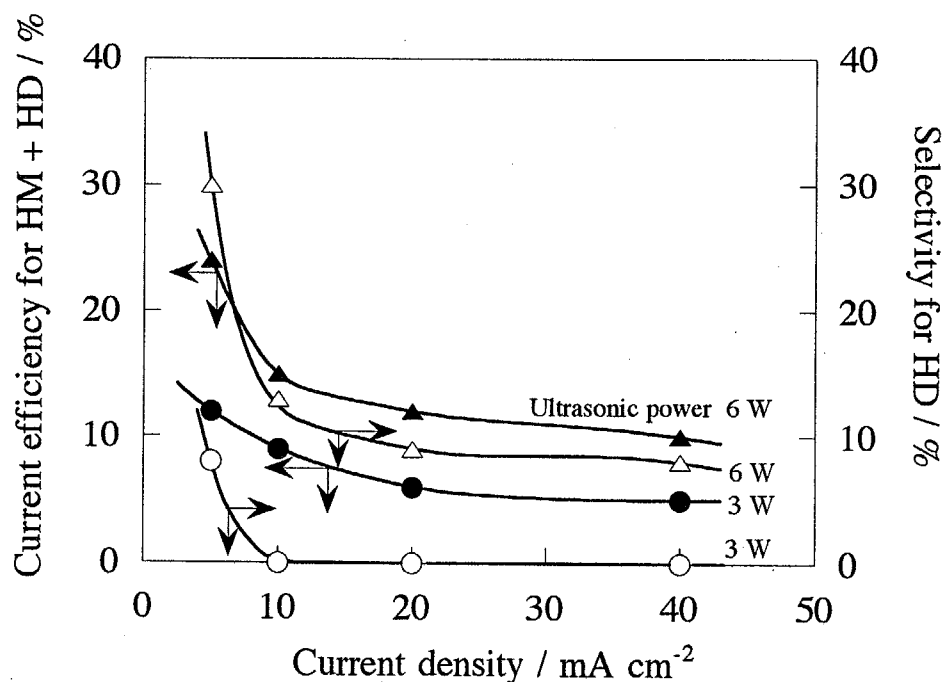


Fig. 2-6 Current efficiency for HM + HD and selectivity for HD in electroreduction of *p*-cyanobenzaldehyde on the lateral-node (LN) cathode of an ultrasound-stepped horn (20 kHz). Ultrasonic power : 3 W (●, ○), 6 W (▲, △).

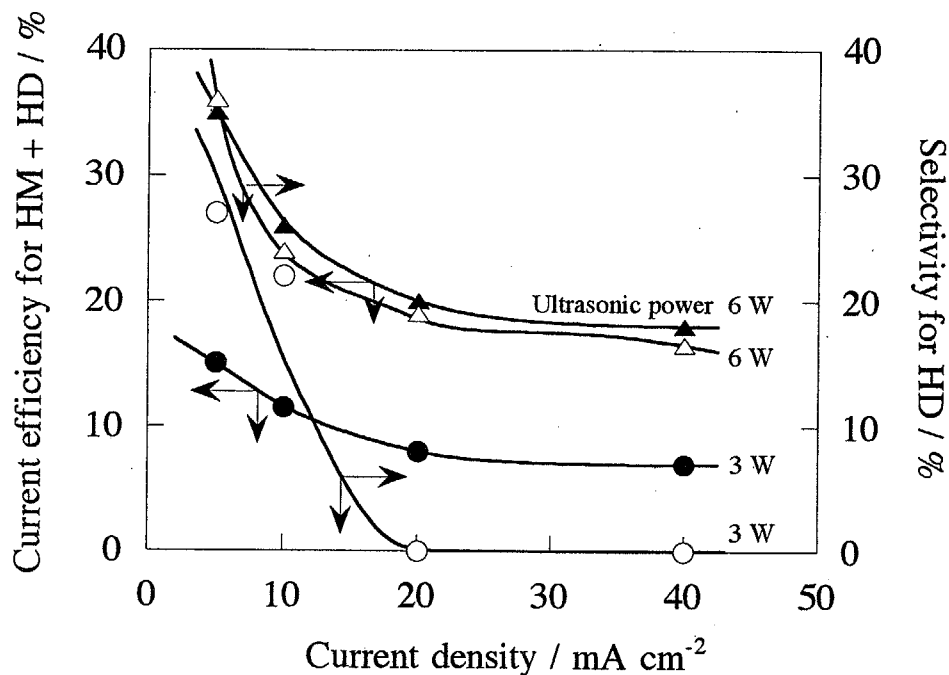


Fig. 2-7 Current efficiency for HM + HD and selectivity for HD in electroreduction of *p*-cyanobenzaldehyde on the lateral-loop (LL) cathode of an ultrasound-stepped horn (20 kHz). Ultrasonic power : 3 W (●, ○), 6 W (▲, △).

ビテーション現象による物質移動促進効果) とはその機作を異にしていることが考えられる (Fig. 2-6およびFig. 2-7)。しかしながら、これは超音波振動子ホーン (ステップホーン) 自身の振動分布 (Fig. 2-8) に基づいた考察¹⁸⁾ により説明できるものである。すなわち、側面電極は電極界面に対して平行に振動しているため、電極に接した電解液 (ほとんど静止していると仮定) の電極に対する相対的な流れが生じ、物質移動が促進されたものと考えられる。また、腹部 (LL陰極) においてその作用効果が大きいことも超音波振動子ホーンの振動分布から説明できるものであり、これは腹側の振動変位ならびに速度変位が節側よりも大きいため、腹部電極に接した電解液の電極に対する相対流速が節部のものより速くなることに起因していると結論付けられる。

以上の結果から、超音波振動電極系においても超音波効果が発現することが確認された。また、超音波振動電極系は前述のように電極と超音波源の距離を考慮する必要がないことから反応の再現性、制御性においては有利であるが、振動子ホーンと異なる材質の電極の場合にはホーンへの接合方法に工夫を要するなど、今後の課題も皆無ではない。

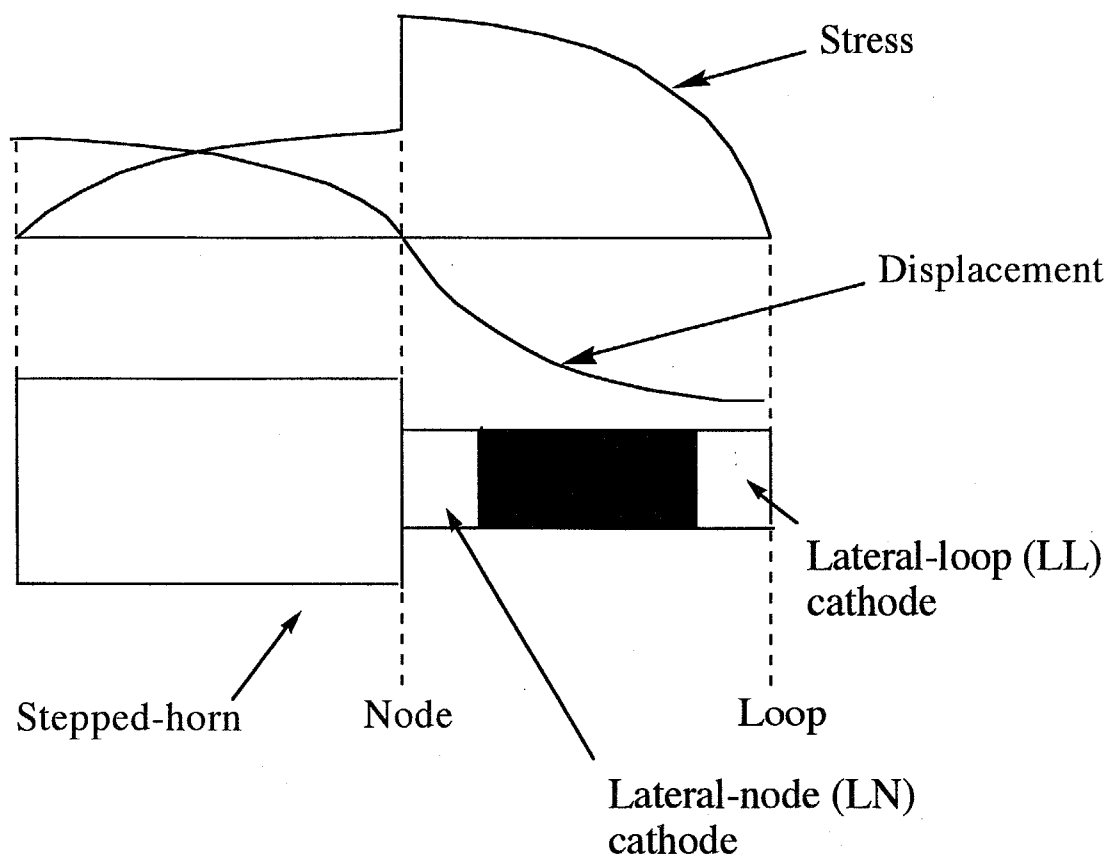


Fig. 2-8 Distribution of vibration in an ultrasound-stepped horn.

2.4 結論

超音波利用技術を有機電極反応へ応用展開するための方法論的指針の確立を指向し、電極ならび超音波源の幾何学的形状、配置などの超音波電解装置の構成要素について検討した。その結果、超音波源に洗浄器を用いる場合には、殊更、電解槽の配置の影響が絶大であり、高精度かつ高再現性の実験を行うためには、細心の注意を払う必要があることが明らかとなった。一方、音源として超音波振動子ホーン、更にはホーン自身を電極として用いることで反応の制御性およびエネルギーの効率性は洗浄器の場合に比して向上した。しかしながら、粗密波である超音波を利用するには伝播により生じる諸問題は不可避であり、反応セル、電極、超音波源の幾何学的形状、配置などの反応装置の構成要素について予め詳細に検討することが重要であると言える。また、本章の論旨から些か逸脱するが、ホーンの側面部を電極とする側面電極系において発現する超音波効果は、先端断面電極あるいは照射型の電極によるものとその機作を異にしているという超

音波化学の学理的側面における重要結果も得られた。

参考文献

- 1) S. V. Ley and C. M. R. Low, "Ultrasound in Synthesis", Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, p. 18 (1989).
- 2) 森田克美, "超音波洗浄器", 近代編集 (1989).
- 3) T. J. Mason, "Current Trend in Sonochemistry", ed. by G.T.Price, The Society of Chemical Industry, Cambridge, UK p. 148 (1992).
- 4) P. D. Martin, "Current Trend in Sonochemistry", ed. by G.T.Price, The Society of Chemical Industry, Cambridge, UK p. 158 (1992).
- 5) T. Kimura, M. Fujita, H. Sohmiya and T. Ando, *Ultrasonics Sonochem.*, **3** [3], S157 (1996).
- 6) H. Nomura, S. Koda, K. Yasuda and Y. Kojima, *Ultrasonics Sonochem.*, **3** [3], S153 (1996).
- 7) H. Nomura, S. Koda, K. Yasuda and Y. Kojima, *Ultrasonics Sonochem.*, **34**, 555 (1996).
- 8) T. J. Mason, "Sonochemistry", ed. by T. J. Mason, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 60 (1990).
- 9) T. J. Goodwin, "Chemistry with Ultrasound", ed. by T. J. Mason, The Society of Chemical Industry, Essex, UK, p. 159 (1990).
- 10) D. Bremner, "Advances in Sonochemistry Volume 1", ed. by T. J. Mason, JAI Press LTD, London, UK, p. 1 (1990).
- 11) G. T. Price, "Current Trend in Sonochemistry", ed. by G. T. Price, The Society of Chemical Industry, Cambridge, UK p. 1 (1992).
- 12) J. Lindley and T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, **16**, 275 (1987).
- 13) P.-C. Cheng and T. Nonaka, *J. Electroanal. Chem.*, **269**, 223 (1989).
- 14) L. N. Nekrasov, L. N. Vykhodtseva, A. P. Korotkov and L. P. Yureva, *Sov. Electrochem.*, **13**, 628 (1977).
- 15) C. Z. Smith and J. H. P. Utley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 483 (1981).
- 16) G. Farnia, G. Sandona, R. Fornasier and F. Marcuzzi, *Electrochim. Acta*, **35**, 1149

(1990).

- 17) P.-C. Cheng, T. Nonaka and T.-C. Chou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1911 (1991).
- 18) 根岸勝雄, “超音波技術”, 東京大学出版 (1992).

第3章 有機電極反応における物質移動促進効果

3.1 緒言

今日では教科書的事例となった超音波利用によるグリニア試薬調整法では、その生成速度が数万倍にも達する場合があるという¹⁾。この効果の本質的原理については諸説紛々あるが、キャビテーションによるMg金属表面の不動態層の除去ならびに有機ハロ化合物の金属表面への物質移動促進が有力な要因として考えられる。いずれにしても、70余年前森口が明言したようにグリニア試薬生成反応のような固-液不均一系反応に対する超音波の反応促進効果は著しい²⁻⁴⁾。有機電極反応もまた電極(固体)と反応基質分子(電解液に溶存)間において電子授受を行う典型的な固-液不均一系反応であり、前章で実施したマクロスケールの芳香族アルデヒド還元においても、超音波効果(反応促進)の発現が電流効率の増加等によって示された。一方、電気化学反応の速度は電流密度によって表されるため、電流密度を測ることはその電極反応の速度を直接求めることになる⁵⁾。従って、ボルタンメトリーを用いれば上記の超音波による反応促進が、電流密度の増大などの側面から観察できるものと考えられる。とりわけ、定常法によるボルタンメトリー測定から得られる拡散限界電流密度は基質分子の電解液バルクから電極界面への物質移動の指標となるものであり、上記測定法を用いることは超音波による超高速流の効果を定量的に観測する上で極めて有力な手段となる。さらに、*p*-メチルベンズアルデヒドの電解還元反応においては物質移動現象を考慮に入れたシミュレーションが既に確立されており⁶⁻⁸⁾、これを適用することで超音波効果を理論的側面から解明することもまた有効であろう。

ところで、第1章「序論」において超高速流がキャビテーション現象によってもたらされると述べたが、これ以外にも超音波が液体中を伝搬することにより直進流が生じることが知られている⁹⁾。しかしながら、電気化学を含めた固-液不均一系反応において発現する物質移動促進効果がいずれの超音波作用によってもたらされるのかは全く不明である。従って、この効果の本質的原理を解明することもまた必須であり、その後の広範な型の有機電極反応さらには有用な有機電解合成への応用展開を図る上で極めて重要な知見になると考えられる。

そこで、本章ではまず有機電極反応における超音波効果、特に超高速流による物質移動促進効果をボルタンメトリーにより評価するとともに物質移動現象を考慮に入れたシミュレーションを導入し、理論的な解析も行った。また、依然不明とされてきた超音波

の物質移動促進効果とキャビテーションあるいは直進流の関係を解明するため、キャビテーションの強度を定量的に実測できるシステムを導入し、物質移動促進効果の本質的原理をキャビテーションの生起と関連付け実験的に検証した。さらには、キャビテーションへの影響因子として挙げられる超音波伝搬媒体すなわち電解液の種類の影響についても検討し、本章の主題である「有機電極反応における物質移動促進効果」を展開する。

3.2 ボルタンメトリーによる超音波効果の評価

第2章でモデル反応に当用した芳香族アルデヒドの電解還元反応は、合成的側面からのみならずボルタンメトリーを中心とした電気化学測定においても極めて多くの研究がなされてきた¹⁰⁻¹²⁾。特に、酸性水溶液中における *p*-メチルベンズアルデヒド還元 のボルタンメトリー測定を定常法により実施すると、電位変化に対する飽和電流が得られる⁶⁾。この飽和電流は基質分子の一電子還元に対応しており、この電位領域においては電解速度が拡散のみに支配されていることから拡散限界電流とも言われ、この電流値が大きいほど物質移動速度が速いことになる。そこで本節ではまず、超音波照射による超高速流を定量的に解析するため、酸性水溶液中における *p*-メチルベンズアルデヒド還元 のボルタンメトリー測定を様々な超音波出力強度下において行った (Fig. 3-1)。

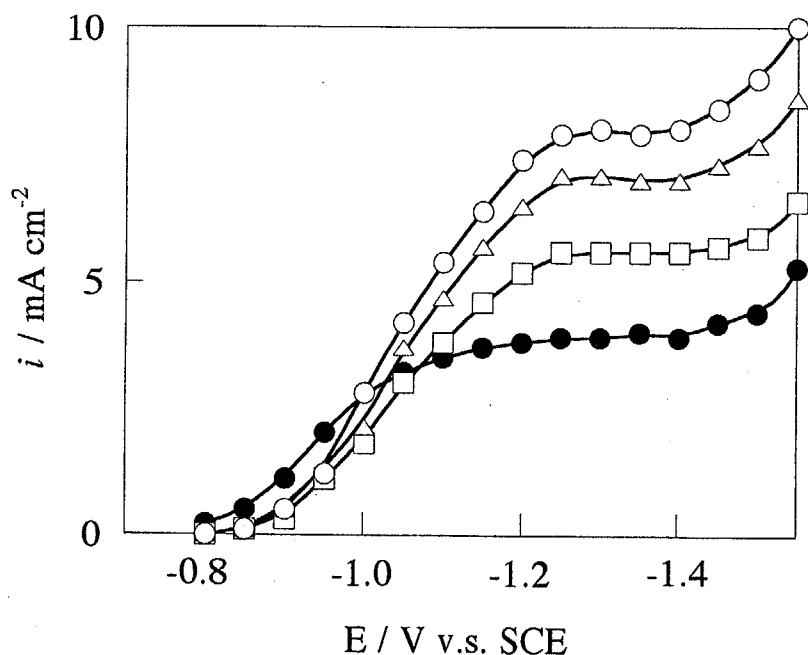


Fig. 3-1 *i*-*E* curves for *p*-methylbenzaldehyde at a lead cathode in H_2SO_4 / 50 % MeOH under ultrasonic irradiation with various powers. Ultrasonic power : 0 W (Mechanically stirred) (●), 4 W (□), 8 W (△), 12 W (○).

このボルタンモグラムより、機械攪拌下および超音波照射下のいずれの場合においても飽和電流（拡散限界電流）が得られており、この電流値は機械攪拌より超音波照射下で、さらには超音波出力が大きいほど増加する。つまりこれは、超音波照射による物質移動促進が超音波の出力強度の増大に伴い大きくなることを如実に示している結果である。では一体、超音波照射による物質移動は如何程度のものであろうか。そこで、それぞれの超音波出力強度下での拡散限界電流密度を回転円盤電極により得るためには、どの程度の回転数が必要とされるかをLevichの式 (Eq.3-1) ¹³⁾ により推算した (Table 3-1)。

$$i_L = 0.620nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^* \quad (\text{Eq. 3-1})$$

ここで、 i_L 、 n 、 F 、 D 、 ω 、 ν および C^* はそれぞれ、拡散限界電流密度、反応電子数、ファラデー定数、拡散係数、回転円盤電極の回転数、動粘度および基質のバルク濃度である。また、拡散係数ならびに動粘度においては文献値を引用した ($D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\nu = 0.0253 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ⁶⁻⁸⁾。

Table 3-1 Values of limiting current density obtained under ultrasonic irradiation with different powers and equivalent rotation speed calculated from Levich equation

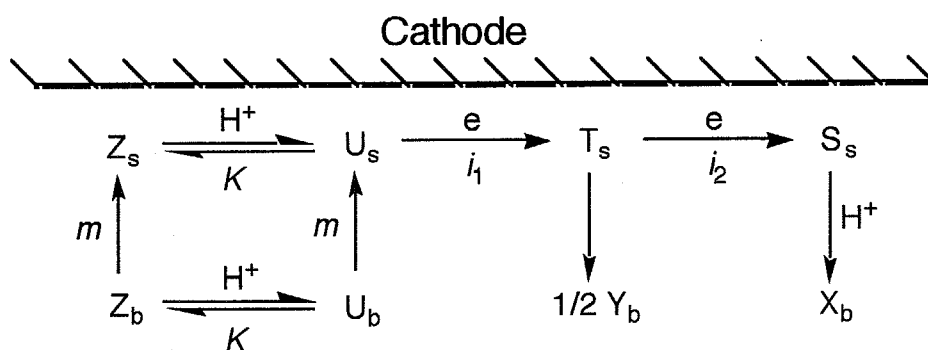
Ultrasonic power / W	Limiting current density / mA cm ⁻²	Equivalent rotation speed / rpm
4	5.3	1022
8	6.8	1682
12	7.7	2156

この結果から、10 W前後の出力強度下における拡散限界電流値は、回転電極におけるおよそ2000 rpmの回転数という技術的実用がかなり困難な値に相当することが分かる。勿論、出力を稼ぐことのできる超音波発振装置を用いれば、さらに大きな物質移動を得ることが可能と考えられ、超音波照射による超高速流利用の魅力の一端を窺うことができる。

このような、超音波照射による拡散限界電流値の増加はマレイン酸ジメチル、アントラセンの電解還元、トリフェニルアミンの酸化等のボルタンメトリー測定においても同様に観測しているが、ここでは割愛する。

3.3 シミュレーションによる超音波効果の理論的解析

第2章において述べたように酸性溶液中における芳香族アルデヒドの電解還元反応では、一電子還元されたラジカルのカップリングによるピナコール体 (HD) ならびにベンジルアルコール体 (HM) が生成する。また、この生成物選択性は反応系の攪拌状態に依存することが明らかとなっており、HDとHMの生成比 (生成物選択率) については、定説化された反応機構 (Scheme 3-1) に基づき、物質移動現象を考慮に入れた数学的な解析がなされている⁶⁾。一方、3.1ではボルタンメトリー測定の結果から、この電解還元反応に及ぼす超音波効果が物質移動促進に起因していることが示唆されたわけだが、本節では上述の数学的解析すなわちシミュレーションにより超音波効果を理論的に解析する。つまり、超音波照射下で得られる物質移動速度からシミュレーションにより生成物選択性を算出し、超音波照射電解の実測値と比較検討するものである。



Z: ArCHO

m : Mass transfer coefficient

U: ArCHOH⁺

T: ArCHOH[•]

Subscripts

S: ArCHOH⁻

b: In the bulk solution

Y: ArCH(OH)CH(OH)Ar

s: On the electrode surface

X: ArCH₂OH

K: Equilibrium constant

i : Current density

Scheme 3-1 Mechanistic reaction scheme for the reduction of *p*-methylbenzaldehyde in an acidic solution.

Scheme3-1において、アルデヒド種の電極界面への物質移動係数を m 、濃度を C とすればEq. 3-2 が与えられる。

$$\frac{VdC}{Adt} = -\frac{i_L}{F} = -mC \quad (\text{Eq. 3-2})$$

ここで、 V 、 A 、 t 、 i_L および F はそれぞれ、電解液容積、電極表面積、電解時間、1電子還元の特異電流密度およびファラデー定数である。一方、3.1のFig. 3-1における特異電流密度 (i_L) から、Eq. 3-2を用いて各超音波強度における物質移動係数 m を求めることができる (Table 3-2)。

Table 3-2 Mass transfer coefficients (m) for *p*-methylbenzaldehyde estimated from limiting currents (i_L) under ultrasonic irradiation^{a)}

Ultrasonic power / W	$m / \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$
0 ^{b)}	3.9
4	5.5
8	7.0
12	8.0

a) The cathode was positioned 1.7 cm apart from the top of an ultrasonic horn (0.6 cm diameter, 20 kHz). b) Mechanically stirred.

数学式の誘導の手順は省略するが、この m の値を用いてEq. 3-2を解くことによりEq. 3-3および3-4で定義される生成物選択率が算出される。

$$\text{Selectivity for Y} = \frac{\Delta[Y]}{\Delta[X] + \Delta[Y]} \times 100 [\%] \quad (\text{Eq. 3-3})$$

$$\text{Selectivity for X} = \frac{\Delta[X]}{\Delta[X] + \Delta[Y]} \times 100 [\%] \quad (\text{Eq. 3-4})$$

ここで、 $\Delta[X]$ ならびに $\Delta[Y]$ はそれぞれ時間 t 後の4, 4'-ジメチルヒドロベンゾイン (X) と

-メチルベンジルアルコール (Y) の生成量である。このような手順により、Fig. 3-2

の脚注に示した電解条件下における生成物選択率をシミュレーションした結果がFig. 3-2の実線で与えられる。また、Fig. 3-2のプロットは実際にマクロスケールの電解反応を行った場合の実験値であるが、物質移動を前提とした理論曲線との良い一致が認められた。このことにより、有機電極反応における超音波効果の一つとして、物質移動促進が理論的にも検証され、また生成物選択率が超音波出力で制御し得ることも明らかにされた。

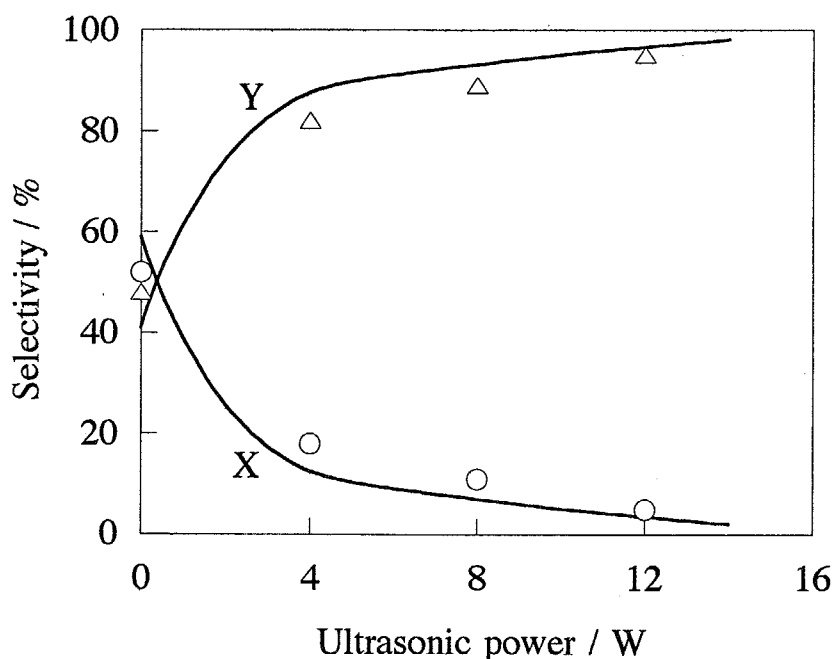


Fig. 3-2 Product-selectivities calculated (curves) and experimentally obtained (plots) for 4,4'- dimethylhydrobenzoin (Y) and *p*-methylbenzyl alcohol (X) in the *p*-methylbenzaldehyde reduction. Selectivity for X (○) and Y (△). Electrolyzed by passing 0.5 F mol^{-1} at 20 mA cm^{-2} on a lead cathode in a $0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4 / 50 \% \text{ MeOH}$ solution.

3.4 物質移動促進効果の発現原理と機構の解明

超音波による物質移動促進がボルタンメトリーの電流値あるいは有機電解合成における電流効率や生成物選択性などに対し、極めて著しい影響を与えることは前述のとおりである。ところが、3.1「緒言」にも述べたようにこの物質移動促進のメカニズムが、超

音波のいかなる物理作用によるのかは不明確であった。勿論、固-液不均一界面においてキャビテーション現象が超高速流をもたらすこと、さらには超音波が液体中を伝搬することにより直進流が生じることはこれまでの超音波の学理で明らかにされているところである。しかしながら、電気化学を含めた固-液不均一系反応において発現する物質移動促進効果とキャビテーションあるいは直進流の関係は全く不明である。

そこで本節では電解系においてキャビテーションが生起しているか否か、またキャビテーションによってのみ著しい物質移動促進効果が発現されるかどうかについてキャビテーション計を用いて精査し、超音波による物質移動制御のための技術的原理を解明し、キャビテーション生起と物質移動速度増加の定量的関係を検討した。Fig. 3-3は*p*-メチルベンズアルデヒドの電解還元反応系における超音波照射出力とキャビテーション計の示度との関係を示したものである。

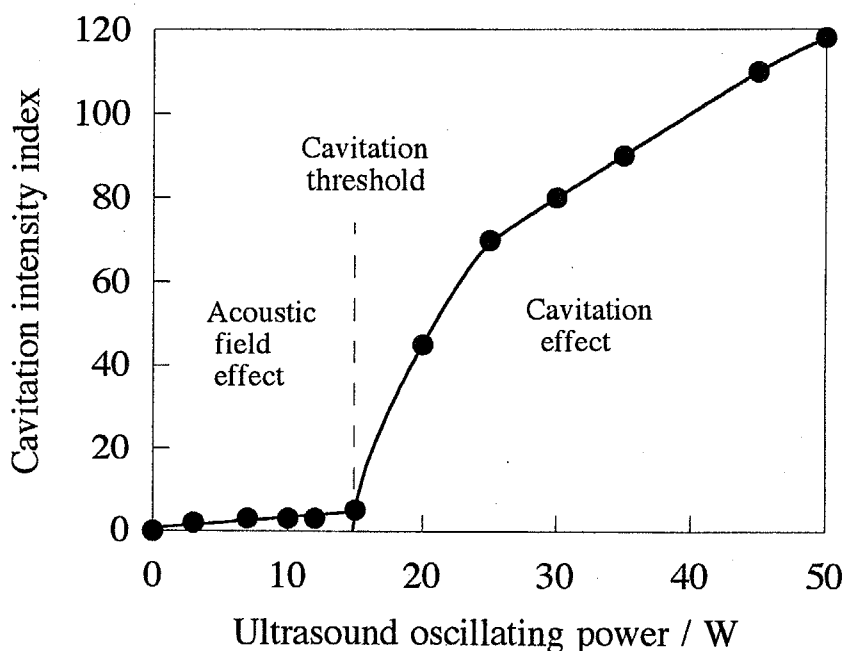


Fig. 3-3 Relationship between cavitation intensity index and ultrasound oscillating power in a catholyte for the reduction of *p*-methylbenzaldehyde.

この結果から明らかなように、超音波出力を増加させても15 Wの出力に達するまでキャビテーションは全く生起していないが、出力強度が15 W以上になると急激にキャビテーションが起こりはじめ出力強度の増大に伴いキャビテーションメータの示度は増加

した。つまり、この場合はキャビテーションが生起する出力強度、すなわちキャビテーション閾値が15 Wであることを示している。また、本実験において用いたキャビテーションメータは、キャビティの圧壊に伴う雑音（キャビテーション雑音という）の大きさをマイクロフォンにより検出する装置であり、メータの示度が大きいほどキャビティが相対的に多く発生していることを示している。従って、閾値以上の出力におけるメータの示度の増大は、キャビティの相対的な量の増加によるものである。

一方、*p*-メチルベンズアルデヒドの電解還元反応系における物質移動速度の指標が定常法によるボルタンモグラムの限界電流密度 (i_L) で与えられることは3.1で述べた。そこで引き続き、様々な超音波出力強度下における拡散限界電流密度を測定した (Fig. 3-4)。この結果から分かるように、 i_L 増加の臨界超音波照射出力は15 Wであり、まさに上記のキャビテーション閾値と対応していることが認められる。また、閾値以上の出力強度下では拡散限界電流密度 i_L が出力の増加すなわちキャビティの相対的な量の増加に伴い増大していくことも Fig. 3-4 と Fig. 3-5 との対応から伺える。

また、マクロ電解における全電流効率 (HD+HM)、さらにはHD生成選択率もこの15Wのキャビテーション閾値を境に急増することが明らかとなった (Fig. 3-5)。

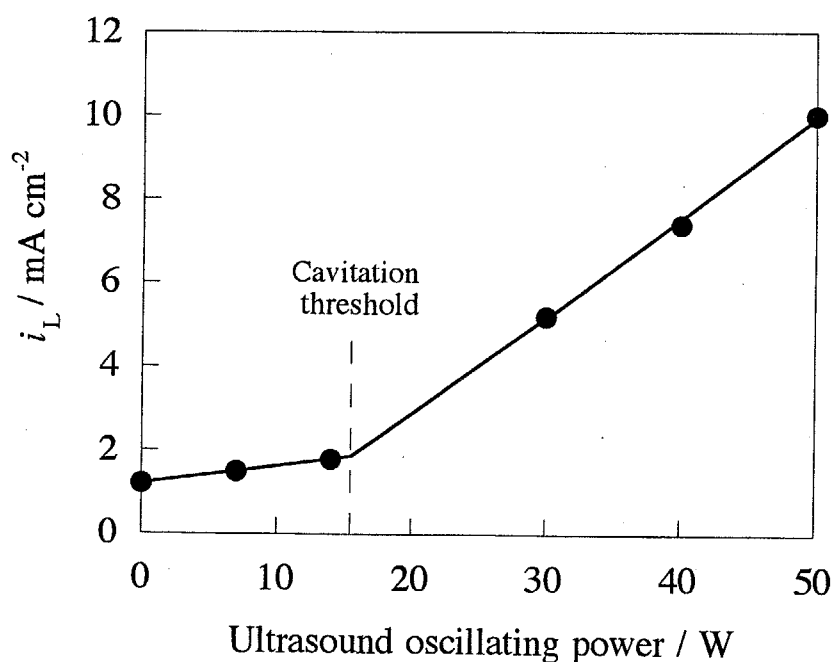


Fig. 3-4 Relationship between limiting current density (i_L) and ultrasound oscillating power in the reduction of *p*-methylbenzaldehyde.

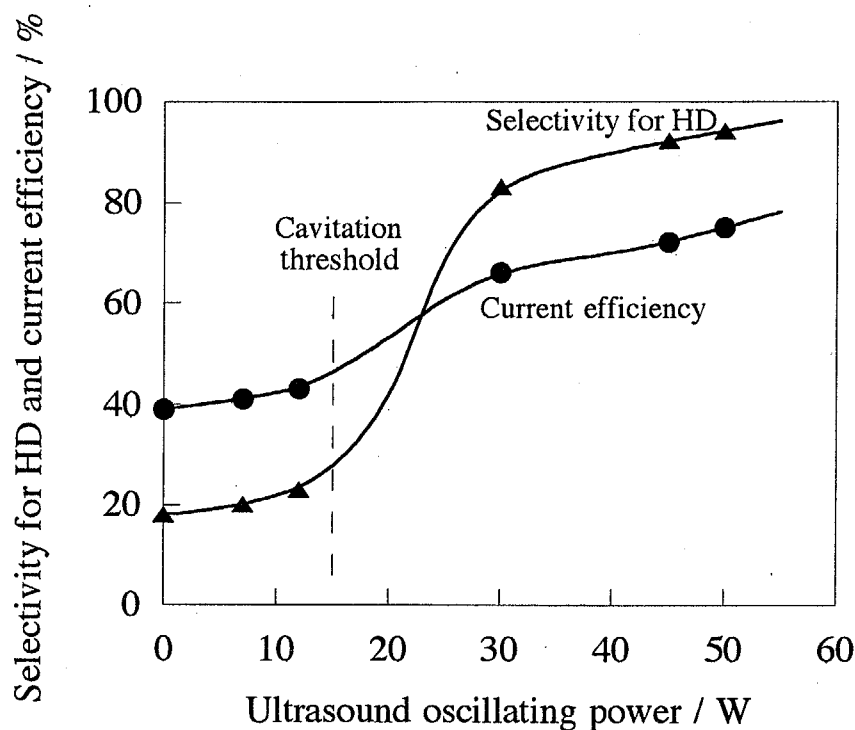
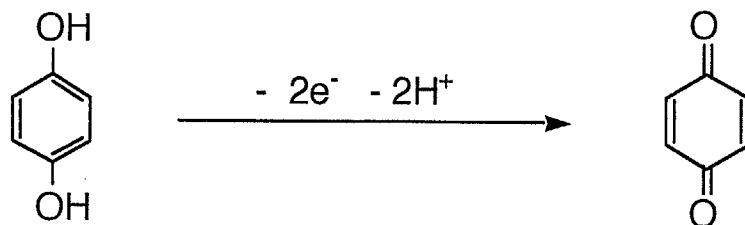


Fig. 3-5 Dependence of ultrasound oscillating power on product selectivity (HD/HM) (▲) and current efficiency (●) in the reduction of *p*-methylbenzaldehyde.

つまり、物質移動速度の増加すなわち著しい超音波効果は、キャビテーション閾値以下における単なる音場効果（直進流による物質移動効果）だけでは生起せず、キャビテーションによる超高速流の発生が必須条件であることが確証された。これが単なる偶然でないことは、ヒドロキノンの電解酸化反応系 (Scheme 3-2) ¹⁴⁾ におけるキャビテーション閾値 (Fig. 3-6) と i_L 増加の臨界超音波照射出力 (Fig. 3-7) との一致からも確認された。



Scheme 3-2 Electrooxidation of hydroquinone to quinone.

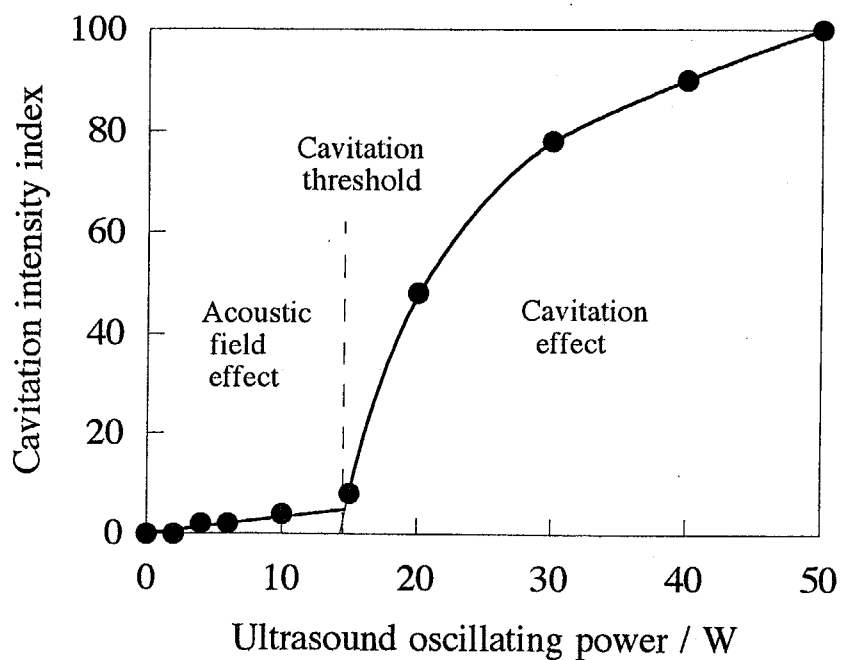


Fig. 3-6 Relationship between cavitation intensity index and ultrasound oscillating power in an anolyte for the oxidation of hydroquinone.

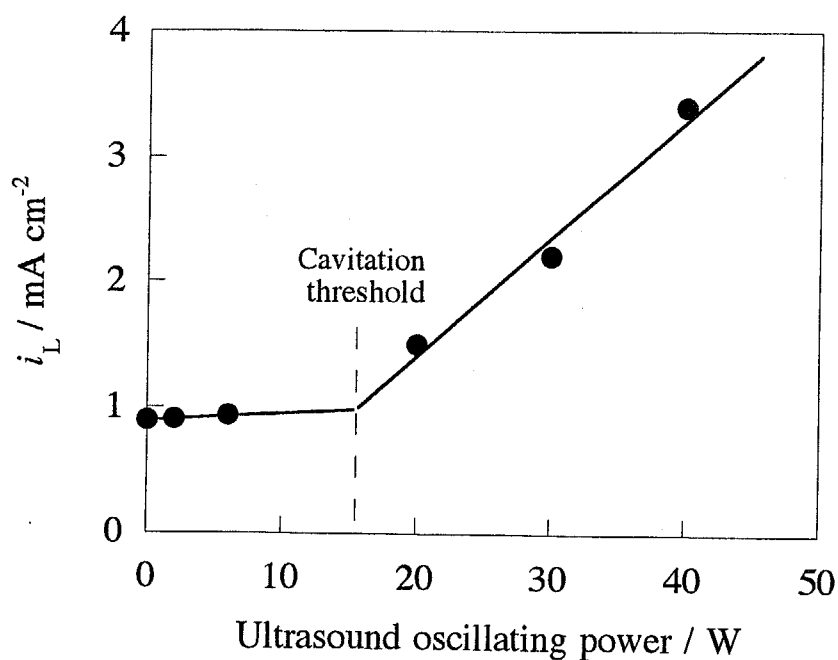


Fig. 3-7 Relationship between limiting current density (i_L) and ultrasound oscillating power in the oxidation of hydroquinone.

3.5 物質移動に及ぼす超音波伝搬媒体の影響

2.2の記述からも自明のように、キャビテーション閾値は電解装置の幾何学的形状に依存するが、溶液粘度等の電解液の物理的性状にも強く依存する¹⁵⁻¹⁷⁾。また、電解液の物理的性状はキャビテーションに付随して生起する超高温、超高压、超高速流にも影響することが知られており、キャビテーション現象に起因している電極反応系での物質移動速度は、少なからず電解液組成に影響を受けるものと考えられる。

そこで、本節では電極反応系 (*p*-メチルベンズアルデヒドの電解還元反応およびヒドロキノンの電解酸化反応) における物質移動に及ぼす超音波伝搬媒体すなわち電解液の影響について検討した。またこの際、各種電解液におけるキャビテーション強度を前述のキャビテーションメータ、さらにはアルミホイルの超音波腐食¹⁸⁾ から見積もり、キャビテーションとの関連性についても論及した。

Table 3-3に各種組成の電解液における *p*-メチルベンズアルデヒド還元の超音波照射 (30 W) による拡散限界電流密度の増加値 (照射下と非照射下の拡散限界電流密度の差: I_{ult})、30 Wの超音波照射下におけるキャビテーションメータの示度値、20分間の超音波照射 (30 W) によるアルミホイルの腐食減量ならび助溶媒として用いたメタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコールそれぞれの粘度を示した。この結果から、異種電解液間における I_{ult} の序列は超音波照射によるアルミホイルの腐食減量ならびにそれぞれの電解液において助溶媒として用いた有機溶媒の粘度の逆順になって

Table 3-3 Increase in limiting current density with ultrasonic irradiation power (I_{ult}), cavitation intensity index and weight loss of aluminum foil by ultrasonic erosion in a variety of electrolytic solution for electroreduction of *p*-methylbenzaldehyde, and viscosity of organic solvent added to electrolytic solution

Organic solvent added to electrolytic solution ^{a)}	$I_{ult}^{b)}/\text{mA cm}^{-2}$	Cavitation intensity index ^{b)}	Weight loss by ultrasonic erosion ^{b, c)} / mg	Viscosity of organic solvent (20 °C) ^{d)} / mN s m ⁻²
Methanol	4.0	80	3.2	0.54
Ethanol	2.8	71	2.6	1.1
2-Propanol	1.6	60	2.2	1.8
Ethyleneglycol	1.4	89	1.0	21

a) Electrolytic solution, 0.25 M H₂SO₄ / 50% organic solvent. b) Ultrasonic power, 30 W.
c) Irradiation time for 20 min. d) Values cited from Ref. 26.

いることが分かるが、キャビテーションメータの示度値との対応は認められなかった。超音波照射によるアルミホイルの腐食がキャビテーションに付随して生起する超高速流の機械的な作用に起因していることを考慮すると、 I_{ult} によって与えられる電極反応系の物質移動促進も高速流の速度に相関していることが推察される。また、エチレングリコールを助溶媒とした場合では、キャビティの相対的な発生量を示すメータの示度値は他の3種の電解液に比べ大きいにも拘わらず I_{ult} ならび腐食減量は小さくなっており、キャビティの圧壊に伴う流れが助溶媒の粘性つまり電解液の粘性により、規制を受けていることが示唆される。従って、メータの示度値は異種電解液間での超高速流による物質移動速度の直接的な指標としては不適當といえよう。

同様に、各種組成の電解液におけるヒドロキノン酸化の超音波照射 (30 W) による拡散限界電流密度の増加値 I_{ult} の序列においても、超音波照射によるアルミホイルの腐食減量ならびにそれぞれの電解液における助溶媒の粘度との逆相関性が確認された (Table 3-4)。しかしながら、同一電解液内では単一のキャビテーションによってもたらされる高速流による物質移動は同等と推測されるため、キャビティの発生量は系全体の物質移動速度に反映されるものと思われる。従って、キャビティの発生量を増やすことを指向して、従来行われてきた系の静水圧を低減させたり、界面活性剤を加えることで閾値を下げることも無意味とは言えない。しかし、超音波利用により電極反応系における高効率な物質移動速度を得るためには溶液粘度等の電解液の物理的性状を念頭に置くことがさらに重要であるといえよう。

Table 3-4 Increase in limiting current density with ultrasonic irradiation power (I_{ult}), cavitation intensity index and weight loss of aluminum foil by ultrasonic erosion in a variety of electrolytic solution for electrooxidation of hydroquinone, and viscosity of organic solvent added to electrolytic solution

Organic solvent added to electrolytic solution ^{a)}	$I_{ult}^{b)}/\text{mA cm}^{-2}$	Cavitation intensity index ^{b)}	Weight loss by ultrasonic erosion ^{b, c)} / mg	Viscosity of organic solvent (20 °C) ^{d)} / mN s m ⁻²
Acetonitrile	3.0	70	3.5	0.38
DMF	1.3	78	1.1	0.80
DMSO	0.8	90	0.5	2.0

a) Electrolytic solution, 0.1 M CH₃COOH, 0.1 M CH₃COONa / 50% organic solvent.

b) Ultrasonic power, 30 W. c) Irradiation time for 20 min. d) Values cited from Ref. 26.

3.6 結論

有機電極反応における超音波効果、特に超高速流による物質移動促進効果をボルタンメトリーにより評価するとともに物質移動現象を考慮に入れたシミュレーションを導入し、理論的な解析も行った。その結果、超音波照射により得られる物質移動速度は回転電極などの機械攪拌等では技術的に実用がかなり困難な条件で得られる値に相当することが明らかとなった。また、依然不明とされてきた超音波の物質移動促進効果とキャビテーションあるいは直進流の関係を解明するため、キャビテーションの強度を定量的に実測できるシステムを導入し、物質移動促進効果の本質的原理がキャビテーションの生起に相関していることを解明した。さらには、キャビテーションへの影響因子として挙げられる超音波伝搬媒体すなわち電解液の影響についても検討し、電極反応系における高効率な物質移動速度を得るためには溶液粘度等の電解液の物理的性状が極めて重要であることが実験的に示された。

最後に余談ではあるが、本論文を執筆している現時点において電気化学、とくにボルタンメトリーを中心とした電気化学測定における超音波効果の研究が急進してきている¹⁹⁻²⁴⁾。これは、ボルタンメトリーなどの電気化学測定により超音波効果の解析が簡便に行えることもあるが、最大の理由は解析の結果から得られる桁はずれの物質移動速度にあると思われる。ある反応系では超音波照射により得られる電流値を回転電極の回転数に換算したところ、実に35万rpmという他をもって代替できない値に相当するという報告もあり²⁵⁾、超音波利用による物質移動促進の潜在力の大きさを窺い知ることが出来るであろう。

参考文献

- 1) S. V. Ley and C. M. R. Low, "Ultrasound in Synthesis", Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, p.33 (1989).
- 2) 森口信男, 日化, **54**, 949 (1933).
- 3) 森口信男, 日化, **55**, 749 (1934).
- 4) 森口信男, 日化, **55**, 751 (1934).
- 5) 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹, "電気化学測定法", 技報堂出版 p.128 (1994).
- 6) P.-C. Cheng and T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3500 (1991).
- 7) P.-C. Cheng and T. Nonaka, *J. Electroanal. Chem.*, **269**, 223 (1989).
- 8) P.-C. Cheng, T. Nonaka and T.-C. Chou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1911 (1991).

- 9) 能本乙彦, 菊池喜充, 実吉純一, “超音波技術便覧”, 日刊工業新聞社 p.122 (1991).
- 10) S. Wawzonek and A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 537 (1960).
- 11) P. H. Given and M. E. Poeover, *J. Chem. Soc.*, 385 (1960).
- 12) L. G. Feoktistov and H. Lund, “Organic Electrochemistry”, ed. by M. M. Baizer, Marcel Dekker, New York, USA, Chap. 8 (1973).
- 13) A. J. Bard and L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods”, John Wiley & Sons, New York, USA, P.288 (1980).
- 14) L. I. Smith, I. M. Kolthoff, S. Wawzonek and P. M. Ruoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1018 (1941).
- 15) J. Lindley and T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.*, **16**, 239 (1987).
- 16) T. J. Mason, “Chemistry with Ultrasound”, ed. by T. J. Mason, The Society of Chemical Industry, Essex, UK, p.8 (1990).
- 17) J. P. Lorimer, “Sonochemistry”, ed. by T. J. Mason, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p.17 (1990).
- 18) S. Leeman and P. W. Vaughan, “Current Trend in Sonochemistry”, ed. by G.T.Price, The Society of Chemical Industry, Cambridge, UK p.26 (1992).
- 19) V. Yegnaraman, S. Bharathi, *Bull. Electrochem.*, **8**, 84 (1992).
- 20) C. R. S. Hagan, L. A. Coury, Jr., *Anal. Chem.*, **66**, 399 (1994).
- 21) R. G. Compton, J. C. Eklund, S. D. Page, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4211 (1995).
- 22) D. J. Walton, S. S. Phull, A. Chyla, J. P. Lorimer, T. J. Mason, L. D. Barke, M. Murphy, R. G. Compton, J. C. Eklund, S. D. Page, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 1083 (1995).
- 23) J. Reisse, H. Francois, J. Vandercammen, O. Fabre, A. K. Mesmaeker, C. Maerschalk, J. L. Delplancke, *Electrochim. Acta.*, **39**, 37 (1994).
- 24) P. R. Birkin, S. S. Martinez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1807 (1995).
- 25) A. Beanahcene, C. Petrier and G. Reverdy, *New J. Chem.*, **19**, 989 (1995).
- 26) “Organic Solvents 3rd Edition”, ed. by J. A. Riddick and W. B. Bunger, Wiley-Interscience, New York, USA, P.28 (1970).

第4章 有機電解合成への応用

4.1 緒言

有機電解合成はクリーンな化学合成工程として評価され、1960年代以降、膨大な基礎研究の知見が蓄積されてきたが、実用化は必ずしも順調ではなかった。その一般的（普遍的）原因は、水電解液の使用が工業的に不可避であるにもかかわらず水自体の電解による酸素・水素発生を抑制できず電解反応の電流効率が低いこと、目的生成物の選択性の制御が難しいこと、また電解電流密度（反応速度）が低いことなど技術上致命的な問題を解決するための工学基礎の未熟にあった¹²⁾。しかしながら、これらの難問は第3章で検証された超音波効果利用により、十分解決できるものと思われる。すなわち、超音波による物質移動促進により、電流効率向上、電流密度（反応速度）の増大、さらには生成物選択性の制御においても超音波が一定の寄与をし得ることが期待できるからである。前述の芳香族アルデヒドの電解還元における反応の高効率化および生成物選択性の制御が超音波利用により達成されたことはまさに上記の概念を裏付ける好例であり、このほかにも水系の電解液中における安息香酸およびマレイン酸エステルの電解還元などの有機電解合成反応は、物質移動速度により生成物選択性等が影響されるため超音波効果利用は極めて有効と思われる^{3,6)}。また、陽極金属の電解酸化溶解による有機金属塩の生成反応^{7,8)}では金属イオンの電極表面から電解液バルクへの拡散によって反応が律せられるため、これもまた超音波効果による反応速度の増大が期待できるであろう。

ところで、1960年頃までは、有機合成化学において電解反応としては、例えばカルボン酸の電解酸化脱炭酸で高級アルカン（二量体）を形成するコルベ電解が注目されていた⁹⁻¹¹⁾。この反応は電極表面に吸着、保持されたラジカル中間体を經由して進行し、ラジカル種の濃度、吸着力等がアルカン（正常コルベ電解生成物）と副生する異常コルベ反応生成物の選択性を決することが知られている。従って、超音波照射による超高速流がラジカル中間体の物質移動を促進するとすれば、生成物の選択性への影響も少なくないと予想され興味深い。同様の観点から、電極表面中間体を形成する反応性スズ陰極上でのハロアルキル化合物の電解還元反応も研究対象といえる¹²⁻¹⁶⁾。また、不均一反応系において殊更著しいとされる超音波作用は電極表面に固体生成物が析出する電解反応への影響も興味深い。実際、第1章「緒言」でも論述したように、電気メッキへの超音波効果利用は既に進んでおり、メッキ層の改質に超音波が一役買っている。従って、導電性高分子を電極表面で生成析出する電解重合反応^{17,18)}においても超音波効果の利用によ

る析出膜への影響は甚だしいものと考えられる。

そこで、本章では電極が反応基質分子との電子移動媒体としてのみ作動する「通常電極系」、電極材料自身が化学量論的に反応にも参与する「反応性電極系」ならびに電極表面に重合膜が析出する「電解酸化重合膜析出系」に大別し、さらに補遺「その他の電解系」では著者が共同研究者として研究を進めた有機電解反応系への超音波利用を付記して¹⁹⁻²²⁾、本章の主題である「有機電解合成への応用」について論述する。

4.2「通常電極系」ではマレイン酸エステル、安息香酸の電解還元およびコルベ電解などの有機電解合成における基本的な反応に対して超音波利用電解を実施し、超音波効果を合成化学的観点から検討した。

4.3「反応性電極系」ではアルキルスズ化合物を生成する反応性スズ陰極上でのハロアルキル化合物の電解還元反応およびカルボン酸水溶液中での銅陽極の電解酸化溶解によるカルボン酸銅の生成反応における超音波の作用効果を検討した。

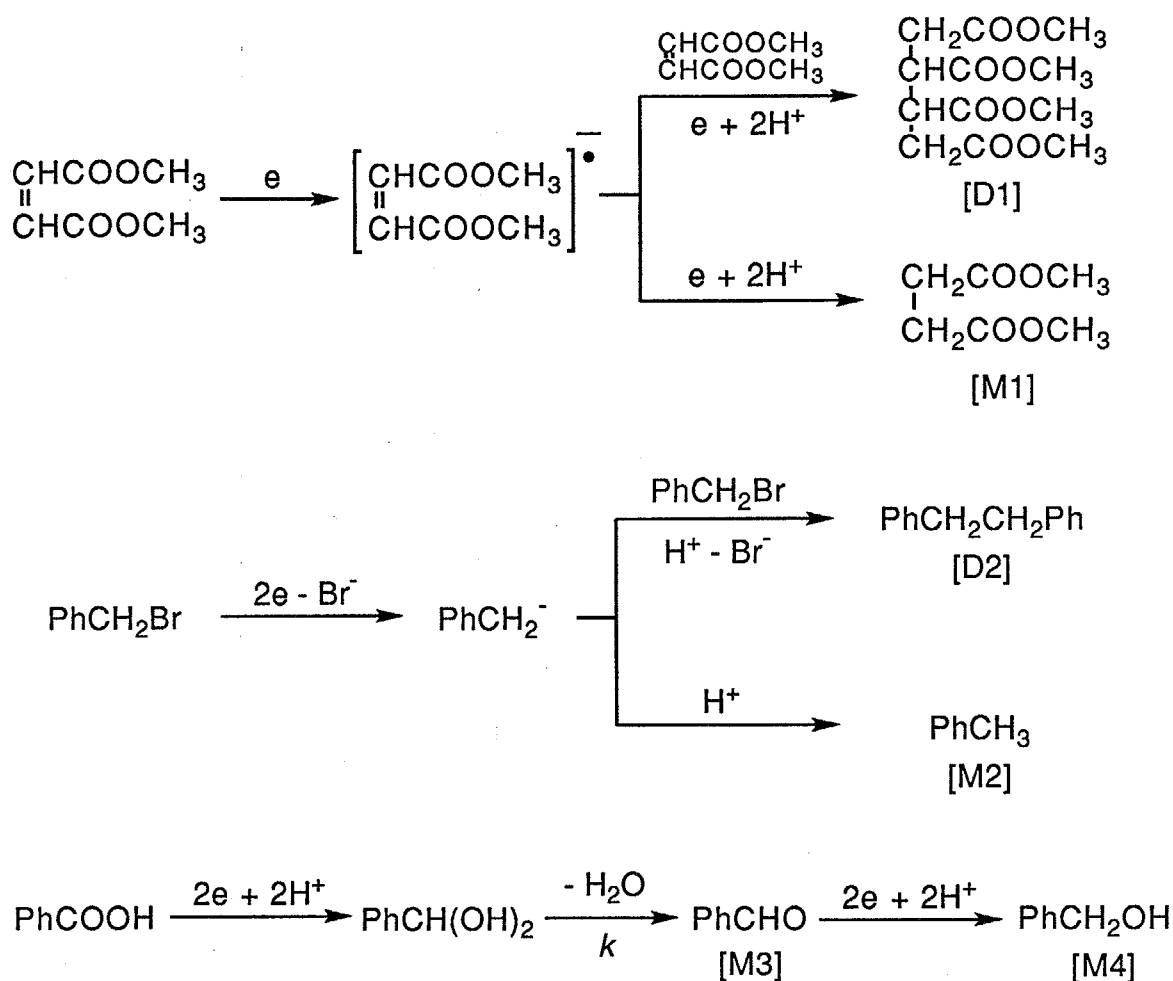
4.4「電解酸化重合膜析出系」においてはアニリンの電解酸化重合反応に超音波を応用し、その作用効果を検討した。また、得られた重合膜の物性評価から超音波効果の有用性についても議論した。

補遺「その他の電解系」ではクロスカップリング反応、レドックスメディエーターを用いる間接電解反応などの有用な有機電解合成反応への超音波効果利用の事例を掲げ、有機電解合成反応への応用展開の可能性を示した。

4.2 通常電極系

以下に掲げるマレイン酸エステル、ハロゲン化ベンジルおよび安息香酸の電解還元反応は芳香族アルデヒドの電解還元同様、生成物選択性が物質移動速度に依存することが知られており^{3-6,23,24)}、いずれも有機電解合成における基本的な反応である (Scheme 4-1)。そこでまず、これらの電解反応を基質との電子移動を媒介する通常の電極を用いて2.2の超音波照射電極系で行った場合の超音波効果を合成化学的観点から検討した。

Table 4-1に示されるように、芳香族アルデヒドの電解還元同様これらの反応においても機械攪拌では達成し得ない超音波による生成物選択率ないし電流効率への著しい作用効果が認められた。前述のようにこれらの反応における生成物選択性はいずれも物質移動速度に依存することが知られており、ここで発現した超音波効果は物質移動促進に起因しているものと考えられる。しかしながら、提唱されている物質移動による生成物選択性発現の機作は芳香族アルデヒドの電解還元反応の場合とは異なっている。すなわち、



Scheme 4-1 Electroreduction of dimethyl maleate, benzyl bromide and benzoic acid.

芳香族アルデヒドの電解還元における二量化生成物の増加は基質の物質移動速度増大に伴う電極表面でのラジカル種の集積によることから説明されるものであるが²⁵⁻²⁹⁾、マレイン酸エステルおよびハロゲン化ベンジルの電解還元反応における二量体の生成はラジカルカップリングではなく、前者の場合は基質の一電子還元体であるラジカルアニオン、後者では二電子還元体のアニオンがそれぞれ基質分子に求核的にカップリングすることにより生成するものと考えられており^{23,24)}、物質移動速度増大による二量体の生成促進はこれらラジカルアニオンあるいはアニオンと反応する基質分子の電極近傍における濃度の増加に起因すると考えるべきである。一方、安息香酸の電解還元系では物質移動速度の増大により陰極近傍でのプロトン濃度が増加し、陰極近傍における電解発生塩基(EGBという)が中和され、脱水速度定数 k の減少を引き起こす。この k の減少はアル

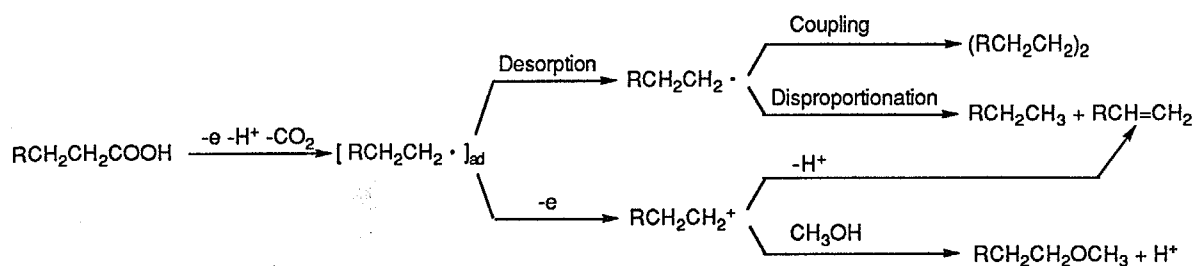
Table 4-1 Electroreduction of dimethyl maleate, benzyl bromide and benzoic acid

Starting compound	Stirring mode	Current efficiency for [D1] + [M1], [D2] + [M2] or [M3] + [M4] / %	Selectivity [D1] / [M1], [D2] / [M2] or [M3] / [M4]
Dimethyl maleate ^{a)}	Still	66	0.0
Dimethyl maleate ^{a)}	Mechanical ^{b)}	93	0.3
Dimethyl maleate ^{a)}	Ultrasonic ^{c)}	96	0.4
Benzyl bromide ^{d)}	Still	40	0.0
Benzyl bromide ^{d)}	Mechanical ^{b)}	40	0.3
Benzyl bromide ^{d)}	Ultrasonic ^{c)}	40	0.9
Benzoic acid ^{e)}	Still	1	0.0
Benzoic acid ^{e)}	Mechanical ^{b)}	17	0.2
Benzoic acid ^{e)}	Ultrasonic ^{c)}	54	1.5

a) Electrolyzed at a lead cathode in a 0.025 M KH_2PO_4 / 0.025 M Na_2HPO_4 / 0.5 M NaCl solution. b) Stirred by a rotating magnet bar. c) The cathode was positioned 1.7 cm apart from the top of an ultrasonic horn (0.6 cm diameter, 12 W, 20 kHz). d) Electrolyzed at a lead cathode in a methanolic 0.5 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ solution. e) Electrolyzed at a lead cathode in a 0.05 M H_2SO_4 / 0.2 M citric acid solution.

デヒドの水和体の電極近傍から電解液バルクへの物質移動を助長するため、アルデヒドからアルコールへの還元反応が抑制されることになる⁶⁾。いずれにしても、生成物選択性等が物質移動速度に依存する電解系に対して超音波照射による物質移動促進効果を合目的に利用することは有益であり、Table 4-1に示されるような生成物選択性の向上が達成されている。また、芳香族アルデヒド、マレイン酸エステル、ベンジルブロミドなどの電解還元反応では超音波効果の利用により炭素-炭素結合形成反応として合成化学的に極めて重要である二量化反応が促進されたことも特筆すべきことであり、後述するアセトン-アクリロニトリルの陰極クロスカップリング反応への応用展開が図られた。

一方、二量化は陰極反応に限られたものではなく、陽極反応では教科書的事例でもあるコルベ電解がある。水およびメタノールを溶媒とする一般的なコルベ電解の反応スキームはScheme 4-2で与えられ、一電子酸化により生じるラジカル中間体、二電子酸化によるカチオン中間体のそれぞれに基づく生成物が得られる。また、ラジカル中間体は陽極表面に吸着され、生成物の選択性はこのラジカル種の吸着力によって左右されるため基



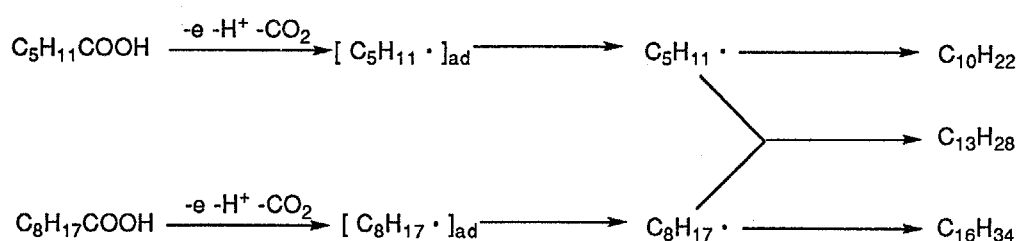
$[\text{RCH}_2\text{CH}_2 \cdot]_{\text{ad}}$: Radical intermediate species adsorbed on anode.

$\text{RCH}_2\text{CH}_2 \cdot$ and $\text{RCH}_2\text{CH}_2^+$: Radical and carbocation intermediate species free (desorbed) from anode.

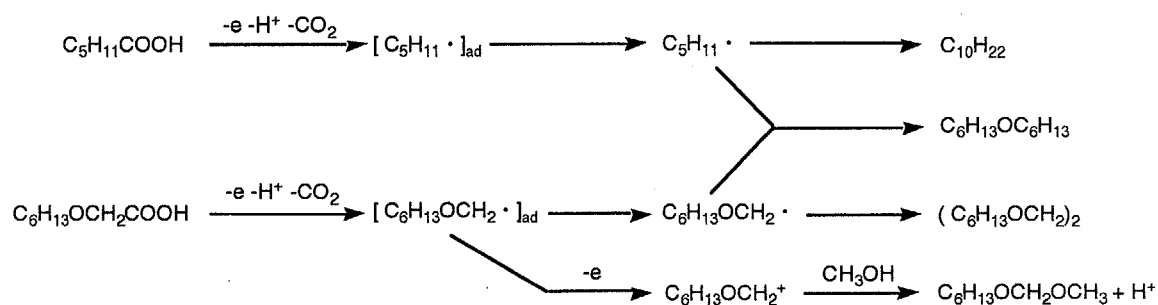
Scheme 4-2 General reaction processes and products in the Kolbe electrolysis of carboxylic acids in methanol.

質カルボン酸の分子構造、電解液組成、電極材料などによる影響は著しい⁹⁻¹¹⁾。従って、再三にわたり述べてきた超音波による超高速流もまたラジカル種の吸着に対して何らかの影響を及ぼすことが出来るならば、それにより反映される生成物選択性は従来とは異なったものとなるであろう。そこで、引き続きコルベ電解反応への超音波効果を検討し、この反応における超音波効果利用の有用性について考察する。対象とするコルベ反応は生成物選択性の特性に基づき、以下の3つに大別して選定した。

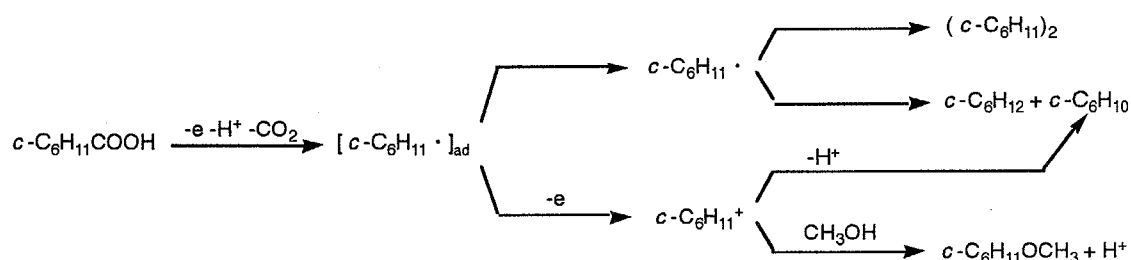
- (1) 一電子酸化が優先的に起こるカルボン酸同士の交差型コルベ反応： $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ を基質とする交差型コルベ反応 (Scheme 4-3)。
- (2) 一電子酸化が優先的に起こるカルボン酸と二電子酸化が優先的に起こるカルボン酸との交差型コルベ反応： $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{COOH}$ を基質とする交差型コルベ反応 (Scheme 4-4)。
- (3) 一電子酸化、二電子酸化が大差なく起こるカルボン酸のコルベ反応：
 $\alpha\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ を基質とするコルベ反応 (Scheme 4-5)。



Scheme 4-3 Mixed Kolbe electrolysis of $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ in methanol.



Scheme 4-4 Mixed Kolbe electrolysis of $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{COOH}$ in methanol.



Scheme 4-5 Non-mixed Kolbe electrolysis of $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$ in methanol.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH} - \text{C}_8\text{H}_{11}\text{COOH}$ の交差型コルベ反応 (Scheme 4-3) では超音波照射、非照射に拘わらず最終生成物はいずれも一電子酸化により生じたラジカル種のカップリングに基づく $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ であり、またこれらの生成物の選択性および生成効率に及ぼす超音波効果はほとんど認められなかった (Table 4-2)。

つまり、この結果はモデル反応の特性上、ラジカル中間体の更なる酸化反応 (カルボカチオン生成) が起こり得ない場合には電極表面に吸着されたラジカル種への超音波の影響がないことを示している。

一方、 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH} - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{COOH}$ を基質とする交差型コルベ反応 (Scheme 4-4) では $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{COOH}$ の二電子酸化が優先するため、最終生成物としてはラジカルのカップリングに基づく $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OCH}_2)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OC}_6\text{H}_{13}$ に加え、カルボカチオン種 ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2^+$) 由来の $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ が生成する。顕著とはいえないがこの反応では上述の生成物の選択性に及ぼす超音波効果が確認され (Table 4-3)、また二電子酸化生成物に対する一電子酸化生成物の比 (R) の電流密度依存性において、極めて興味深い結果

Table 4-2 Mixed Kolbe electrolysis of $C_5H_{11}COOH - C_8H_{17}COOH$ at different current densities with and without ultrasonic irradiation in methanol^{a)}

Ultrasonic irradiation	Current density / mA cm ⁻²	Product-selectivity ^{b)} / %			Oxidation efficiency / %
		C ₁₀ H ₂₂	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₃ H ₂₈	
Without	100	82	1	17	54
With	100	83	1	16	56
Without	200	82	1	17	58
With	200	83	1	16	56

a) Starting ratio, $C_5H_{11}COOH / C_8H_{17}COOH = 10$. Total concentration, 0.83 M. Charge passed, 0.55 F mol⁻¹ based on $C_5H_{11}COOH$.

b) Percentage molar ratio.

Table 4-3 Mixed Kolbe electrolysis of $C_5H_{11}COOH - C_6H_{13}OCH_2COOH$ at different current densities with and without ultrasonic irradiation in methanol^{a)}

Ultrasonic irradiation	Current density / mA cm ⁻²	Product-selectivity ^{b)} / %				Oxidation efficiency / %
		C ₁₀ H ₂₂	(C ₆ H ₁₄ OCH ₂) ₂	C ₆ H ₁₃ OC ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃ OCH ₂ OCH ₃	
Without	50	56	4	13	27	62
With	50	54	3	9	34	59
Without	100	56	5	16	23	64
With	100	55	4	14	27	62
Without	200	56	5	17	22	64
With	200	56	5	16	23	61
Without	400	58	5	17	20	66
With	400	59	5	18	18	65

a) Starting ratio, $C_5H_{11}COOH / C_6H_{13}OCH_2COOH = 10$. Total concentration, 0.83 M. Charge passed, 0.55 F mol⁻¹ based on $C_5H_{11}COOH$. b) Percentage molar ratio.

が得られた (Fig.4-1)。すなわち、低電流密度下では上述の比 (R) が超音波照射により減少するのに対し、高電流密度下では超音波によりRが増加するという逆転現象が認められた。このような超音波照射による生成比 (R) の逆転現象は一電子酸化生成物 ((*c*-C₆H₁₁)₂, *c*-C₆H₁₂ならびに*c*-C₆H₁₀) と二電子酸化生成物 (*c*-C₆H₁₀および*c*-C₆H₁₁OCH₃) がと

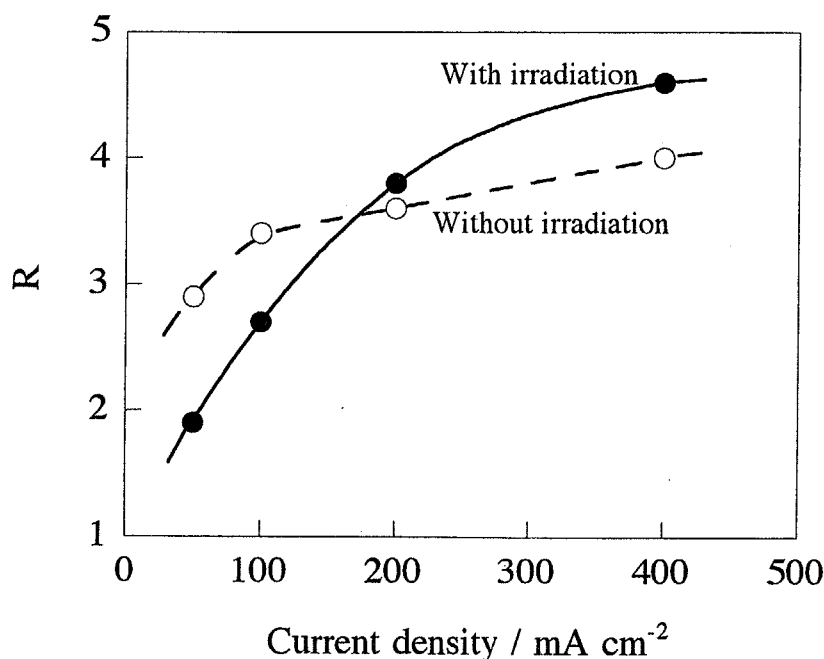


Fig. 4-1 Relationship between the product ratio (R) and current density in the mixed Kolbe electrolysis of $C_5H_{11}COOH$ - $C_6H_{13}OCH_2COOH$ with and without ultrasonic irradiation. Starting $C_5H_{11}COOH$ / $C_6H_{13}OCH_2COOH$ ratio, 10; total concentration of $C_5H_{11}COOH$ and $C_6H_{13}OCH_2COOH$, 0.83 M; charge passed, 0.55 F mol⁻¹ based on $C_5H_{11}COOH$.

もに生成する $c-C_6H_{11}COOH$ のコルベ反応においても認められ (Fig. 4-2)、芳香族アルデヒドの電解還元反応などでは見られないコルベ反応系における特徴的な超音波効果といえよう。

高電流密度下において超音波照射により生成比 (R) が増加すること、すなわちラジカルのカップリングが促進されることは種々の有機化合物の還元反応でも検証された物質移動効果によるものと考えられる。つまり、物質移動効果は基質カルボン酸の一電子酸化、脱炭酸により生じるラジカル種の電極表面上あるいは電極表面からの拡散を促進し、カップリング反応の効率を増大させ、二電子目の酸化を抑制するものと説明される。しかしながら、低電流密度下において認められた超音波照射による生成比 (R) の減少の本質的原理はより複雑であるように思われる。真相はともかく電極表面上でのコルベ反応の素反応過程 (Scheme 4-6) に基づき低電流密度下において発現した超音波効果について考察すれば以下のようなになるであろう。

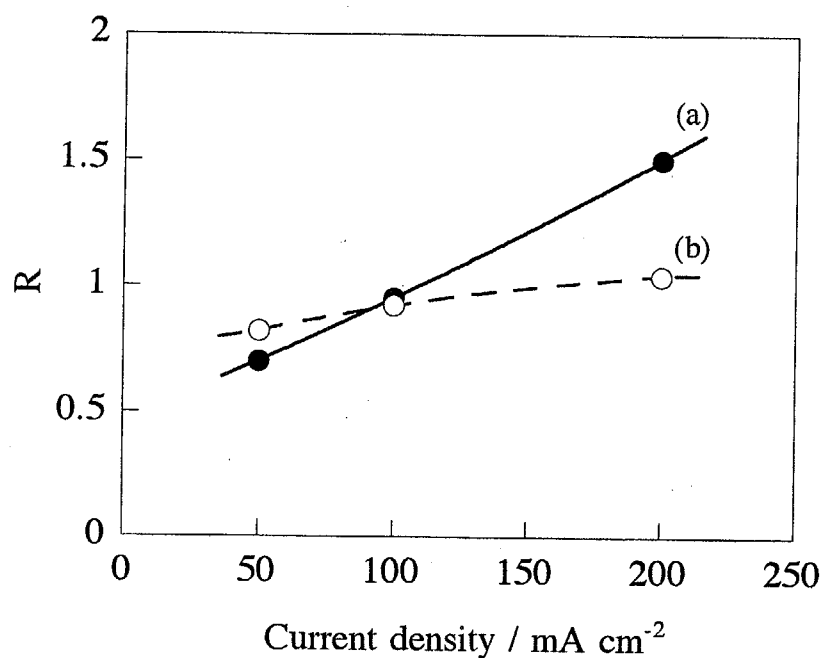
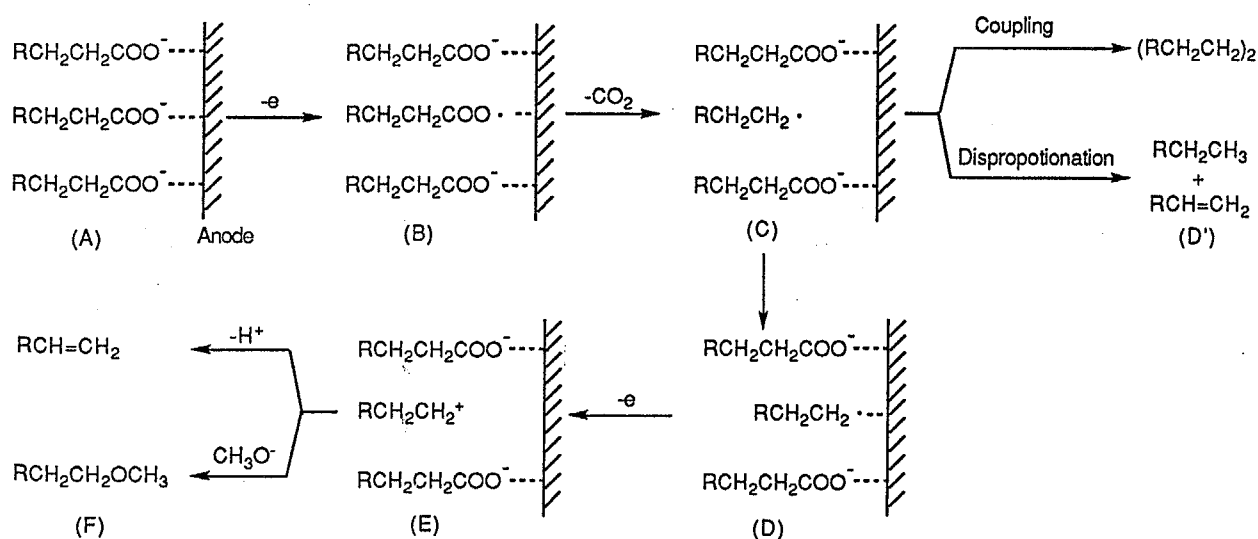


Fig. 4-2 Relationship between the product ratio (R) and current density in the non-mixed Kolbe electrolysis of *c*-C₆H₁₁COOH with and without ultrasonic irradiation. Concentration of *c*-C₆H₁₁COOH, 0.57 M; charge passed, 0.25 F mol⁻¹.



Scheme 4-6 Reaction sequence in electrode surface and interface for Kolbe electrolysis.

電極表面上で生起するコルベ反応はまず、Scheme 4-6の (A) に示したように陽分極した電極表面に基質のカルボキシレートアニオン ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) が静電的に吸着 (物理吸着) することで電気二重層を形成する。引き続き、一電子酸化され生じたカルボキシラジカル ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\cdot$) が電極表面に化学的に吸着される (B)。このものの脱炭酸により生じるアルキルラジカル ($\text{RCH}_2\text{CH}_2^\cdot$) が、電極表面から脱着 (C) すればフリーのアルキルラジカルのカップリングおよび不均化により $(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_2$ 、 RCH_2CH_3 ならびに $\text{RCH}=\text{CH}_2$ が最終生成物となるが (D')、アルキルラジカルが電極表面に化学的に吸着 (D) されたまま二電子目の酸化が起こればカルボカチオン ($\text{RCH}_2\text{CH}_2^+$) が生じる。カルボカチオンは陽分極した電極と静電的な反発を起こすため電極表面から脱着し (E)、溶媒メタノールへの求核攻撃あるいは脱プロトン化により $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ を生成することとなる (F)。

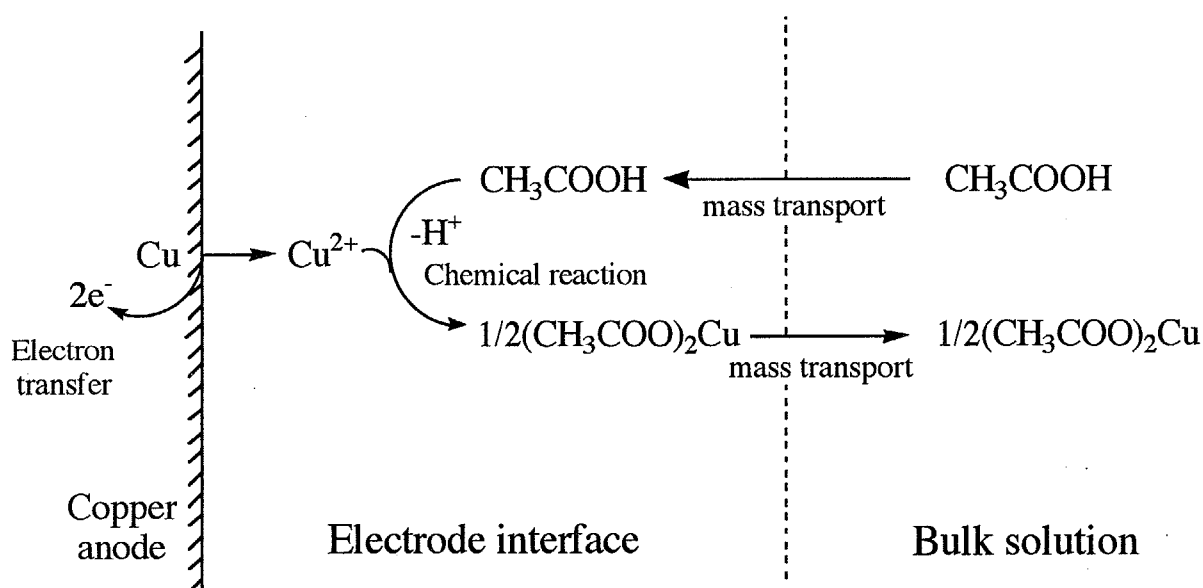
低電流密度下では基質のカルボキシレートアニオン ($\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) に比してアルキルラジカル ($\text{RCH}_2\text{CH}_2^\cdot$) の電極表面濃度は低いと推定され、ラジカル種の電極表面への吸着は基質アニオン種の吸着と競争的に起きているものと考えられる (D)。しかしながら、ラジカル種の吸着は化学的なものであるのに対し、基質アニオン種は物理的な吸着であるため超高速流により相対的に脱着が促される化学種はより吸着力の弱い基質アニオン種であると考えられる。従って、この場合にはラジカル種の更なる放電が優先的に起こることとなり、カルボカチオン由来の生成物が増加することになるであろう。いうまでもなく超音波照射は超高速流を提供するものであり、低電流密度下で発現した超音波効果は上記の考察により解釈される。

以上を要するにコルベ反応における超音波の物質移動効果は低電流密度下では基質アニオン種の電極表面への吸着を抑制することでラジカル種の更なる放電を助長し二電子酸化体を、高電流密度下では電極表面において高濃度に発生したラジカル種の拡散を促進することで一電子酸化体の生成を促進するものと説明される。

4.3 反応性電極系

4.2の電解系は電極が反応基質分子との電子移動媒体として作動するいわゆる通常の電極反応であり、またほとんどの電極反応はこれに属するものである。これに対し、事例が少ないとはいえ、電極材料自身が化学量論的に反応に参加する反応性電極の反応は有機金属化合物の合成に用いられている³⁰⁾。このような反応性電極系においても超音波の影響があるものと考えられる。例えば、本章の冒頭で述べたように陽極金属の電解酸化

溶解による有機金属塩の生成反応⁷⁸⁾では金属イオンの電極表面から電解液バルクへの拡散によって反応が律せられるため、超音波の物質移動促進効果による反応速度の増大が期待できるものと思われる。そこで、まず酢酸水溶液中での銅陽極の電解酸化溶解反応による酢酸銅の生成 (Scheme 4-7) をモデルとした反応性陽極系に対する超音波効果の利用を実証した (Fig. 4-3)。



Scheme 4-7 Anodic dissolution of a copper electrode in acetic acid.

Fig. 4-3の結果から、超音波照射下における酢酸銅の生成電流効率はいずれの電流密度においても静置下、機械攪拌のものより大きいことが分かる。この反応の効率が銅イオンの電極界面から電解液バルクへの物質移動速度の大きさに依存することを考慮すると、超音波の物質移動促進が磁気攪拌子などによる通常の機械攪拌よりも極めて効果的であることが伺える。しかしながら、電解液に難溶なシュウ酸銅を生成する銅陽極の電解酸化溶解反応 (Scheme 4-8) ではシュウ酸銅の生成電流効率の電流密度依存性が酢酸銅生成反応の場合とは異なるものとなった (Fig. 4-4)。つまり、 $0.5\text{--}2.0\text{ mA cm}^{-2}$ の電流密度範囲では超音波照射下におけるシュウ酸銅の生成電流効率が静置下、機械攪拌下のものよりも大きく、酢酸銅生成の場合と同様な傾向を示したのに対し、 4.0 mA cm^{-2} の電流密度ではもはや超音波照射による生成電流効率の差異は見受けられなかった。また、上述のように生成したシュウ酸銅は電解液に難溶であるため、生成物の一部は陽極表面を被覆する析出物として生成した。勿論、シュウ酸銅は絶縁体であるため高電流密度下にお

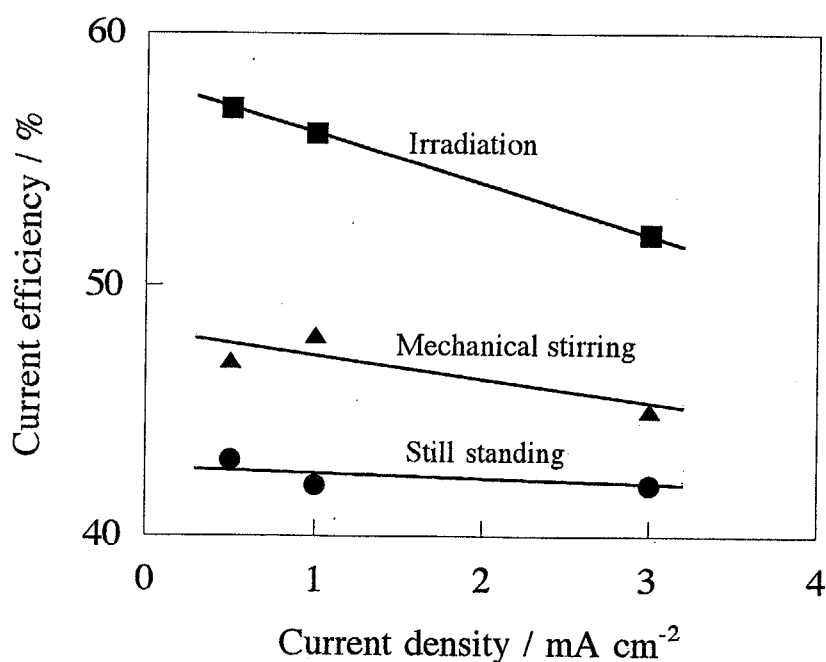
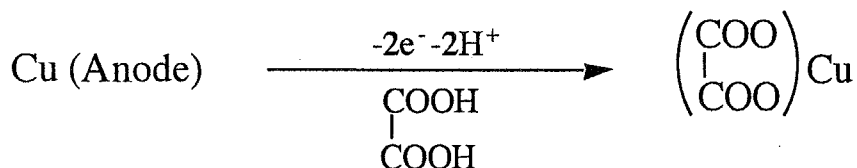


Fig. 4-3 Current efficiency for the formation of copper (II) acetate at a copper anode in an acetic acid solution at various current densities with (■) and without (▲: Mechanically stirring, ●: Still standing) ultrasonic irradiation.



Scheme 4-8 Anodic dissolution of a copper electrode in oxalic acids.

いて生成電流効率の差異が発現しなかった第一の原因は電極の不活性化に起因していることが推定されるであろう。一方、目視による観察から0.5 mA cm⁻²での超音波照射下電解における陽極表面には未被覆の箇所が残存しており、さらにはTable 4-5に示したように、超音波照射下、0.5 mA cm⁻²で析出したシュウ酸銅の生成電流効率は4.0 mA cm⁻²の場合に比して半減していることも確認された。これらの結果から、低電流密度下(0.5 mA cm⁻²)で発現した超音波効果は不動態被膜の剥離による反応性陽極の活性化に起因しているものと考えられる。このように銅陽極の電解酸化溶解反応によるカルボン酸銅の

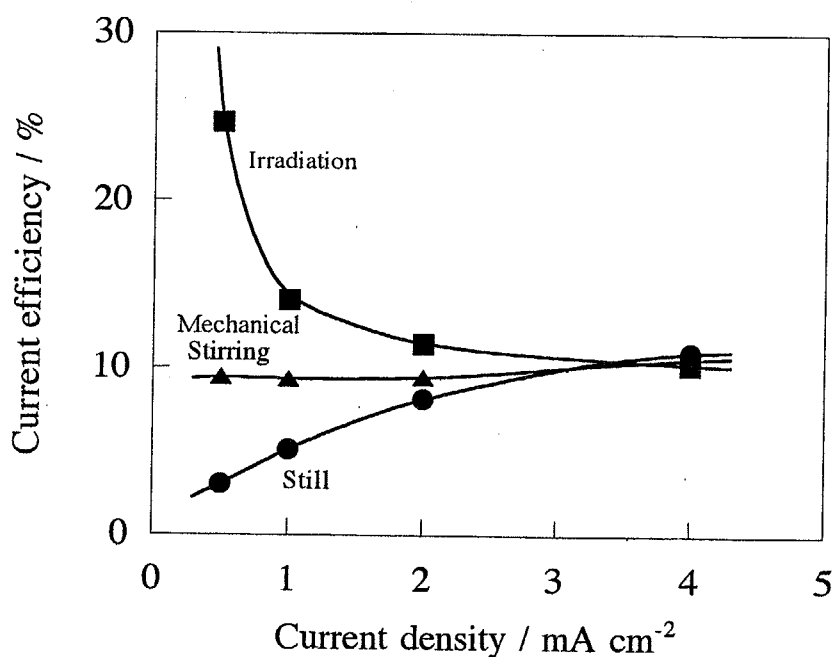


Fig. 4-4 Current efficiency for the formation of cupric oxalate at a copper anode in an oxalic acid solution at various current densities with (■) and without (▲: Mechanically stirring, ●: Still standing) ultrasonic irradiation.

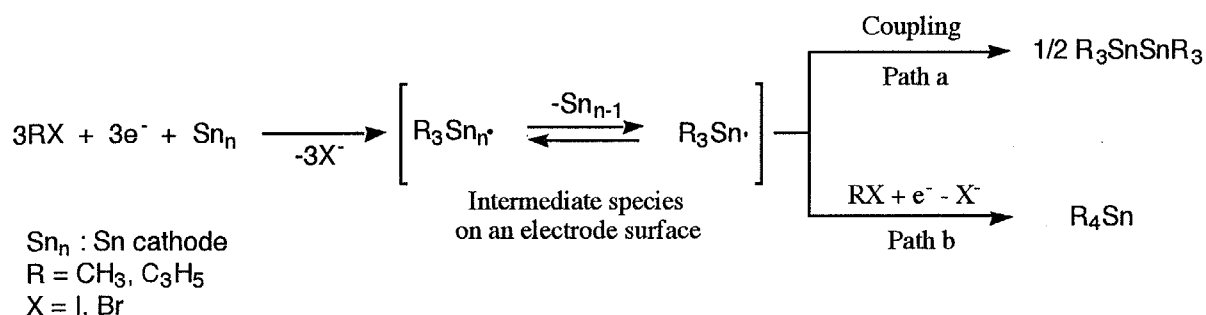
Table 4-5 Current efficiency for formation of cupric oxalate films on a copper anode

Ultrasonic Irradiation	Current density / mA cm ⁻²	Current efficiency / %
Without	0.5	3.3
Without	4.0	2.7
With	0.5	1.9
With	4.0	3.5

生成では超音波効果が生成物の性状（固体、液体など）に依存することが明らかにされた。

一方、陰極反応においても電極材料自体が化学量論的に反応に参加するものがあり、

以下に示す反応性スズ陰極上でのアルキルハロ化合物の電解還元反応 (Scheme 4-9) はこの種の反応の好例である¹²⁻¹⁶⁾。



Scheme 4-9 Electroreduction of alkyl halides to the corresponding alkyl stannanes at a reactive tin cathode.

Scheme 4-9に示したようにこの反応の最終生成物であるスタナン (R_4Sn) およびジスタナン (R_3SnSnR_3) は陰極表面に吸着したスタニルラジカル中間体を経由し生成することが知られている。また、この反応では陰極材料自体が反応することのない通常の電極上において観測されるアルカンの生成も併発するが反応性陰極系に及ぼす超音波効果を検討するという目的に基づきアルキルスズ化合物の生成を議論の中心対象とした。

Table 4-6に種々の攪拌条件下における上記電解還元反応の結果を示した。

この結果が示すようにヨウ化メチル、臭化メチルいずれの場合においても超音波照射下におけるジスタナン ($Me_3SnSnMe_3$) の生成選択率が静置下、機械攪拌下のものよりも大きくなっていることが分かる。加えて、ジスタナン ($Me_3SnSnMe_3$) の生成選択率は超音波の出力強度の増加に伴い増大することも確認された (Fig. 4-5)。

Fleishmannら¹²⁾ およびUlery¹⁴⁾ によりスタニルラジカル中間体は陰極表面上を拡散することが報告されていることから、この超音波効果はラジカル中間体の表面拡散の促進に起因したものと考えられ、これによってラジカルのカップリング効率が向上したものと解釈される。勿論、これはラジカル中間体の電極表面から電解液バルクへの物質移動促進効果を否定するものではなく、電解液バルクにおけるカップリングもまた超音波により促進されているものと思われる。また、含水アセトニトリル中における臭化メチルの電解還元ではスタナン (Me_4Sn)、ジスタナン ($Me_3SnSnMe_3$) の生成に加え灰色の固体が沈殿し、その量は超音波照射下において増大した (Table 4-6)。元素分析の結果より沈殿物は単位Sn原子あたり2ないし3個のメチル基を有する $C_{2.6}H_{7.1}SnO_{3.2}$ であることが確認され、これは陰極上の反応中間体が表面から脱着することによって生成した

Table 4-6 Electroreduction of methyl halides at a reactive tin cathode

Methyl halide	Stirring mode	Current efficiency / %		Selectivity / $(\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	Precipitate / mg
		$(\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$	
CH_3I	Still	4	53	0.09	None
CH_3I	Mechanical	4	48	0.11	None
CH_3I	Ultrasonic	12	37	0.43	None
$\text{CH}_3\text{Br}^{\text{a,b}}$	Still	10	47	0.27	None
$\text{CH}_3\text{Br}^{\text{a,b}}$	Mechanical	12	30	0.50	None
$\text{CH}_3\text{Br}^{\text{a,b}}$	Ultrasonic	13	18	0.94	None
$\text{CH}_3\text{Br}^{\text{b,c}}$	Still	26	17	2.00	trace
$\text{CH}_3\text{Br}^{\text{b,c}}$	Mechanical	20	13	2.06	0.05
$\text{CH}_3\text{Br}^{\text{b,c}}$	Ultrasonic	7	trace	∞	20.0

a) CH_3Br (0.5 M) was electrolyzed. b) Electrolyzed at $0 \pm 2^\circ\text{C}$ for preventing evaporation of CH_3Br . c) Electrolyzed at 5 mA cm^{-2} by passing 19300 C mol^{-1} in 1.5 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ / $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ (7 : 1).

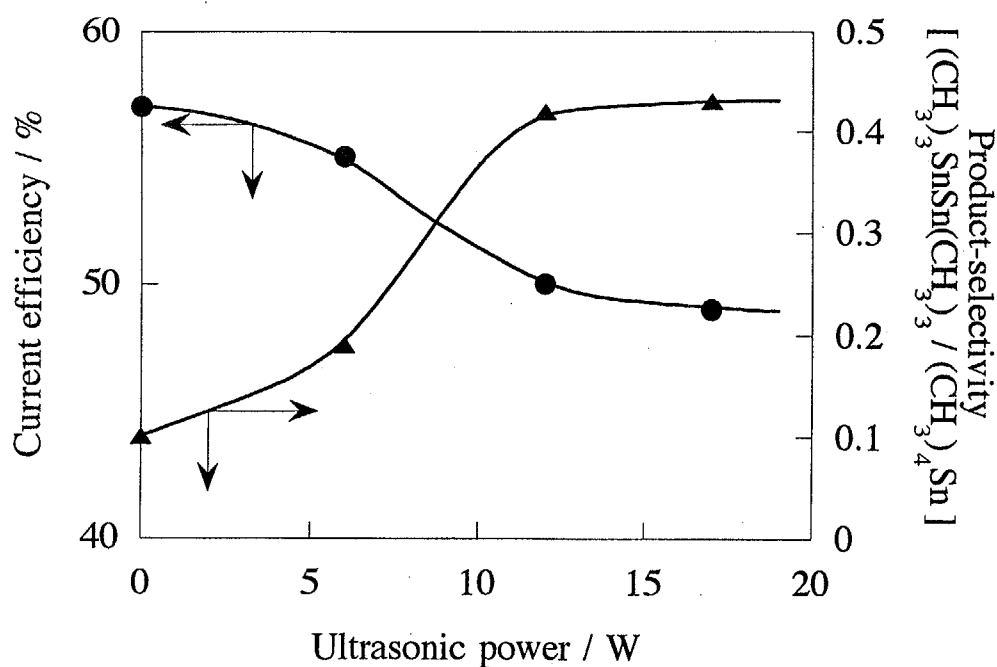


Fig. 4-5 Current efficiency and product selectivity $[(\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3 / (\text{CH}_3)_4\text{Sn}]$ in the electroreduction of methyl iodide under ultrasonic irradiation with various powers (0-17W).

ものと思われる。超音波照射下におけるこの沈殿物の電流効率を算出すると3 %とそれほど高いものとは言えないが、少なくとも超音波の攪拌効果が反応中間体の電解液バルクへの移動を促していることは疑う余地のないものであろう。しかしながら、いずれの反応条件においてもスタナン (Me_4Sn)、ジスタナン ($\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$) の両電解生成物の合計電流効率は超音波照射により、またその出力強度を増加させることにより減少した。この反応における副生成物のほとんどがアルカン (CH_4 および C_2H_6) であることを考慮すれば、超音波はアルカンの生成を促進したことになる。上述したようにアルカンの生成は通常の電極上においても起こるものであり、反応速度が基質分子の物質移動に影響を受けるものと考えられる。これに対し、アルキルスズ化合物を生成する反応性陰極反応の速度は陰極表面中間体の生成によって律せられることが知られている。従って、反応の効率からみれば超音波の物質移動促進効果はアルカンの生成に対して有利に働くであろう。また、水素などのガス発生電解反応が超音波照射により促進されることも知られている。これは電極上に溜まった気体をキャビティーが取り込み、脱気泡を促進するものと考えられており³¹⁾、常温、常圧においてガス状であるメタンおよびエタンの発生が超音波照射により促進されることもまた一因であると思われる。

これに対し、臭化アリルを基質とした場合では超音波照射の有無、電解液の種類に拘わらずジスタナン ($(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{SnSn}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$) は生成せず、最終生成物はスタナン ($(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Sn}$) であり、電解液が含水アセトニトリルの場合には臭化メチルの場合と同様スタナンに加え沈殿物 (白色) が生成した (Table 4-7)。

Table 4-7 Electroreduction of allyl bromide at a reactive tin cathode

Stirring mode	Current efficiency / %		Selectivity /
	$(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Sn}$	Precipitate	Precipitate
		$(\text{C}_{3.6}\text{H}_{12.7}\text{SnO}_{0.5})$	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$
Still ^{a)}	39	0	0
Ultrasonic ^{a)}	3	0	0
Still ^{b)}	27	9	0.33
Ultrasonic ^{b)}	1	21	21

a) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ (0.5 M) was electrolyzed. b) Electrolyzed at 10 mA cm^{-2} by passing 19300 C mol^{-1} in $1.5 \text{ M } (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr} / \text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ (7 : 1).

また、元素分析の結果この場合の白色沈殿物は単位Sn原子あたり1ないし2個のアリル基を有する $C_{3.6}H_{12.7}SnO_{0.5}$ であることが確認された。

Table 4-7の結果に示されたように基質が臭化アリルの場合でも超音波照射によりスタナン $((C_3H_5)_4Sn)$ の電流効率は減少した。しかしながら、含水アセトニトリルを電解液とした時では白色沈殿物 $(C_{3.6}H_{12.7}SnO_{0.5})$ の生成量および選択率は超音波を照射することで逆に増大した。上述のように白色沈殿物はモノアリル化あるいはジアリル化されたスズ化合物であることから、これもまた超音波が陰極表面中間体の物質移動を促進したことに起因しているものと考えられる。

このように反応性電極系における超音波効果の発現原理は反応が基質の物質移動速度によって律せられるような通常の電極反応系とは些か異なるものとなったが、生成物選択性への影響は通常電極系と同様に著しく超音波効果利用の可能性が極めて大きいことが示された。

4.4 電解酸化重合膜析出系

電解重合は電解開始重合と電解酸化、還元重合に大別される。電解開始重合では重合開始剤が電極反応によって生成され、重合反応自体は化学重合と本質的には同じである³²⁾。従って、超音波効果も電解重合に独特なものとはいえないであろう。

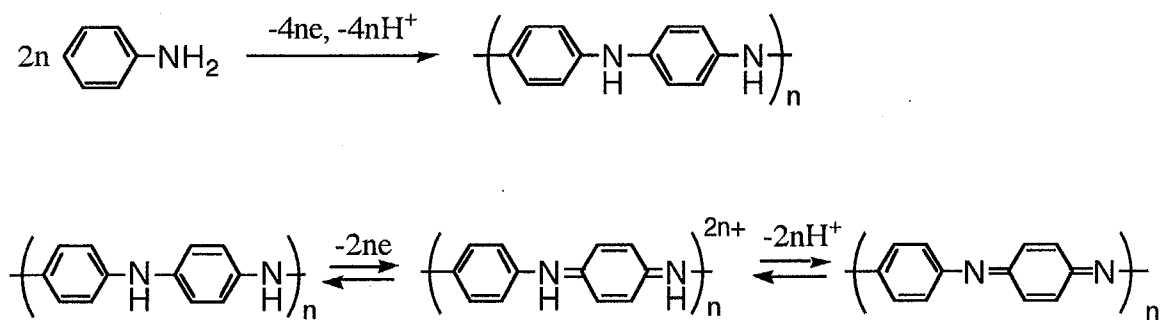
一方、電解酸化、還元重合ではモノマーが酸化または還元されつつ重合が進行し、電気化学量論量の通電量を要するので、電解開始重合とは全く異なる特異な超音波効果が期待される。とくに芳香族化合物の電解酸化重合膜は電気伝導性、レドックス性、ドーピング性、光電応答性、半導体性、エレクトロクロミック性など多様な有用特性をもち、すでに多くの実用用途の開拓がなされている^{17,18)}。また、生成重合膜が直接陽極に析出する場合には物質合成過程と薄膜形成過程が同一場で同時進行することとなり、アニリンの電解酸化重合反応はこの種の典型的なものといえる。

一方、電気メッキへの超音波効果利用は既に確立されており、析出メッキ層の改質において超音波が一役買っていることは既に述べた。従って、導電性高分子を電極表面で生成析出する電解重合反応においても超音波効果利用による析出膜への影響は甚だしいものと考えられる。

そこで本節では電位掃引法によるアニリンの電解酸化重合^{33,34)}をモデル反応 (Scheme 4-10) とし、超音波の作用効果を検討する。

Fig. 4-6には超音波照射下、非照射下それぞれにおける塩酸水溶液中でのアニリン重合

時のサイクリックボルタンモグラムを示した。



Scheme 4-10 Electrooxidative polymerization of aniline and doping / dedoping of the polyaniline.

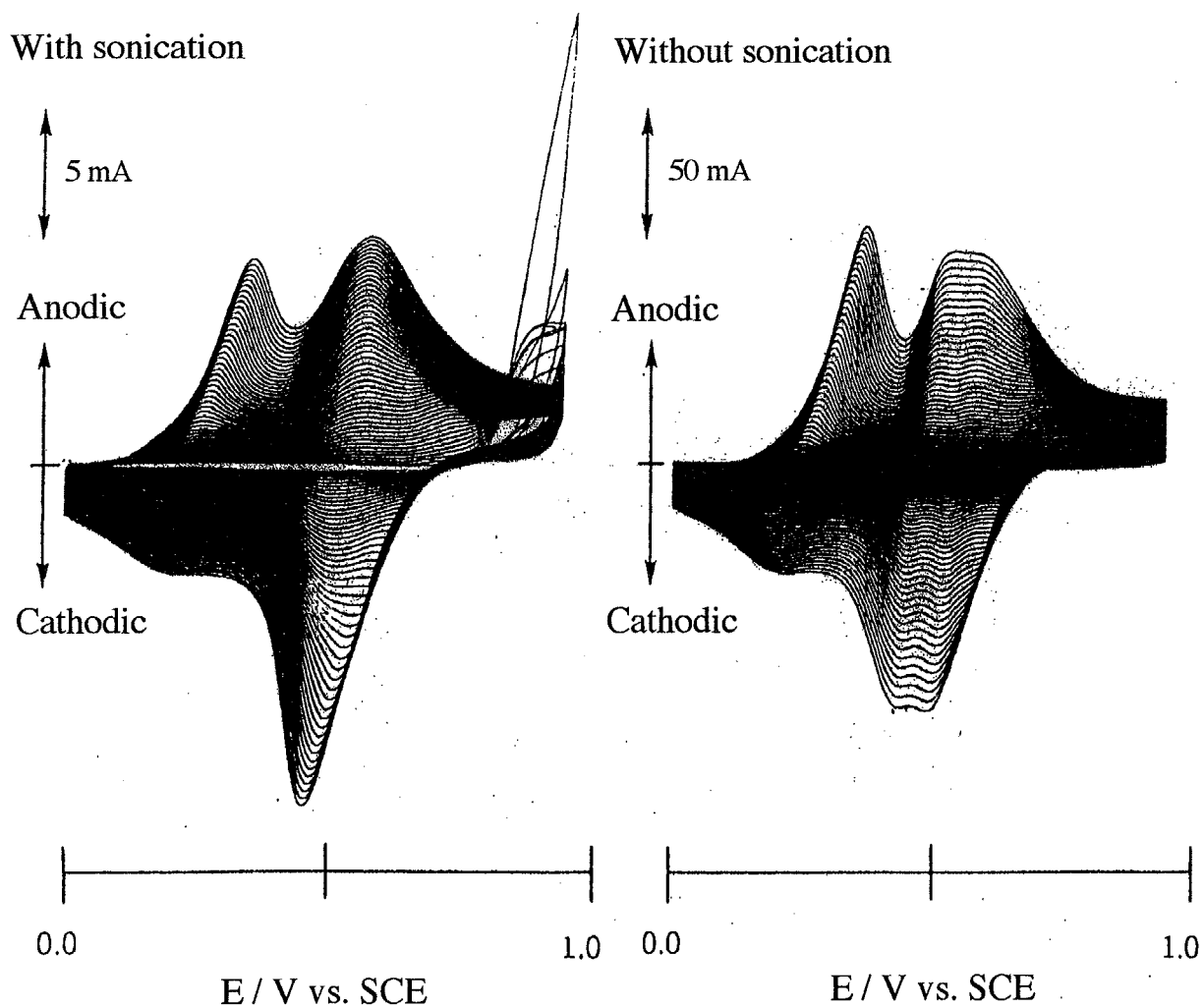


Fig. 4-6 Cyclic voltammograms in the course of polymerization of aniline at 50 times of potential scanning.

Fig. 4-6に示したアニリン重合のサイクリックボルタンモグラムは超音波照射、非照射いずれの場合も50回電位掃引時のものである。しかしながら、レドックス応答容量は超音波照射によりおよそ10分の1に減少することが認められる。なお、超音波照射下50回掃引により得られるレドックス応答容量は非照射下の15回掃引時に相当する。換言すれば、アニリンの電解酸化重合反応の速度は超音波照射により減少することが示されたわけである。従って、この重合速度は基質アニリンの物質移動には無関係であるといえよう。では一体、なぜ超音波により重合速度が減少するのであろうか。考えられる要因としては以下の二つが挙げられる。

- (1) 非照射下ではポーラスな重合膜の析出によって重合の進行に伴い電極表面積が増加していくが、超音波照射下では金属メッキと同様に重合膜の平滑化が達成され、反応場である電極表面積が増大しないことによるもの。
- (2) 超音波がポリマー鎖を切断あるいは重合膜を剥離させることで重合成長が抑制されてしまうことによるもの。

そこで、超音波照射下、非照射下それぞれにおいて得られたアニリン重合膜のSEM観察を行った。Fig. 4-7はアニリン重合膜のSEM写真であるが非照射下において得られた重合膜は粒塊が絡み合ったスポンジ状のものであることが判る。また、これは非照射下15回掃引による重合膜（照射下、50回掃引における重合膜と同等のレドックス応答容量を有するもの）においてもその表面形態は類似したものであった。周知の通り、ポリアニリンは導電性ポリマーであり、膜形成後のポリアニリンはアニリンモノマーの酸化に対して電子授受媒体（電極）として振る舞う。したがって、電極としての有効面積は重合前の白金電極のものに比し、増大しているものと考えられる。

一方、超音波照射下で得られた重合膜はこの倍率において粒塊が観測できないほど均一で、しかも電極基盤の研磨痕が確認できるほど薄い膜であることが判る。故に重合前後での実質的な電極面積はそれほど変化しないものと考えられ、超音波照射による重合速度の減少の原因として上述の(1)が示唆された。しかしながら、これらの結果は(2)を完全に否定するものではない。つまり、超音波がポリマー鎖を切断あるいは重合膜を剥離することにより電極上に残存したポリアニリン膜の平滑性を向上させることも十分に考えられる。ところで、アニリンに限らず共役鎖から成る高分子はその共役系

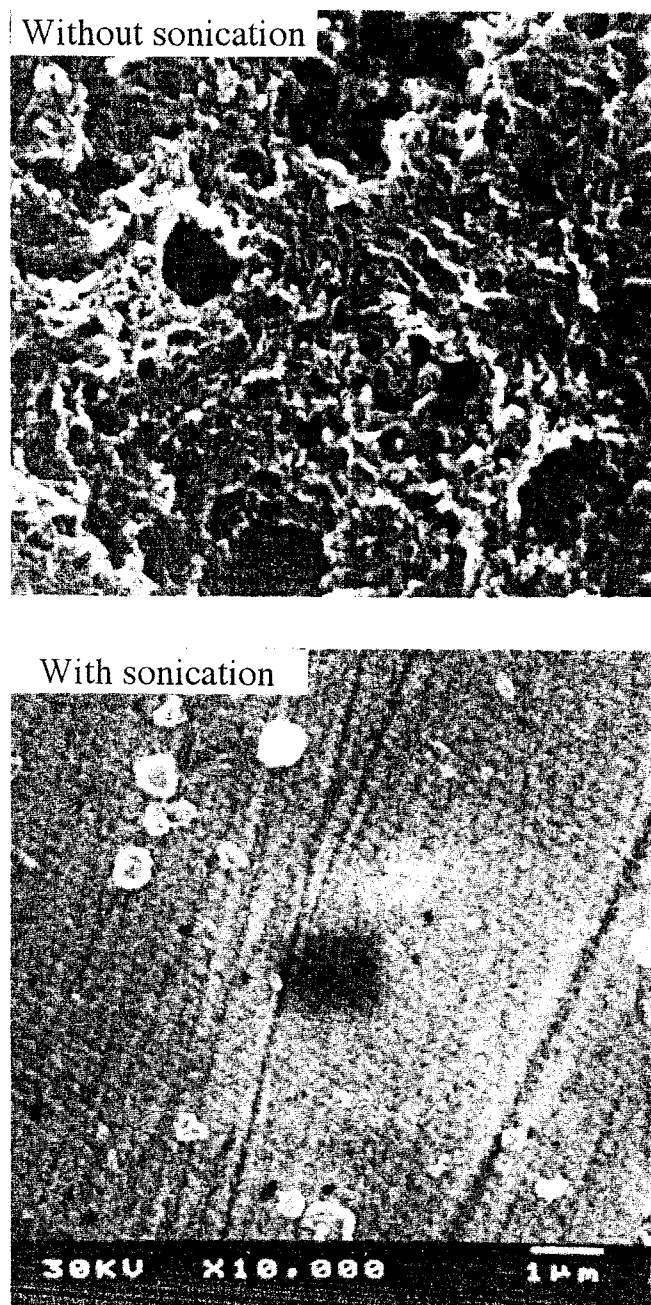


Fig. 4-7 SEM photographs of polyaniline films prepared at 50 times of potential scanning without and with sonication.

が長くなるにつれ、吸収される光（電磁波）の波長もまた長くなることはよく知られた事実である³⁵⁾。従って、重合時におけるポリマー鎖の切断あるいは重合膜の剥離の痕跡は重合後の電解液中のオリゴマーあるいは低分子量ポリマーの存在をUVスペクトルで観測することにより確認できるであろう。重合後の電解液のUVスペクトルをFig. 4-8に示す。

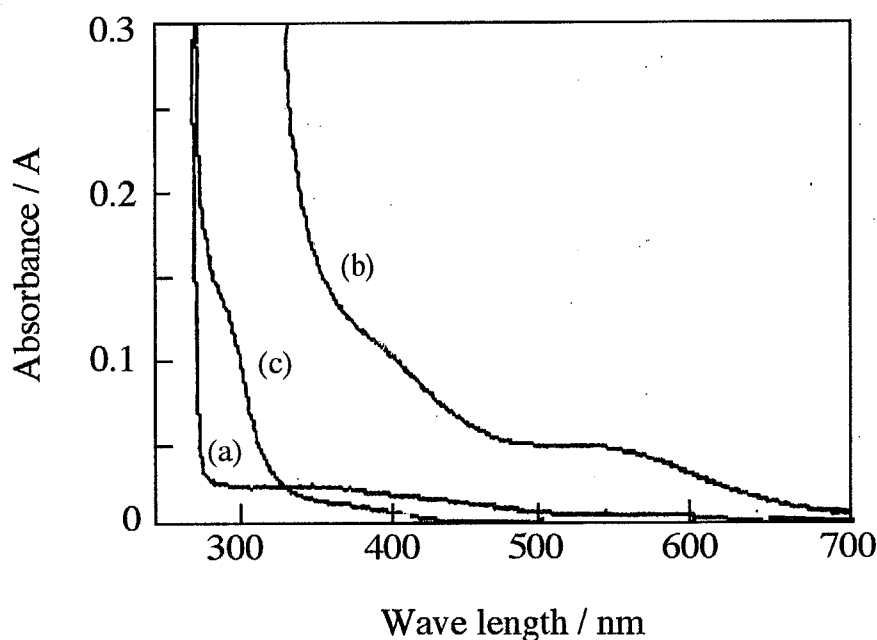


Fig. 4-8 UV-visible absorption spectra of the electrolytic solutions after 100 cycles of potential sweep in 0.1 M aniline / 4 M HCl. (a) Before sweep. (b) Without irradiation and (c) with irradiation.

Fig. 4-8 (a) は重合前すなわちアニリンモノマーのUVスペクトルである。これに対し、非照射下において重合を行った電解液には長波長側にオリゴマーあるいは低分子量ポリマーに起因する吸収が出現しており、重合成長以外に析出膜の電解液への剥離、溶解が起こっていることが示唆された (b)。しかしながら、超音波照射下における重合後の電解液のUVスペクトルはアニリンモノマーのそれとさほど大差なく、オリゴマーや低分子量ポリマーの痕跡はほとんどみられなかった。従って、超音波による重合速度の減少および生成重合膜の平滑化は重合時におけるポリマー鎖の切断あるいは重合膜の剥離によってもたらされたものではないことが判った。また、これは非照射下において得られた重合膜に対して別途超音波を照射しても、照射下重合で得られたような均一なポリアニリン膜が得られないことから再確認された。

更に、注目すべきこととして超音波照射下により得られた重合膜は同等のレドックス応答容量を有する非照射下重合 (15回電位掃引による重合) のもののおよそ10倍の高密度であることも確かめられた (Table 4-8)。この結果より高密度の重合膜形成プロセスにおいて超音波効果利用が優れていることが示され、この方法論により新たな技術

Table 4-8 Properties of polyaniline films prepared without and with sonication

Sonication	Potential scanning / time	Surface appearance		Thickness / μm	Density / $\times 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$
		Visibly	SEM		
Without	50	Dull	Porous	120	3.7
Without	15	Dull	Porous	40	1.1
With	50	Bright	Dense	5	10

的展開を促すことが期待される。また、推測の域を脱していないがTable 4-8の結果もふまえ、超音波照射下、非照射下それぞれにおけるアニリンの電解酸化重合機構は以下のように考えられるであろう。すなわち、非照射下ではアニリンの重合成長が初期段階において生成した重合核から優先的に起こり、粒塊を形成するため最終的にはポーラスな低密度のポリアニリン膜になるものと推察される。これに対し、照射下における重合成長は基盤電極から均一に積層する形で起こり、粒塊の生成が抑制されるため高密度なポリアニリン膜が形成されたものと考えられる。

勿論、上述の仮説の検証、さらには超音波によるアニリン重合膜の高密度化におけるキャビテーション現象の関与等、今後検討する余地はまだ残されているがアニリンの電解酸化重合によって例証された電解酸化重合膜析出系への超音波効果は極めて著しく、とりわけ生成重合膜の高密度化プロセスとしての超音波利用技術が優れていることは疑いのないところである。

補遺 その他の電解系

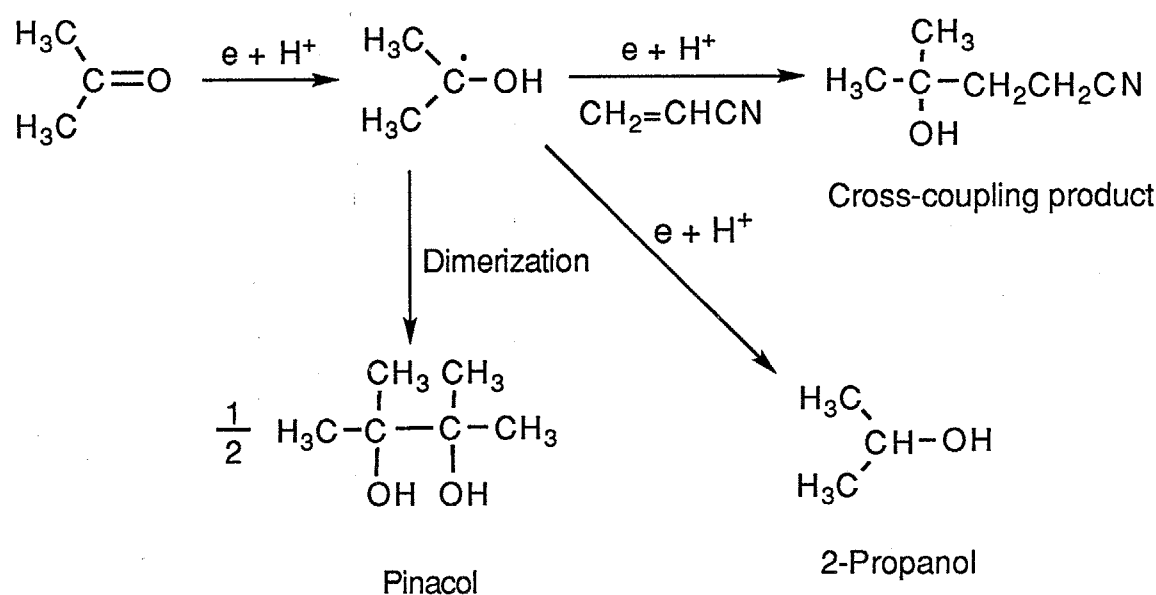
ここではクロスカップリング反応、レドックスメディエーターを用いる間接電解反応、サスペンション、エマルジョン電解液による有機電解など著者が共同研究者として実施してきた有用な有機電解合成反応への超音波効果利用の事例¹⁹⁻²²⁾を概説し、有機電解合成反応への応用展開の可能性を示すこととする。

・クロスカップリング反応における超音波効果¹⁹⁾

有機電極反応の一つの特徴として、酸化的あるいは還元的炭素-炭素結合形成反応、いわゆる2分子カップリング反応がある。例えば、陽極反応では前述のKolbe電解、陰極反

応ではカルボニル化合物の還元によるピナコール体の生成などがその典型的なものとして挙げられる。このようなカップリング反応は同一反応体基質についてだけではなく、二つの異なった反応体基質間についても起こり、クロスカップリング反応として合成化学的に有用性が高い³⁶⁾。しかし、ホモカップリング反応との競合のためクロスカップリング生成物の選択性を高めることは一般に容易ではない。

4.2「通常電極系」において検討した超音波照射下でのコルベ電解反応ではモデル反応として交差型反応（クロスカップリング反応）のものも援用した。そこで、ここではアセトン・アクリロニトリルの陰極クロスカップリング反応 (Scheme 4-11)³⁶⁾ をモデル反応とし、超音波効果利用によるクロスカップリング生成物の高選択化を試みた。



Scheme 4-11 Electroreduction of acetone in the presence of acrylonitrile in acidic media.

Scheme 4-10の反応では、アクリロニトリルはアセトン還元により生じるラジカル中間種の捕捉剤として機能するので、アクリロニトリル自体の直接還元を抑制するためにはアクリロニトリル濃度をアセトンに対して相対的に低くする必要がある。このため、電極近傍において効率的にクロスカップリング反応を進行させるには、捕捉剤であるアクリロニトリルの物質移動を促進することが必要となるが、超音波による物質移動促進効果を利用することでクロスカップリング体の選択率は静置下、機械攪拌下に比べ飛躍的に高くなることが示された (Table 4-9)。

Table 4-9 Current efficiency and product selectivity for the cathodic crossed-coupling of acetone (10 M) with acrylonitrile (0.01 M)^{a)}

Stirring mode	Current efficiency for reduction / %	Selectivity for cross-coupling / %
Still	33	21
Mechanical ^{b)}	41	29
Ultrasonic ^{c)}	41	59

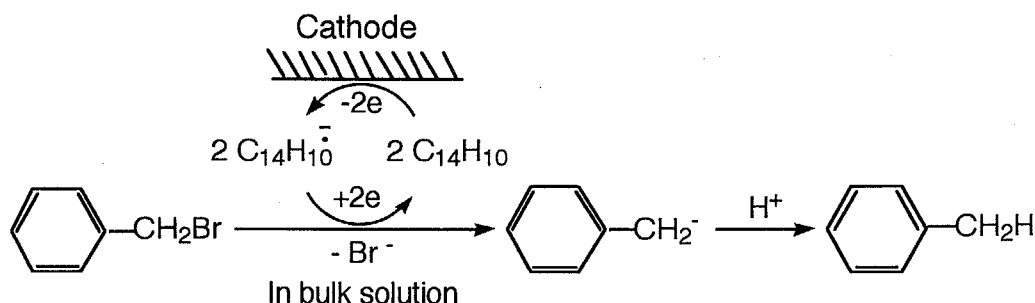
a) Electrolyzed at a lead cathode in a 2.8 M H₂SO₄ solution. b) Stirred by a propeller (100 rpm). c) The cathode was positioned 3.0 cm apart from the top of an ultrasonic horn (1.9 cm diameter, 17 W, 20 kHz).

・間接電解反応における超音波効果²⁰⁾

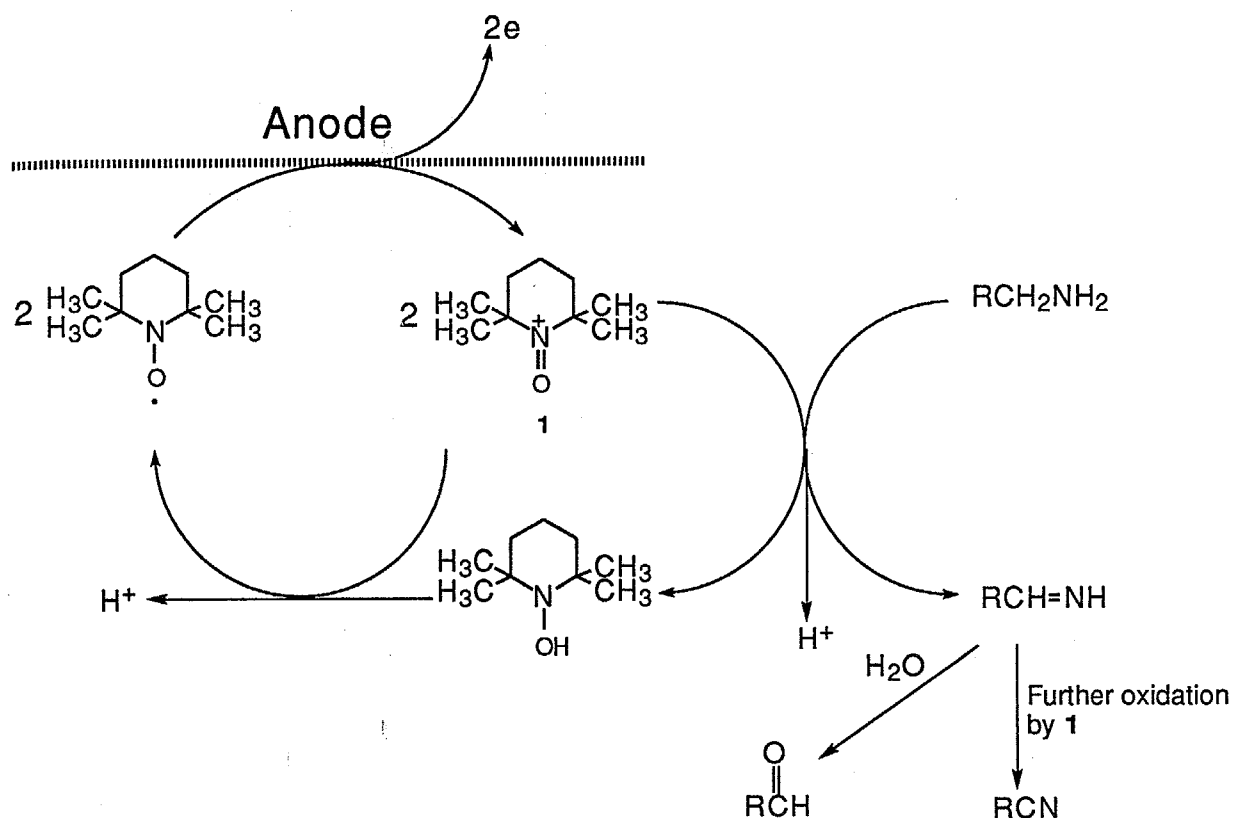
レドックスメディエーターによる間接電解の反応速度は、メディエーター種の触媒能（電子移動能）だけでは律せられず、電解液中のメディエーターの電極表面への物質移動（拡散）によっても支配される。

従って、間接電解反応系に超音波を照射すれば電極反応速度は物質移動律速から解放され、本来のメディエーター分子の有する電子移動触媒能が十分に発揮され得ると着想し、この原理の妥当性を検証した。

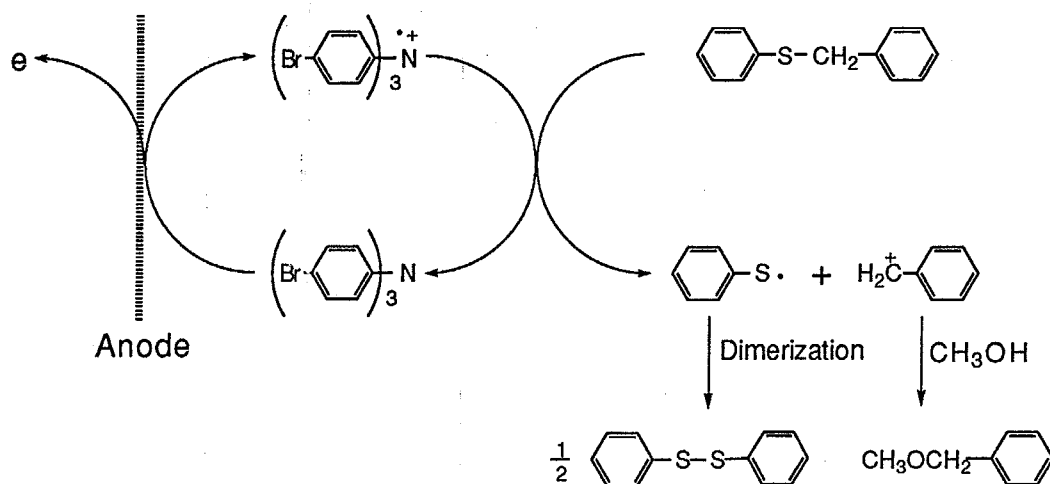
その結果、アントラセンメディエーターによるベンジルブロミド還元 (Scheme 4-12)^{37,38)}、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルオキシド (TEMPO) メディエーターによるアミン類の酸化反応 (Scheme 4-13)^{39,40)} ならびにトリス(p-ブロモフェニル)アミンメディエーターによるベンジルフエニルスルフィドの酸化反応 (Scheme 4-14)^{41,42)} 等において、例外なく反応速度の著しい増加 (5-10 倍) が認められた。



Scheme 4-12 The indirect reduction of benzyl bromide by a radical anion mediator electrogenerated from anthracene.



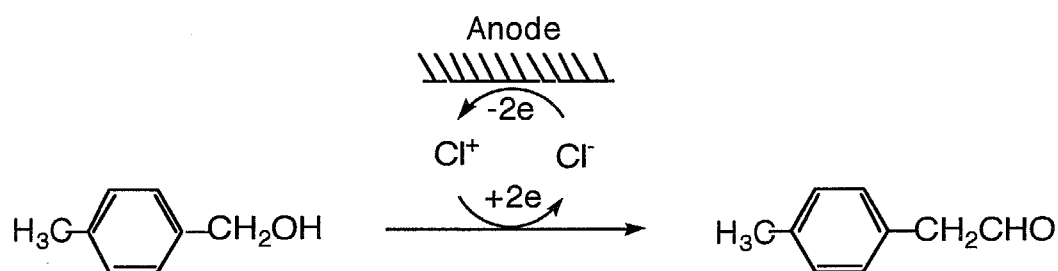
Scheme 4-13 The indirect oxidation of amines by a cation mediator electrogenerated from 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidyl oxide (TEMPO) .



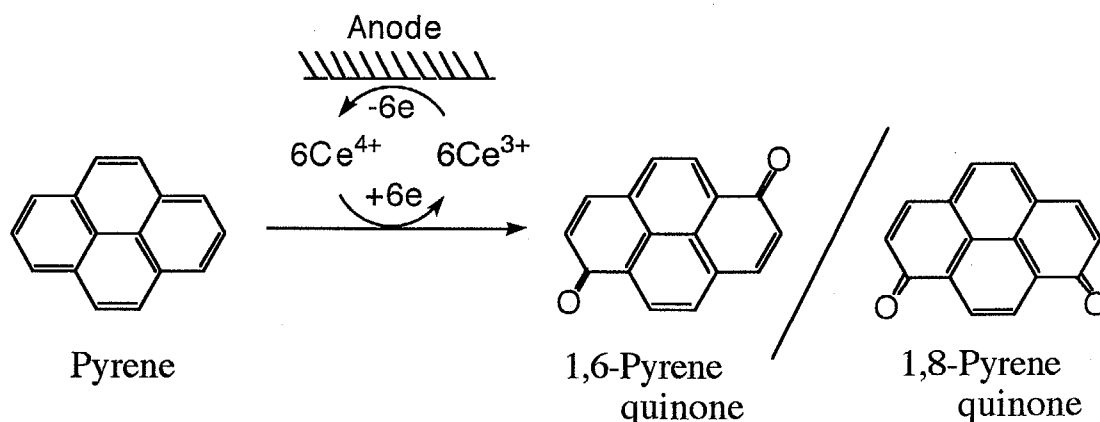
Scheme 4-14 The indirect oxidation of benzyl phenyl sulfide by a radical cation mediator electrogenerated from tris(*p*-bromophenyl)amine.

・サスペンション、エマルジョン電解液による有機電解反応への超音波効果利用²¹⁾

水は極性（電気伝導性）、沸点、粘度、安全性、価格などの点から最良の電解溶媒であるが、必ずしも水に可溶な有機物質は多くはない。このため、有機電解合成反応の多くは電解液に高電気抵抗、高価格、可燃性、有毒である有機溶媒を用いなければならず、そのため工業化を断念せざるを得ないケースも少なくない。また、これら難溶な有機物をエマルジョンあるいはサスペンションの状態で電解することもあるが、既存の電極表面が親水性であることから疎水性である有機物質との直接的な電子移動は困難を伴い、その電流効率は極めて低い。これらの問題は疎水性電極、相間移動触媒、レドックスメディエーターあるいは界面活性剤等の使用により一応の解決は見られている⁴³⁻⁴⁸⁾。しかしながら、超音波の利用も有効と考えられ、事実、塩化物イオンをレドックスメディエーターに用いる *p*-メチルベンジルアルコールのエマルジョン電解酸化 (Scheme 4-15)⁴⁹⁾ およびセリウムイオンをレドックスメディエーターに用いるピレンのサスペンション電解酸化 (Scheme 4-16)⁵⁰⁾ のモデル反応に対して、超音波効果を利用することで反応の効率が更に向上することが見出された。



Scheme 4-15 The indirect electrooxidation of *p*-methylbenzyl alcohol to the corresponding aldehyde.



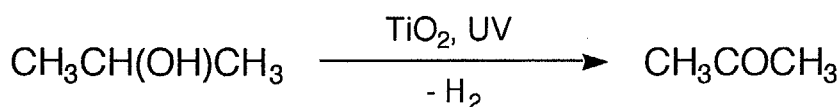
Scheme 4-16 The indirect electrooxidation of suspended pyrene to the corresponding quinones with a $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox mediator.

p-メチルベンジルアルコールのエマルジョン電解において発現した超音波効果はメデイエーター種の物質移動促進、油滴の微細化に加え、微量ながら水相に溶解している基質分子の直接電解の促進に起因しているものと説明される。一方、ピレンのサスペンション電解では物質移動効果の他に超音波が基質であるピレン粒子の破碎を引き起こし、ピレンの表面積を増大させていることが光学顕微鏡等の観察から明らかにされた。

・光触媒反応における超音波効果²²⁾

半導体にそのバンドギャップに相当するエネルギー以上の波長を有する光を照射すると電荷分離が起き、価電子帯に正孔、伝導帯に電子を生じることは周知のことであるが、この正孔、あるいは電子を利用し酸化、還元反応を行うものがいわゆる光触媒反応である⁵¹⁾。また、この酸化、還元反応による電子授受は半導体表面において生起することから、触媒表面を電極と考えれば、光触媒反応も一種の電極反応等価過程と見なすことが出来る。従って、これまでに検証してきた有機電極反応同様、光触媒反応においても超音波効果が発現することは十分に予測される。

そこで、TiO₂微粒子半導体光触媒による2-プロパノールの酸化反応 (Scheme 4-17)⁵²⁾⁵⁶⁾ をモデルに超音波効果を検討したところ、アセトンの生成速度が超音波照射により2-4倍程度速くなることが見出された (Fig. 4-9)。また、暗反応系では超音波照射を行っても反応はほとんど生起しないことから超音波エネルギーが2-プロパノールの光触媒酸化反応を直接駆動するのではなく、摂動的な役割を担っていることも分かった。さらに、詳細な検討によりここで発現した超音波効果が物質移動促進のみならずTiO₂微粒子半導体の触媒活性の向上によることも明らかにされた。



Scheme 4-17 The oxidation of 2-propanol to acetone on TiO₂.

このように超音波効果を利用し得る有機電極反応は極めて多岐にわたっている。これは反応が典型的な固-液不均一系反応であり、多かれ少なかれキャビテーションによって生起する超高速流の影響を受けるためと考えられる。勿論、有機電極反応以外の固-液不均一系反応においても同様に超音波効果を合目的的に利用することは可能であり、その応用範囲は無限に近いとも言えよう。

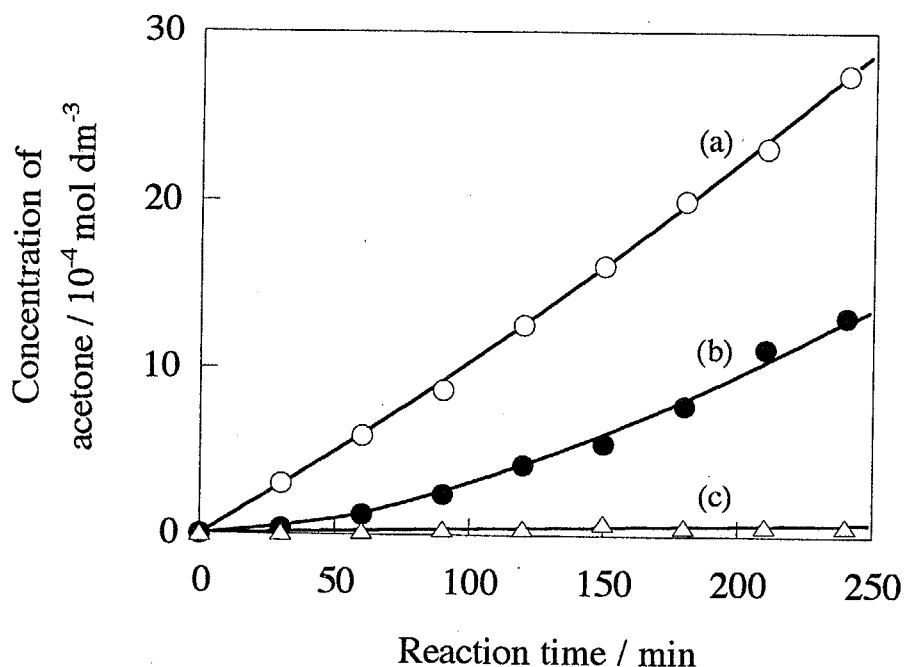


Fig. 4-9 Concentration of acetone formed (a) under ultrasonic and photo-irradiation, (b) under photo-irradiation without ultrasound, and (c) under ultrasonic irradiation in the dark.

4.5 結論

本章「有機電解合成への応用」では電極が反応基質分子との電子移動媒体としてのみ作動する「通常電極系」、電極材料自身が化学量論的に反応にも参与する「反応性電極系」と電極界面に重合膜が析出する「電解酸化重合膜析出系」ならび補遺「その他の電解系」のように反応型を大別し、それぞれにおける超音波の効果発現性について検討を行った。

その結果、4.2「通常電極系」におけるマレイン酸エステル、ベンジルブロミド、安息香酸の電解還元のような基質の物質移動速度により反応の効率、生成物選択性等が影響を受ける反応では超音波効果利用は極めて有効であることが明らかにされた。また、コルベ反応では超音波が電極表面に吸着されたラジカル中間体の物質移動を誘引させることで生成物選択性に影響を及ぼすことが判った。

4.3「反応性電極系」においてアルキルスズ化合物を生成する反応性スズ陰極上でのアルキルハロ化合物の電解還元反応では電極表面中間体の拡散を、カルボン酸水溶液中での銅陽極の電解酸化溶解によるカルボン酸銅の生成反応では銅イオンの電解液バルクへ

の拡散を超音波が促進することにより、それぞれ反応の選択化、効率化が達成された。

4.4「電解酸化重合膜析出系」においてはアニリンの電解酸化重合反応に超音波を応用することで生成ポリアニリンの高密度化が達成され、薄膜形成プロセスとしての超音波利用技術の有用性が示された。

補遺「その他の電解系」ではクロスカップリング反応、レドックスメディエーターを用いる間接電解反応などの有用な有機電解合成反応における超音波効果を検討したところいずれの反応においても反応の効率化あるいは生成物の選択化が達成され、超音波利用技術が極めて有効であることが示された。

超音波電気化学は分子あるいは固体の励起を必須とする光電気化学などとは異なり反応制御という立場において適用できる反応は極めて広範におよぶものと考えられる。従って、合目的制御を指向するうえで反応型と効果発現性との関連性を整理し、一般的指針を確立することは極めて有用な知見になるであろう。本章で得られた結果はこれらの要求の一助になるものと確信している。

参考文献

- 1) 平嶋恒亮, 西口郁三, “有機電解合成 - 実用化への進展 -”, 化学工業社, p. 1 (1986).
- 2) 西口郁三, 山高一則, 谷口正俊, 竹中慎司, 化学と工業, **43**, 1992 (1990).
- 3) V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, **35B**, 149 (1981).
- 4) V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, **35B**, 274 (1981).
- 5) J. A. Harrison and D. W. Shoesmith, *J. Electroanal. Chem.*, **32**, 125 (1971).
- 6) P.-C. Cheng and T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 378 (1995).
- 7) N. Kumer, D. G. Tuck and K. D. Watson, *Can. J. Chem.*, **65**, 740 (1987).
- 8) J. S. Banait and P. K. Pahil, *Bull. Electrochem.*, **5**, 264 (1989).
- 9) 鳥居 滋, “有機電解合成 - 電解酸化の方法と応用 -”, 講談社サイエンティフィク, p. 57 (1981).
- 10) A. J. Fry, “Synthetic Organic Electrochemistry 2nd Ed.”, John Wiley & Sons, New York, USA, Chap. 8, p. 238 (1989).
- 11) S. Torii and H. Tanaka, “Organic Electrochemistry 3rd Ed.”, ed. by H. Lund and M. M. Baizer, Marcel Dekker, New York, USA, Chap. IV, p. 535 (1989).
- 12) M. Fleishmann, G. Mengoli and D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, **18**, 231 (1973).

- 13) H. E. Ulery, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1493 (1973).
- 14) H. E. Ulery, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1474 (1972).
- 15) O. R. Brown, E. R. Gonzalez and A. R. Wright, *Electrochim. Acta*, **18**, 369 (1973).
- 16) H. E. Ulery, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1201 (1969).
- 17) 吉野勝美, 小野田光宣, “高分子エレクトロニクス”, コロナ社, p. 190 (1996).
- 18) 吉野勝美, “導電性高分子の基礎と応用”, アイピーシー, p. 141 (1988).
- 19) M. Atobe and T. Nonaka, Ultrasonics World Congress, Extended Abstracts, p. 140 (1997).
- 20) M. Atobe, Y. Kado and T. Nonaka, The 3rd International Symposium on Electroorganic Synthesis, Extended Abstracts, p. 144 (1997).
- 21) M. Atobe, P.-C. Chen and T. Nonaka, *Denki Kagaku*, **66**, 556 (1998).
- 22) Y. Kado, M. Atobe and T. Nonaka, *Denki Kagaku*, in press.
- 23) A. J. Fry, “Synthetic Organic Electrochemistry 2nd Ed.”, John Wiley & Sons, New York, USA, Chap. 5, p. 144 (1989).
- 24) A. J. Fry, “Synthetic Organic Electrochemistry 2nd Ed.”, John Wiley & Sons, New York, USA, Chap. 7, p. 208 (1989).
- 25) P.-C. Cheng and T. Nonaka, *J. Electroanal. Chem.*, **269**, 223 (1989).
- 26) L. N. Nekrasov, L. N. Vykhodtseva, A. P. Korotkov and L. P. Yureva, *Sov. Electrochem.*, **13**, 628 (1977).
- 27) C. Z. Smith and J. H. P. Utley, *J. Vhem. Soc., Chem. Commun.*, 483 (1981).
- 28) G. Farnia, G. Sandona, R. Fornasier and F. Marcuzzi, *Electrochim. Acta*, **35**, 1149 (1990).
- 29) P.-C. Cheng, T. Nonaka and T.-C. Chou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1911 (1991).
- 30) L. Walder, “Organic Electrochemistry 3rd Ed.”, ed. by H. Lund and M. M. Baizer, Marcel Dekker, New York, USA, Chap. V, p. 809 (1989).
- 31) E. Yeager, T. S. Oey and F. Hovorka, *J. Phys. Chem.*, **57**, 268 (1953).
- 32) B. L. Funt, “Organic Electrochemistry 3rd Ed.”, ed. by H. Lund and M. M. Baizer, Marcel Dekker, New York, USA, Chap. IX, p. 1346 (1989).
- 33) D. E. Stilwell and S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2254 (1988).
- 34) H. Yang and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 423 (1992).
- 35) J. Mcmurry, “マクマリー有機化学”, 伊東 椒, 児玉三明ほか訳, 東京化学同人, p. 455

(1992).

- 36) 野中 勉, 杉野喜一郎, *電気化学*, **34**, 105 (1966).
- 37) S. M. Margel and M. Levy, *Electroanal. Chem.*, **56**, 259 (1974).
- 38) T. Lund, S. U. Pedersen, H. Lund, K. M. Cheung and J. H. P. Utley, *Acta Chem. Scand.*, **B41**, 285 (1987).
- 39) L.-G. Franzen, *Acta Chem. Scand.*, **B41**, 103 (1987).
- 40) K. S. Schanze and D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6734 (1983).
- 41) P. Martigny and J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 133 (1980).
- 42) M. Platen and E. Steckhan, *Liebigs Ann. Chem.*, 1563 (1984).
- 43) A. Yoshiyama, T. Tsubaki, P.-C. Cheng, M. Wakamatsu, I. Okubo and T. Nonaka, *Denki Kagaku*, **59**, 976 (1991).
- 44) M. Wakamatsu, A. Tsuji, I. Okubo, A. Yoshiyama, N. Sato and T. Nonaka, *Denki Kagaku*, **60**, 1005 (1992).
- 45) Y. Kunugi, P.-C. Chen, T. Nonaka, Y.-B. Chong and N. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2833 (1993).
- 46) P.-C. Chen, P.-C. Cheng, Y. Kunugi and T. Nonaka, *Denki Kagaku*, **61**, 866 (1993).
- 47) P.-C. Chen and T. Nonaka, *Denki Kagaku*, **63**, 395 (1995).
- 48) S. Torii, *Electroorganic Synthesis*, Kodansha-VCH, Tokyo, Japan, Chap. 11 (1985).
- 49) 陳 伯彰, 博士論文, 東京工業大学, p. 62 (1995).
- 50) A. Yoshiyama, T. Tsubaki, P.-C. Cheng, M. Wakamatsu, I. Okubo and T. Nonaka, *Denki Kagaku*, **60**, 131 (1992).
- 51) 窪川 裕, 本多健一, 齊藤泰和, “光触媒”, 朝倉書店 (1992).
- 52) S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai and T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1*, **81**, 2467 (1985).
- 53) T. Sakata and T. Kawai, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 341 (1981).
- 54) K. Domen, S. Naito, T. Ohtani and K. Tamura, *Chem. Lett.*, 555 (1982).
- 55) S. Teratani, J. Nakamiti, K. Taya and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1688 (1982).
- 56) F. H. Hussein and R. Rudham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 2817 (1984).

第5章 超音波周波数の影響

5.1 緒言

1920年代後半にスタートした超音波の化学的利用も今日では有機、無機合成化学の分野のみならず高分子化学^{1,4)}あるいは生化学⁵⁾などの極めて広範な化学領域に及んでいることは既に述べてきた。順調とは言わないまでも着実に超音波化学（ソノケミストリー）が進展してきた主な理由は数十～数百kHzの超音波においてとりわけ顕著となるキャビテーション現象の利用によるところが大きいと言えよう⁶⁻¹⁰⁾。実際に第4章以前において示された有機電極反応系での超音波効果のほとんどはキャビテーション現象による超高速流に起因するものとして説明されるものである。

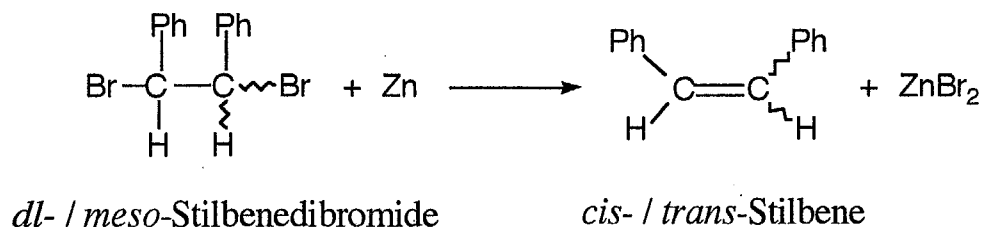
これに対し、キャビテーションが生起しづらい、あるいは生起しないといわれる周波数がMHz以上の超音波は第1章「序論」において述べたように医用、海洋及び各種の工業計測などの通信、情報的応用を中心に発達してきたが、超音波を化学反応の制御エネルギーとして利用することについては全く前例がない^{6,7,11)}。従って、この未踏領域に着手することはソノエレクトロケミストリーさらにはソノケミストリーの研究領域に対し、新たな展開を促す可能性もあり、波及効果も極めて大きいものと考えられる。

ところで、溶液中においてゴーシュ型とトランス型などの回轉異性体は平衡状態で存在しており、これにMHz帯以上の超音波が作用すると回轉異性化反応の平衡が移動し、超音波の緩和吸収現象が発現することが知られている¹²⁻¹⁴⁾。緩和吸収現象については本章5.3において詳述するが、この現象は電解質の解離平衡、錯形成平衡¹⁵⁾などにおいても発現することから音波による溶液物性の測定における利用にとどまっており、上述のように化学反応の制御には全く応用されていない。しかしながら、たとえば、vic-ジハロ化合物の回轉異性化反応における平衡移動がMHz帯超音波により誘引されれば、その脱ハロゲン化反応の生成物（*cis*-オレフィンと*trans*-オレフィン）の立体選択性は少なからず影響を受けるものと考えられる。

そこで、本章ではモデル反応として電解還元等価反応と見なすことの出来るZn微粒子によるスチルベンジブロミドの還元脱臭素化反応（Scheme 5-1）¹⁶⁻¹⁸⁾を対象とし、MHz帯を含む超音波周波数の影響について論及する。

5.2「vic-ジハロ化合物還元における超音波周波数の影響」では、スチルベンジブロミドの還元脱臭素化反応における超音波周波数の影響を主として生成物であるスチルベンの立体選択性から検討した。

また、5.3「超音波吸収測定によるMHz帯超音波の作用機構の解析」においてはスチルベンジブロミドの超音波吸収測定において観測された緩和吸収現象を基にしてMHz帯超音波の化学作用の機構について考察した。



Scheme 5-1 The debromination of stilbenedibromides with zinc powder.

5.2 vic-ジハロ化合物還元における超音波周波数の影響

種々の周波数（20、500 kHzならびに1.5 MHz）の超音波照射下におけるdl-スチルベンジブロミドの脱臭素化によるcis-スチルベンの生成選択率の出力依存性をFig. 5-1に示す。

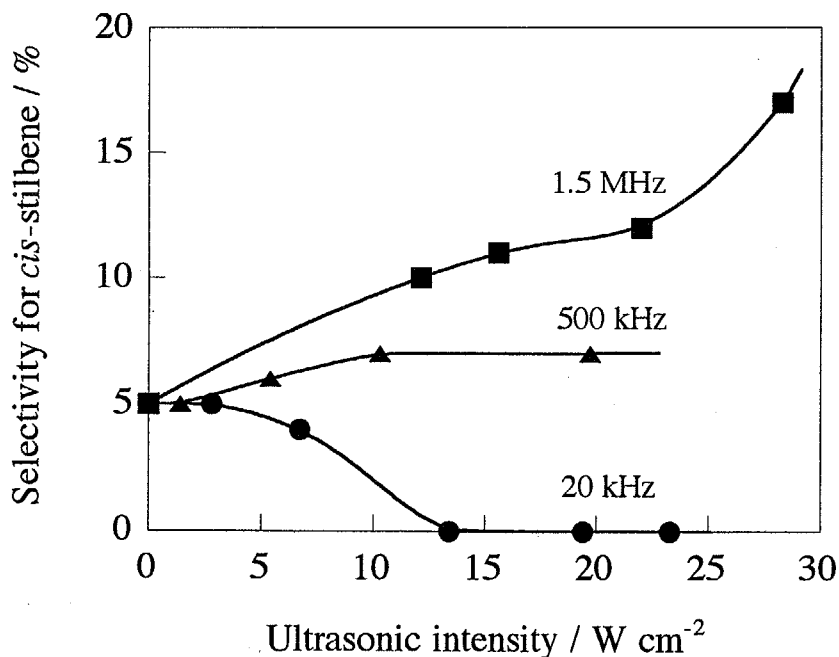


Fig. 5-1 Influence of ultrasonic intensity on stereoselectivity for *cis*-stilbene formed in the debromination of *dl*-stilbenedibromide under sonication at various frequencies.

この結果が示すように周波数が20 kHzの超音波照射下では出力の増加に対し、*cis*-スチルベンの選択率は減少し、出力強度が 13 W cm^{-2} 以上になると*cis*-スチルベンは全く生成することなく、生成物は全て*trans*-体のみとなった。これに対し、500 kHz、1.5 MHzなどの高周波数帯の超音波照射下では出力強度が増加するにつれ、*cis*-スチルベンの生成選択率は20 kHzの場合とは逆に増加してゆき、特に1.5 MHzの超音波照射下ではその傾向が顕著であった。これらのことから、*dl*-スチルベンジブロミドの脱臭素化による*cis*-スチルベンの生成選択率に対し、極めて興味深い（特異な）周波数依存性が見い出された。

本章緒言にも述べたようにキャビテーション現象は数十～数百kHz帯の超音波により発現されることから、本反応系において用いた20 kHzの超音波においてキャビテーションが生起していることは疑う余地のないところであろう。しかし、500 kHzさらには1.5 MHzの超音波照射下においてキャビテーションが全く生起していないとはいいきれず、本反応系において生じた超音波効果が単に発生したキャビティの量に関連しているものである可能性は否定しきれない。そこで、*cis*-スチルベンの生成選択率とキャビテーションの生起との関連性を検討するため、種々の周波数の超音波照射下における反応溶液中のキャビテーション強度を第2章で援用したキャビテーションメーターによりモニターした (Fig. 5-2)。

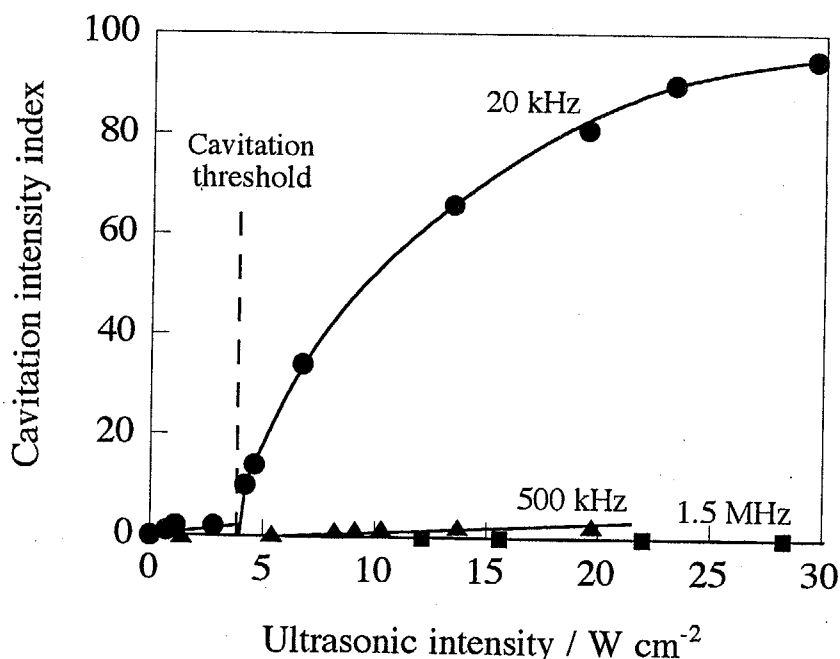


Fig. 5-2 Relationship between cavitation intensity index and ultrasonic intensity at various frequencies.

Fig. 5-2が示すように20 kHzの超音波照射下では4 Wcm⁻²のキャビテーション閾値以上の出力強度においてキャビテーションが発生しており、キャビテーションの強度は超音波出力強度の増大に伴い大きくなっていることが分かる。また、Fig. 5-1の結果との対応から20 kHzの超音波照射下における *cis*-スチルベンの生成選択率の減少はこの閾値以上の出力で起きていることが認められ、20 kHzの超音波効果はキャビテーション現象に起因しているものと思われる。

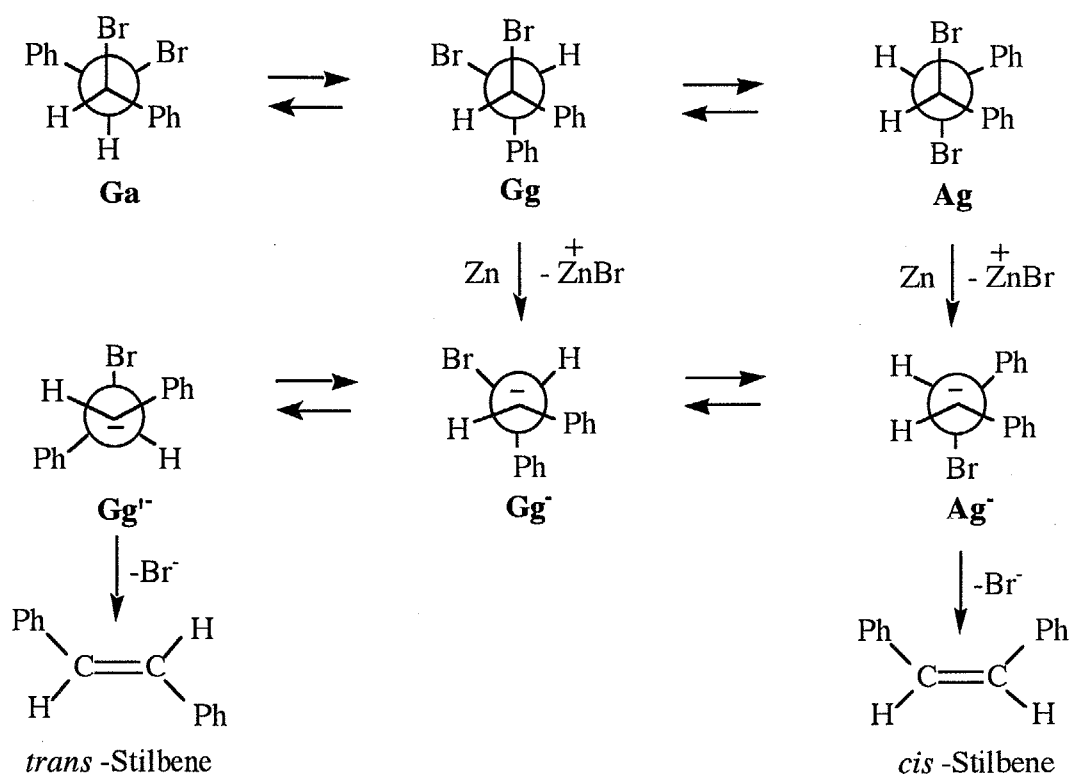
一方、500 kHzの超音波照射では高出力強度下においてもキャビテーションはほとんど発生せず、さらに1.5 MHzの超音波照射下では出力強度を28 Wcm⁻²に増大させてもキャビテーションは全く検出されなかった。したがって、この反応に及ぼす高周波超音波の作用効果、すなわち *cis*-スチルベンの生成選択率の増大はキャビテーション現象とは全く異なる機作によるものと考えられる。

一方、生成物である *cis*、*trans*-体それぞれのスチルベンを1:1の比で共存させた溶液に20 kHzあるいは1.5 MHzの超音波を照射してもその比は全く変化せず、また、あらかじめZn微粒子に20 kHzあるいは1.5 MHzの超音波照射を施しても、脱臭素化による *cis*-体の生成選択率は未処理のZn微粒子を用いたものとなんら変わることはなかった。従って、これらの結果を合わせ考慮すると20 kHz、1.5 MHzそれぞれの超音波エネルギーは *dl*-スチルベンジブロミドの脱臭素化反応そのものに影響を及ぼしていることが認められる。

ところで、Zn微粒子による *dl*-スチルベンジブロミドの脱臭素化反応の機構はScheme 5-2により与えられ、*trans*-スチルベンの生成にはアニオンの反転 ($G^- \rightarrow G'^-$) が必要となる¹⁶⁾。第4章において述べたように、キャビテーションによる超高速流は反応基質分子の電解液バルクから電極界面への物質移動を促進するのみならず反応中間体の電極表面からの脱着、あるいは電解液バルクへの物質移動も促進する。従って、キャビテーションとの関連性が示された20 kHzの超音波照射下では亜鉛金属表面において生成したアニオン中間体が金属表面よりも反転の自由度の高い溶液バルクへ運ばれることで *trans*-体の生成が増大したものと思われる。

しかしながら、1.5 MHzの超音波効果はこれらキャビテーション現象すなわち物質移動促進により説明することは不可能であり、効果の発現原理の解明には全く異なる検討が必要とされる。

また、*meso*-体を基質とした場合には超音波の周波数さらには照射、非照射に拘わらず脱臭素化反応の生成物は *trans*-スチルベンのみであり、超音波効果は全く発現しなかった。



Scheme 5-2 Reaction mechanism of the debromination of *dl*-stilbenedibromide with zinc powder.

5.3 超音波吸収測定によるMHz帯超音波の作用機構の解析

前節ではZn微粒子による*dl*-スチルベンジブロミドの脱臭素化反応をモデル反応とし、生成するスチルベンの立体選択性に対する超音波周波数（MHz帯を含む）の影響を検討した。その結果、20 kHzと1.5 MHzでは超音波効果が逆転するという極めて興味深い結果が見い出された。20 kHzでの効果については従来どおりキャビテーションによる物質移動促進との関連が示唆されたが、1.5 MHzについてはキャビテーションに依らない超音波効果という以外には説明不能である。ただし、本章緒言において述べたように回転異性体を有するvic-ジハロ化合物などはMHz以上の高周波数の超音波の作用により回転異性化反応の平衡が移動し超音波の緩和吸収現象が発現することが知られていることから¹²⁻¹⁴⁾、前節で示された1.5MHzの超音波効果と緩和吸収現象との関連性を検討することはMHz帯超音波の作用機構の解明の端緒を得ることになると考えられる。

回転異性化反応による緩和吸収現象は以下のように説明されるものである。

通常、溶液中の分子が音波からエネルギーをもらって運動エネルギーに変換され、こ

のエネルギーは分子間の内部摩擦（粘性）に変化し、非可逆的に消費される。つまり音波の吸収が起こることになる。低周波の音波がゴーシュ型とアンチ型の回転異性体間における平衡に作用した場合もこれと同様であり、分子の運動エネルギーはいったん回転エネルギーに変換されても直ちに発散してしまうため平衡の移動は起こらない。しかしながら、分子の運動エネルギーを回転エネルギーに変換するのに要する時間程度まで音波の周期を短くすると回転エネルギーに変換された後、このエネルギーは保持される。これは、保持された回転エネルギーが発散される以前に次なる音波の波動エネルギーが到達することによるものであり、また保持された回転エネルギーは非可逆的に消費されることがないため音波の吸収は緩和されることとなる。また、このときには回転異性体間の平衡はエネルギーの高いゴーシュ型側に移動する^{12,14)}。

一方、*dl*-スチルベンジプロミドの回転異性体はScheme 5-2に示したようにGa、GgおよびAgで与えられるが、AgとGaの間のエネルギー障壁は高く、実際にはGaはほとんど存在していないことが分かっており、回転異性化反応はGgとAgとの間で起きているものと考えられている^{19,20)}。また、Zn微粒子による*dl*-スチルベンジプロミドの脱臭素化反応においては回転異性体間の平衡がエネルギー準位の高いAg側に移動すれば*cis*-スチルベンの生成選択率は増加することが予想される（Agから臭素が一分子脱離したAg⁻はGg⁻に比べアニオンの反転が起こりづらい）。従って、*dl*-スチルベンジプロミドの緩和吸収が数MHz付近において確認されれば*cis*-スチルベンの生成選択率に反映された1.5 MHzの超音波効果は緩和吸収現象との関連性が示唆されるであろう。

Fig. 5-3に*dl*-スチルベンジプロミドの超音波吸収スペクトルを示す。

vic-ジハロ化合物の緩和吸収は回転異性化にのみ依存する単一緩和であることからEq. 5-1に従うことが知られており¹³⁾、Fig. 5-3の曲線は緩和吸収測定により得られた実測値（プロット）をEq. 5-1に回帰させることにより求めたものである¹²⁾。

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + (f/f_r)^2} + B \quad (\text{Eq. 5-1})$$

ここで α 、 f 、 A 、 f_r および B はそれぞれ音波の吸収係数、周波数、緩和強度、(最大)緩和周波数および緩和以外の吸収量である。

Fig. 5-3の曲線が示すように*dl*-スチルベンジプロミドの緩和吸収は数MHz付近からなだらかに始まり、10 MHz付近になると著しくなることが分かる。従って、*dl*-スチルベンジプロミドの脱臭素化反応において用いた1.5 MHzの周波数付近においても緩和吸収は必ず

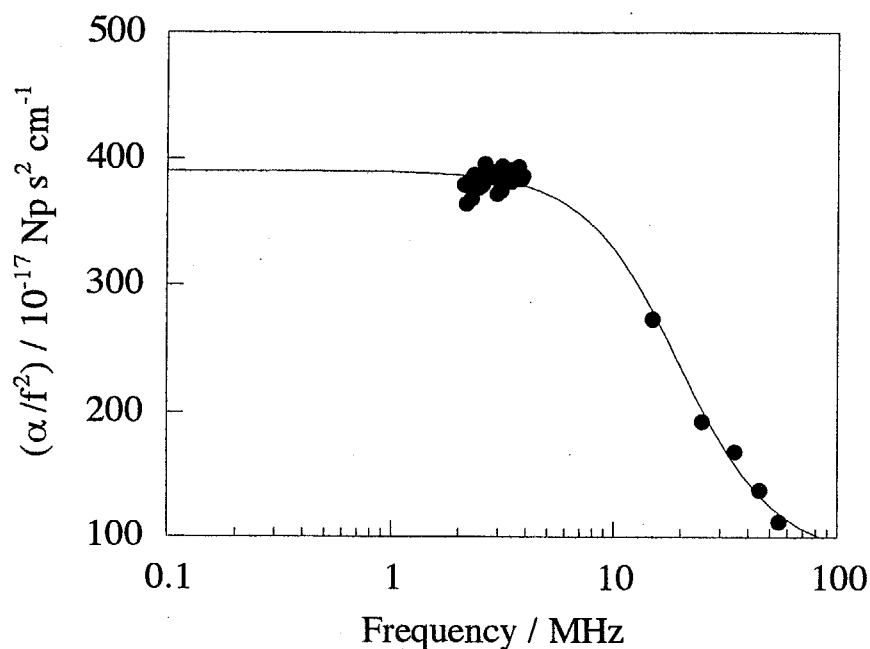


Fig. 5-3 Ultrasonic absorption of 0.7 M *dl*-stilbenedibromide in a toluene at 30 °C as a function of frequency. Plot : experimentally obtained. Curve : calculated from fitting the experimental data to Eq. 5-1.

しているものと思われるが、吸収量は極わずかと言えそうである。このため、*cis*-スチルベン¹⁹⁾の生成選択率において発現した1.5 MHzの超音波効果を緩和吸収現象に関連づけるためにはより高周波の超音波においても脱臭素化反応を検討することが必須であろう。しかし、現段階では材質等の問題により出力の稼げる発振子が作製できないこともあり、実現はしていない。

一方、*dl*-スチルベンジブロミドの回転異性化のエンタルピーは正の値であることから¹⁹⁾、平衡は温度の上昇に伴いエネルギーの高いAg側に移動する。つまり、温度の上昇による*dl*-スチルベンジブロミドの回転異性化への作用効果は超音波緩和吸収現象と同質のものである。したがって、*dl*-スチルベンジブロミドの脱臭素化反応における温度依存性を検討することにより、1.5 MHzの超音波効果と緩和吸収現象を間接的に関連づけることが出来るであろう。

Fig. 5-4に超音波照射下（20 kHzおよび1.5 MHz）、非照射下それぞれにおける*dl*-スチルベンジブロミドの脱臭素化による*cis*-スチルベン¹⁹⁾の生成選択率の温度依存性を示した。

この結果から、非照射下における*cis*-スチルベン¹⁹⁾の生成選択率は反応温度の上昇に伴い

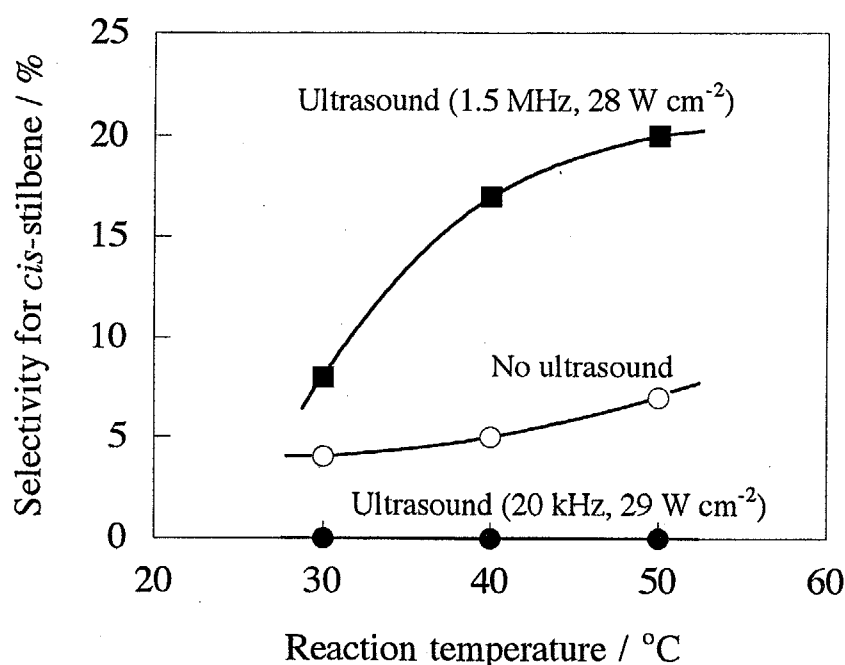


Fig. 5-4 Influence of reaction temperature on the stereoselectivity for *cis*-stilbene without and with sonication at 20 kHz and 1.5 MHz.

増大しており、温度効果が1.5 MHzの超音波効果と同様の傾向を示すことが確認された。

勿論、反応温度は様々な素反応過程に影響を及ぼすものと思われ、生成選択率における温度効果の本質的原因を特定することは困難であるが、上述のように回転異性化の平衡移動によることもその一因として挙げられうる。従って、前節Fig.5-1で示された1.5 MHzの超音波効果も生成物選択性の傾向を考慮すれば、平衡移動を惹起する緩和吸収現象によることが示唆される。また、20 kHzの超音波照射下では生成選択率における温度依存性は全く認められなかったが、1.5 MHzの場合では非照射下よりもさらに大きな温度依存性を示すことが分かった (Fig. 5-4)。これはおそらく、温度効果による回転異性化の平衡移動に加え緩和吸収現象による回転エネルギーが印加され、さらに平衡が大きく移動することによるものと考えられる。また、緩和吸収現象そのものが温度の影響を大きく受けることを考慮すると¹²⁾、超音波非照射下および20 kHzの超音波照射下では観測されなかった1.5 MHz照射下での極めて著しい温度依存性は緩和吸収現象との関連性を示していることに他ならないものであろう。

5.4 結論

本章ではモデル反応として電解還元等価反応と見なすことの出来るZn微粒子によるスチルベンジブロミドの還元脱臭素化反応 (Scheme 5-1) を対象とし、MHz帯を含む超音波周波数の影響について検討した。その結果、20 kHzと1.5 MHzでは超音波効果が逆転することが見い出された。20kHzでの効果については従来どおりキャビテーションによる物質移動促進との関連が見出され、1.5MHzについてはキャビテーションに依らない超音波効果であることが確認された。また、超音波吸収測定、さらには温度効果から1.5 MHzでの超音波効果がスチルベンジブロミドの回転異性化に基づく超音波エネルギーの緩和吸収現象に起因していることが示唆された。

高周波の超音波による実験、適用反応の検討など議論の余地はまだ残されてはいるものの、本章で得られた結果はMHz帯超音波の化学効果の特異性を初めて明示するものであり、ソノケミストリーがkHz帯 (キャビテーション効果) からMHz帯 (非キャビテーション効果) へと展開する発端になるものと思われる。

参考文献

- 1) G. J. Price, "Current Trend in Sonochemistry", ed. by G. J. Price, The Society of Chemical Industry, Cambridge, UK p. 87 (1992).
- 2) J. P. Lorimer, "Sonochemistry ", ed. by T. J. Mason, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 112 (1990).
- 3) J. P. Lorimer, "Chemistry with Ultrasound", ed. by T. J. Mason, The Society of Chemical Industry, Essex, UK, p. 159 (1990).
- 4) G. J. Price, "Advances in Sonochemistry Volume 1", ed. by T. J. Mason, JAI Press LTD, London, UK, p. 231 (1990).
- 5) J. A. Evans, "Advances in Sonochemistry Volume 3", ed. by T. J. Mason, JAI Press LTD, London, UK, p. 209 (1990).
- 6) J. P. Lorimer, "Sonochemistry ", ed. by T. J. Mason, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 9 (1990).
- 7) T. J. Mason, "Chemistry with Ultrasound", ed. by T. J. Mason, The Society of Chemical Industry, Essex, UK, p. 1 (1990).
- 8) D. Bremner, "Advances in Sonochemistry Volume 1", ed. by T. J. Mason, JAI Press

LTD, London, UK, p. 1 (1990).

- 9) G. J. Price, "Current Trend in Sonochemistry", ed. by G. J. Price, The Society of Chemical Industry, Cambridge, UK p. 1 (1992).
- 10) S. V. Ley and C. M. R. Low, "Ultrasound in Synthesis", Springer-Verlag, Heidelberg, Germany (1989).
- 11) R. M. G. Boucher, *Brit. Chem. Eng.*, **15**, 363 (1970).
- 12) H. Nomura, S. Koda and K. Hamada, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84**, 1267 (1988).
- 13) 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 p. 171 (1994).
- 14) 和田八三久, 生嶋 明, "超音波スペクトロスコピー・基礎編", 培風館 p. 177 (1994).
- 15) 能本乙彦, 菊池喜充, 実吉純一, "超音波技術便覧", 日刊工業新聞社 p. 261 (1991).
- 16) W. M. Schubert, B. S. Rabinovitch, N. R. Larson and V. A. Sims, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4590 (1952).
- 17) R. E. Buckles, J. M. Bader, and R. J. Thurmaier, *J. Org. Chem.*, **27**, 4523 (1962).
- 18) I. M. Mathai, K. Schug and S. I. Miller, *J. Org. Chem.*, **35**, 1733 (1970).
- 19) K. M. O'Connell and D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1473 (1983).
- 20) P. Ivanov and I. Pojarlieff, *J. Mol. Struct.*, **38**, 259 (1977).

第6章 総括

電極反応の合目的制御は有機電気化学におけるかねてからの最重要課題のひとつであり、これに応えるものとして今日では電子移動反応場である電極界面の機能修飾という方法論概念がある。これは電極界面への化学あるいは物理機能物質の導入固定による「化学機能修飾」、「物理機能修飾」、さらには磁場、電磁波場などの物理エネルギーを電極界面に摂動的に重畳して印加する「物理エネルギー修飾」という極めて多様な内容を含むものである。

超音波も代表的な物理エネルギーの一種であり、超音波現象の学理に則れば超音波利用技術は複雑な反応素過程を有する有機電極反応の新規制御手段となりうる事が十分に期待できるものであり、同時に電極反応への超音波利用は超音波化学と電気化学との学術的および技術的融合領域すなわちソノエレクトロケミストリーの形成を促すことにもなる。

このような背景を基盤とし、本研究では超音波利用技術を有機電極反応へ応用展開するための方法論的指針の確立、有機電極反応における超音波効果の模索と本質的原理の解明、超音波効果利用の一般的指針の導出を主旨とした。

以下に本研究により得られた結果および結論を各章ごとに要約する。

第2章「超音波電解装置の幾何学的形状の影響」では超音波利用技術を有機電極反応へ応用展開するための方法論的指針の確立を念頭に置き、電解槽、電極などの電解系構成要素の幾何学的配置などについて検討した。その結果、超音波源に市販の超音波洗浄器を用いる場合には、特に電解槽の配置の影響が絶大であり、高精度かつ高再現性の実験を行うためには、細心の注意を払う必要があることが判った。一方、音源として超音波振動子ホーン、更にはホーン自身を電極として用いることで反応の制御性およびエネルギーの効率性は洗浄器の場合に比して向上することが明らかとなった。しかし、粗密波である超音波を有効利用するには伝播や反射により生じる諸問題の解明は不可避であり、反応セル、電極、超音波源の幾何学的形状、配置などの反応装置の構成要素について予備的に詳細に検討することが重要であることも判った。また、ホーンの側面部を電極とする側面電極系において発現する超音波効果は、先端断面電極あるいは照射型の電極によるものとその機作を異にしているという超音波化学上の重要な結果も合わせ得られた。

第3章「有機電極反応における物質移動促進効果」では超音波効果の本質的原理の解明を主眼に据え、超音波照射電解における物質移動促進効果をボルタンメトリーにより評価するとともに物質移動現象を考慮に入れたシミュレーションを導入し、理論的な解析を実施した。その結果、超音波照射により得られる物質移動速度は回転電極などの機械攪拌等では技術的に困難な値に相当することが明らかとなった。また、従来不明であった超音波の物質移動促進効果の本質的原理がキャビテーションの生起と直接関連していることを解明した。さらには、キャビテーションへの影響因子として挙げられる超音波伝搬媒体すなわち電解液の影響についても検討し、電極反応系において高い物質移動速度を得るためには溶液粘度等の電解液の物理的性状が極めて重要であることが実験的に示された。

第4章「有機電解合成への応用」ではモデルとする有機電極反応を電極が反応基質分子との電子移動媒体としてのみ作動する「通常電極系」、電極材料自身が化学量論的に反応にも参与する「反応性電極系」と電極界面に重合膜が析出する「電解酸化重合膜析出系」ならび補遺「その他の電解系」のような反応型に大別し、それぞれにおける超音波の効果発現性について検討することで、超音波効果利用のための一般的指針を示した。その結果、「通常電極系」におけるマレイン酸エステル、ベンジルブロミド、安息香酸の電解還元のような基質の物質移動速度により反応の効率、生成物選択性等が影響を受ける反応では超音波効果利用は電流効率向上や生成物選択性制御にとって極めて有効であり、また、コルベ反応では超音波が電極表面に吸着されたラジカル中間体の物質移動を誘起させることで生成物選択性に影響を及ぼすことが明らかにされた。

「反応性電極系」においてアルキルスズ化合物を生成する反応性スズ陰極上でのアルキルハロ化合物の電解還元反応では電極表面中間体の拡散を、またカルボン酸水溶液中での銅陽極の電解酸化溶解によるカルボン酸銅の生成反応では銅イオンの電解液バルクへの拡散を超音波が促進することにより、反応の選択化、効率化がそれぞれ達成された。

「電解酸化重合膜析出系」においてはアニリンの電解酸化重合反応に超音波を応用することで生成ポリアニリンの高密度化が達成され、薄膜形成プロセスとしての超音波利用技術の有用性が示された。

補遺「その他の電解系」ではクロスカップリング反応、レドックスメディエーターを用いる間接電解反応などの合成化学的に有用な有機電解反応における超音波効果を検討したところ、いずれの反応においても反応の効率化あるいは生成物の選択化が達成され、

超音波利用技術が極めて有効であることが示された。

第5章「超音波周波数の影響」では化学的利用において全く前例のない MHz以上の超音波効果についても検討を行い、有機電極反応のみならず化学反応への利用技術としての可能性を模索することを目的とし、陰極還元等価反応である vic-ジハロ化合物の金属微粒子による還元反応に対する超音波周波数の影響について詳細に検討した。その結果、20 kHzと1.5 MHzでは超音波効果が逆転するという極めて興味深い結果が見い出された。20kHzでの効果については従来どおりキャビテーションとの関連で説明されることが判ったが、1.5 MHzについてはキャビテーションに依らない新しい超音波効果であることが示唆された。これについては、超音波吸収測定さらには温度効果の検討により1.5 MHzでの超音波効果がスチルベンジブロミドの回転異性化に基づく超音波エネルギーの緩和吸収現象に起因していることが示唆された。

以上、本研究を辿ると有機電極反応への超音波利用技術がキャビテーション現象に代表される原理的側面の特異性からみて、他をもって代替できない要素を多分に含んでおり、電極反応の制御のための方法論として極めて魅力的であることが判る。特に、典型的な固-液不均一系反応である有機電極反応ではキャビテーション現象によって生じる超高速流の影響は著しく、発現効果を合目的的に利用することで反応の高効率化および高選択化が可能となる。また、第4章「有機電解合成への応用」で示されたように超音波利用技術は分子あるいは固体の励起を必須とする光電気化学などとは異なり、反応制御という立場において適用可能な反応は極めて広範に及び、さらには耐熱、耐圧、耐衝撃性装置を特に必要とせず、比較的实验が簡便に実施できることも技術的には重要であるといえる。しかし一方で、技術としての発達度、利用度においては未熟な点が多く残されており、とりわけ、超音波利用技術を電極反応系に対し応用するための方法論的指針がほとんどないことが、本研究を含有する超音波電気化学の発達が大きく遅れた主因である。第2章で検討した「超音波電解装置の幾何学的形状の影響」で得られた結果は超音波利用技術の方法論的指針を初めて明示するものであり、有機電極反応のみならず電気化学全般における超音波利用が進展するための発端になるものと確信している。また、超音波利用の遅延は今後さらなる発展のための潜在力と余地が極めて大きいといえ、ここ数年の超音波電気化学の急速な発展はこのことを裏付けるものであり、応用展開への移行も時間の問題と思われる。とりわけ、素材化学製造技術への超音波利用は

大きな可能性と潜在力を有するものであり、アニリンの電解酸化重合において示された超音波効果はまさに好例といえよう。

実験の部

ここでは第2章から第5章の実験について各章ごとに記述する。

第2章「超音波電解装置の幾何学的形状の影響」

試薬

1. *p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、ベンジルアルコールおよび*p*-シアノベンズアルデヒドは市販の試薬をそのまま用いた。

2. 4,4'-ジメチルヒドロベンゾイン (*dl*: *meso* = 1.3 : 1) 及びヒドロベンゾイン (*dl*: *meso* = 1.1 : 1) は鄭 博中博士が合成したものをを用いた¹⁾。

3. *p*-シアノベンジルアルコール

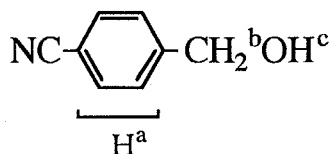
メタノール18 ml中に*p*-シアノベンズアルデヒド (3.93 g, 30 mmol) を加え、2N NaOH水溶液を数滴添加した。次に上記の溶液を氷冷しながらNaBH₄ (1.13g 30 mmol) を加え反応させた。反応後、水100 mlを加え、さらにエーテルにより抽出を行いMgSO₄で乾燥した。エーテルを減圧留去した後、得られた黄色固体を減圧蒸留 (室温 / 1 Torr) することにより白色固体として標記化合物を得た。

¹H - NMR (CD₃COCD₃, TMS),

δ 4.5 - 4.7 (1H, t, H^c)

δ 4.7 - 4.8 (2H, d, H^b)

δ 7.5 - 7.8 (4H, m, H^a)



Mass spectrum,

m/z (relat. intens.)

132 (66, M⁺), 104 (100), 77 (61), 51 (33)

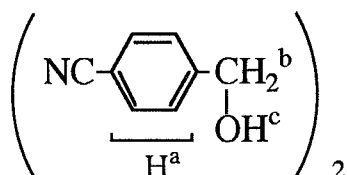
5. 4,4'-ジシアノヒドロベンゾイン

メタノール120 ml中に30% NaOH水溶液20 ml及び*p*-シアノベンズアルデヒド (2.62 g, 20 mmol) を加えた。次にN₂雰囲気下において17% TiCl₃水溶液20 mlをゆっくり

滴下し10分間反応させた。反応後、TiO₂粒子を濾別除去し、濾液を100 mlにまで減圧濃縮した。この溶液に酢酸エチルを加え抽出を行い、その後MgSO₄で乾燥した。次に酢酸エチル溶液に四塩化炭素を加え再結晶し淡黄色固体として標記化合物 (dl: meso = 1 : 1) を得た。

¹H - NMR (CD₃COCD₃, TMS),

δ 4.8 - 4.9 (1H, s, H^c)



δ 4.9 - 5.0 (2H, d, H^b)

δ 7.4 - 7.7 (4H, m, H^a)

作用電極

1. 鉛電極

鉛は厚さ1 mmの板状のものを円形に切断し、片面をシリコンゴムにより被覆絶縁した。また、電解の直前に70% 過塩素酸、エタノール、ジエチルエーテル（体積比 10 : 40 : 1）の混合溶液中において100 mA cm⁻²の定電流条件下、10分間電解研磨して用いた。

2. 超音波振動電極

超音波ホーンにおける電極部を（チタン合金（Ti : Al : V = 90 : 6 : 4））アルミナ（1 μm）により研磨したものを蒸留水により洗浄し用いた。

超音波電解装置

電解に用いた装置等の仕様は以下の通りである。

電解電源 : メトロニクス（株）、DC POWER SUPPLY MODEL 5944

超音波ホーン : 島津超音波破碎装置 USP - 400A (20 kHz、チタン合金ステップホーン、φ 19 mm)

ヤマト科学、POWER SUPPLY MODEL 50 (20 kHz、チタン合金ステップホーン、φ 6mm)

超音波洗浄槽 : 神明台工業（株）、Sine Sonic 100 (36 kHz、100 W)

イワキガラス（株）、USC - 6 (38 kHz、120 W)

熱収縮チューブ : 東京マテリアルス（株）、架橋ポリオレフィン熱収縮チューブMW

(ϕ 1 in および 3 / 8 in)

電解槽 : ガラスフィルター隔膜付H型セル

対極 : 白金板

マクロ電解

芳香族アルデヒドの電解還元反応には超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 6 mm) を挿入した隔膜付きセル、鉛板陰極 (ϕ 33 mm)、白金板陽極を用い、40 mMの基質を含む0.25 M H_2SO_4 / 50% MeOH、温度は25 °Cにおいて定電流電解 (通電量はベンズアルデヒドおよび *p*-メチルベンズアルデヒドが基質の場合0.5 F mol⁻¹、*p*-シアノベンズアルデヒドが基質の場合0.2 F mol⁻¹) した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を1.7 cmとした。ベンジルアルコール (HM) およびヒドロベンゾイン (HD) の分析はHPLC (高速液体クロマトグラフィー) で行った (カラム: Ultron S-C¹⁸ (25 cm)、溶離液: H_2O : MeCN = 4 : 1)。

第3章 有機電極反応における物質移動促進効果

試薬

1. *p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンジルアルコール、ヒドロキノンは市販の試薬をそのまま用いた。
2. 4,4'-ジメチルヒドロベンゾインは第2章と同じものを用いた。

作用電極

1. 鉛電極

第2章と同じものを用いた。

2. 白金電極

白金板をアルミナ (1 μm) により研磨し、蒸留水により洗浄して用いた。

超音波電解装置

電解およびボルタンメトリーに用いた装置等の仕様は以下の通りである。

電解電源	: 北斗電工 POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT HA-501
超音波ホーン	: 島津超音波破碎装置 USP-400A (20 kHz、チタン合金 ステップホーン、 ϕ 19 mm) ヤマト科学、POWER SUPPLY MODEL 50 (20 kHz、チ タン合金ステップホーン、 ϕ 6mm)
電解槽	: ガラスフィルター隔膜付H型セル
対極	: 白金板
参照極	: 飽和甘こう電極 (SCE)
キャビテーションメータ	: アロック工業 Model KS-8201R

ボルタンメトリー測定

1. *p*-メチルベンズアルデヒド還元の定常法によるボルタンメトリー測定 (3.2 ボルタンメトリーによる超音波効果の評価および3.3 シミュレーションによる超音波効果の理論的解析)

超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 6 mm) を挿入した隔膜付きセル、鉛円板陰極 (ϕ 33 mm)、白金板陽極、およびSCEを用い、10 mMの基質を含む0.25 M H_2SO_4 /50% MeOH中において測定した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を1.7 cmとした。

2. *p*-メチルベンズアルデヒド還元の定常法によるボルタンメトリー測定 (3.4 物質移動促進効果の発現原理と機構の解明および3.5 物質移動に及ぼす超音波伝搬媒体の影響)

超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 19 mm) を挿入した隔膜付きセル、鉛板陰極 (1 x 1 mm)、白金板陽極、およびSCEを用い、40 mMの基質を含む0.25 M H_2SO_4 /50% MeOH、50% EtOH、50% 2-Propanolおよび50% Etyleneglycolそれぞれの水溶液中において測定した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を2.5 cmとした。

3. ヒドロキノン酸化の定常法によるボルタンメトリー測定 (3.4 物質移動促進効果の発現原理と機構の解明および3.5 物質移動に及ぼす超音波伝搬媒体の影響)

超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 19 mm) を挿入した隔膜付きセル、鉛板陽極 (1 x 1 mm)、白金板陰極、およびSCEを用い、20 mMの基質を含む0.1 M CH_3COOH 、0.1M CH_3COONa /50% MeCN、50% DMFおよび 50% DMSOのそれぞれの水溶液中において測定した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を 2.5 cmとした。

マクロ電解

1. p -メチルベンズアルデヒドの電解還元 (3.3 シミュレーションによる超音波効果の理論的解析)

第2章と同様であるので省略する。

2. p -メチルベンズアルデヒドの電解還元 (3.4 物質移動促進効果の発現原理と機構の解明)

超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 19 mm) を挿入した隔膜付きセル、鉛円板陰極 (ϕ 33 mm)、白金板陽極を用い、40 mMの基質を含む0.25 M H_2SO_4 /50% MeOH、温度は25°Cにおいて定電流電解 (通電量: 0.5 F mol^{-1}) した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を2.5 cmとした。ベンジルアルコール (HM) およびヒドロベンゾイン (HD) の分析はHPLC (高速液体クロマトグラフィー) で行った (カラム: Ultron S-C¹⁸ (25 cm)、溶離液: $\text{H}_2\text{O} : \text{MeCN} = 4 : 1$) 。

キャビテーション強度測定

キャビテーションメータのプロープおよび超音波振動子ホーン (20 kHz、19 mm) を挿入した隔膜付きセルを用い、0.25 M H_2SO_4 /50% MeOH水溶液中において測定した。

アルミニウム箔の腐食減量測定

キャビテーションメータのプロープの代わりにアルミニウム箔を張ったテフロン製リング (ϕ 30mm) および超音波振動子ホーン (20 kHz、19 mm) を挿入した隔膜付きセルを用い、0.25 M H_2SO_4 /50% MeOH、50% EtOH、50% 2-Propanol、50% Etyleneglycolおよび0.1 M CH_3COOH 、0.1M CH_3COONa /50% MeCN、50% DMF、

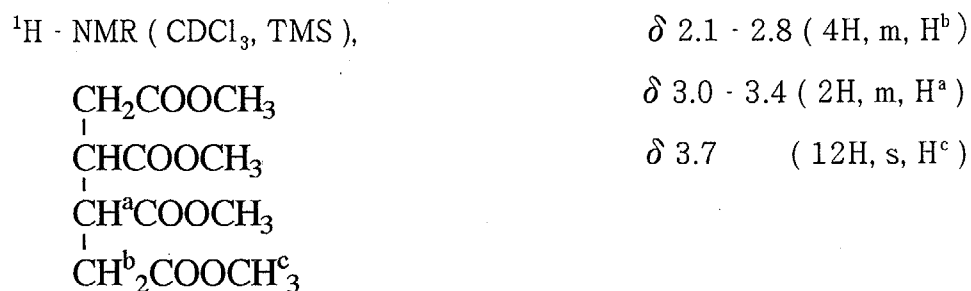
50% DMSOのそれぞれの水溶液中におけるアルミニウム箔のキャビテーションによる腐食（照射20分後の腐食減量）を測定した。

第4章「有機電解合成への応用」

試薬

- マレイン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、臭化ベンジル、トルエン、ビベンジル、安息香酸、ベンズアルデヒド、ベンジルアルコール、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン、トリデカン、オクタデカン、ヘキサノキシ酢酸、シクロヘキサンカルボン酸、ビスシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メトキシシクロヘキサン、酢酸、酢酸銅（Ⅱ）、シュウ酸、シュウ酸銅（Ⅱ）、ヨウ化メチル、臭化メチル、テトラメチルスタナン、ヘキサメチルジスタナン、臭化アリルならびにアニリンは市販の試薬をそのまま用いた。

- テトラメチル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート
ガラス隔膜付H型セル、鉛陰極（ 2.5 cm^2 ）を用い、 0.025 M リン酸二水素カリウム、 0.025 M リン酸水素二ナトリウムならびにマレイン酸ジメチル 3 g を含む水溶液中（ 50 ml ）において電解還元した（電流密度： 50 mA cm^{-2} 、通電量： 0.5 F mol^{-1} ）。引き続き、電解液を酢酸エチルで抽出した後、シリカゲルカラム（展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン＝ $1:1$ ）にて分離し、白色結晶として標記化合物を得た。



Mass spectrum, m/z
259 ($\text{M}^+ - \text{OMe}$)

- 7-オキサトリデカン、7, 10-ジオキサヘキサデカンならびに2, 4-ジオキサデカン

Klockeら²⁾の方法により合成した。

4. テトラアリルスタナン

電解槽にはガラス隔膜付H型セル、陰極にスズ板 (3 x 3 cm)、陽極に白金、電解液としてアリルブロミドを2.0 M (9.68 g, 80 mmol) を含む1.5 M Et₄NBr / MeCN + H₂O (MeCN : H₂O = 7 : 1) 溶液を用い、電流密度100 mA cm⁻²、通電量1.0 F mol⁻¹にて定電流電解を行った。電解後、陰極液中の沈殿物を濾別し、濾液中の溶媒を減圧留去した後、ヘキサンを加え支持塩を析出濾別した。さらに、濾液に水を加え有機層を洗浄した後、有機層をMgSO₄で乾燥した。ヘキサンを減圧留去した後、得られた混合液体 (黄色) を減圧蒸留 (105 - 110°C / 1 Torr) して透明油状物として標記化合物を得た。

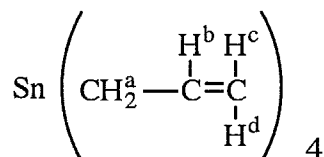
¹H - NMR (CDCl₃, TMS),

δ 1.9 - 2.0 (2H, d, H^a)

δ 4.7 - 4.8 (1H, d, H^c)

δ 4.8 - 4.9 (1H, d, H^d)

δ 5.8 - 6.1 (1H, q, H^b)



Mass spectrum,

m/z (relat. intens.)

243 (23, M⁺ - C₃H₅)

161 (100, M⁺ - 3C₃H₅)

120 (22, M⁺ - 4C₃H₅)

作用電極

1. 鉛電極

第2章と同じものを用いた。

2. 白金電極

第3章と同じものを用いた。

3. 銅電極

銅板をアルミナ (1 μm) により研磨し、蒸留水により洗浄して用いた。

4. スズ電極

スズ板をアルミナ (1 μm) により研磨し、蒸留水により洗浄して用いた。

超音波電解装置

電解に用いた装置等の仕様は以下の通りである。

電解電源	: 北斗電工 POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT HA-501
超音波ホーン	: ヤマト科学、POWER SUPPLY MODEL 50 (20 kHz、チタン合金ステップホーン、 ϕ 6mm)
超音波洗浄槽	: イワキガラス (株)、USC-6 (38 kHz、120 W)
電解槽	: 無隔膜セル、ガラス隔膜付H型セルならびに陰イオン交換膜 (東ソー (株) トスフレックス IE-DF 34-5) 付H型セル
対極	: 白金板
参照極	: 飽和甘こう電極 (SCE)

マクロ電解

1. マレイン酸ジメチルの電解還元

超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 6mm) を挿入したガラス隔膜付セル、鉛円板陰極 (ϕ 33 mm)、白金板陽極を用い、40 mMの基質を含む0.025 M KH_2PO_4 / 0.025 M NaHPO_4 / 0.5 M NaCl 水溶液中、温度は25 $^{\circ}\text{C}$ において定電流電解 (通電量: 0.5 F mol^{-1}) した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を1.7 cmとした。コハク酸ジメチルおよびテトラメチル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートの分析はGC (ガスクロマトグラフィー) で行った (カラム: 15% DEGS on Neopack 1AおよびSilicone DC 550)。

2. ベンジルブロミドの電解還元

超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 6mm) を挿入したガラス隔膜付セル、鉛円板陰極 (ϕ 33 mm)、白金板陽極を用い、40 mMの基質を含む0.5 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ / MeOH溶液中、温度は25 $^{\circ}\text{C}$ において定電流電解 (通電量: 0.5 F mol^{-1}) した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を1.7 cmとした。トルエンおよびビベンジルの分析はGC (ガスクロマトグラフィー) で行った (カラム: OV101)。

3. 安息香酸の電解還元

超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 6mm) を挿入したガラス隔膜付セル、鉛円板陰極 (ϕ 33 mm)、白金板陽極を用い、40 mMの基質を含む0.05 M H_2SO_4 / 0.2 M クエン酸水溶液中、温度は25 °Cにおいて定電流電解 (通電量: 0.5 F mol^{-1}) した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を1.7 cmとした。ベンズアルデヒドおよびベンジルアルコールの分析はGC (ガスクロマトグラフィー) で行った (カラム: Unisole 30T)。

4. コルベ電解

電解槽には白金板陽極 (1 x 1 cm) を配したガラス隔膜付セルを用い、また、オクタン酸とヘキサン酸の交差型コルベ電解ではKOHにより10% 中和されたMeOH水溶液、ヘキサノキシ酢酸とヘキサン酸の交差型コルベ電解ではKOHにより10%中和されたMeOH水溶液、シクロヘキサンカルボン酸のコルベ電解ではKOHにより7%中和されたMeOH水溶液をそれぞれ電解液とした。超音波照射は電解セルを超音波洗浄機に十分浸漬させることにより実施し、非照射下の場合は磁気撹拌子による機械撹拌を行った。また、それぞれのコルベ電解における電解条件の詳細は本文の図の脚注に記載したのでここでは省略する。生成物の分析はGC (ガスクロマトグラフィー) で行った (カラム: PEG 6000)。

5. 酢酸水溶液中における銅陽極の電解酸化

超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 6mm) を挿入した陰イオン交換膜付H型セル、銅円板陽極 (ϕ 28 mm)、白金板陰極を用い、0.25 M 酢酸水溶液中、温度は25 °Cにおいて定電流電解 (通電量: $1.0 \times 10^{-3} \text{ F}$) した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を1.0 cmとした。生成物である酢酸銅 (II) は、電解後の電解液から酢酸水溶液を減圧留去し、乾燥することにより得た (Blue powder)。なお、生成物である酢酸銅 (II) のIRスペクトルは市販品のIRスペクトルに一致することを確認した。

IR (KBr): 3380, 1605, 1450, 1355, 1050, 1030 cm^{-1}

6. シュウ酸水溶液中における銅陽極の電解酸化

超音波振動子ホーン (20 kHz、 ϕ 6mm) を挿入したガラス隔膜付セル、銅円板陽極

(ϕ 40 mm)、白金板陰極を用い、0.25 M シュウ酸水溶液中、温度は25 °Cにおいて定電流電解（通電量： 2.0×10^{-3} F）した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を1.0 cmとした。生成物である酢酸銅（II）は、電解後の電解液から酢酸水溶液を減圧留去し、乾燥することにより得た（Light blue powder）。また、シュウ酸銅被膜電極の重さから銅電極部分の重さを差し引くことで、被膜形成シュウ酸銅（II）の収量を定量した。なお、生成物であるシュウ酸銅（II）のIRスペクトルは市販品のIRスペクトルに一致することを確認した。

IR (KBr): 3400, 1650, 1370, 1325, 825 cm^{-1}

7. 反応性スズ陰極上でのハロアルキル化合物の電解還元

超音波振動子ホーン（20 kHz、 ϕ 6mm）を挿入したガラス隔膜付セル、スズ板陰極（2 x 2 cm）、白金板陽極を用い、1.0 Mの基質を含む0.25 M Bu_4NClO_4 / DMF溶液中、温度は25 °Cにおいて定電流電解（電流密度： 10 mA cm^{-2} 、通電量： 0.5 F mol^{-1} ）した。また、作用極は超音波の伝搬方向に対し垂直に配し、その距離を1.0 cmとした。テトラメチルスタナンおよびヘキサメチルジスタナンの分析はGC（ガスクロマトグラフィー）で行い（カラム：PEG 6000）、アリルスタナンの分析はHPLC（高速液体クロマトグラフィー）で行った（カラム：Ultron S-C¹⁸(25cm)、溶離液： $\text{H}_2\text{O}:\text{MeCN}=1:3$ ）。また、電解により沈殿した物質は濾取し重量分析を行った。沈殿物の同定は元素分析によりC、H、Nの組成比を、ICP（誘導結合プラズマ）質量分析によりSnの組成比を求めた。なお、上記以外の電解条件の場合は本文のTableの脚注に記載したのでここでは省略する。

8. アニリンの電解酸化重合

電解槽には無隔膜セル、陽陰極に白金を用い（1 x 1 cm）、0.1 M アニリン / 4.0 M HCl 中において電位掃引（掃引範囲：0~1.0 V vs. SCE、掃引速度： 100 mV s^{-1} ）することでアニリンの酸化重合を行った。超音波源としては超音波ステップホーン（20 kHz、 ϕ 6 mm、7 W）を用いた。また、作用極（陽極）はホーンに垂直に配置し、その距離を2.0 cmに固定した。

ポリアニリン膜の物性

1. 表面観察

ポリアニリン膜で被覆された電極を一昼夜自然乾燥させ、さらに減圧下で入念に乾燥させたものをサンプルとし、走査型顕微鏡（SEM）により表面形態を観察した。

2. 密度

重合膜の密度は重合膜の重さと膜厚を別途測定することにより求めた。なお、重合膜の重さは前回前後の電極の重量の差から求め、膜厚は重合後の電極の断面部を光学顕微鏡により観測することで求めた。

第5章 超音波周波数の影響

試薬

1. *meso*-スチルベンジプロミド、*cis*-スチルベン、*trans*-スチルベンは市販の試薬をそのまま用いた。
2. *dl*-スチルベンジプロミド
Bucklesら³⁾の方法により合成した。
3. 亜鉛粉末
Reichら⁴⁾の方法により亜鉛粉末（関東化学、＜ 300 mesh）を活性化させ用いた。

反応装置

500 kHzおよび1.5 MHzの超音波はファンクションシンセサイザおよびパワーアンプによりNMP振動子を駆動することで発生させた。20 kHzの超音波は市販のステップ型の超音波ホーンにより発生させた。また、超音波出力はカロリメトリーにより求めた⁵⁾。

反応に用いた装置等の仕様は以下の通りである。

パワーアンプ	: ENI MODEL 2100L RF Power Amplifier
ファンクションシンセサイザ	: エヌエフ回路設計ブロック マルチファンクション シンセサイザ 1915

超音波振動子	: トーキン製NMP振動子 (500 kHzおよび1.5 MHz、 ベークライト塗装)
超音波ホーン	: 島津超音波破碎装置 USP - 400A (20 kHz、チタン 合金ステップホーン、 ϕ 19 mm)
反応槽	: ガラス円筒セル
熱電対	: クロメル-アルメル熱電対

スチルベンジプロミドの還元脱臭素化反応

超音波振動子 (500 kHzあるいは1.5 MHz) あるいは超音波ホーン (20 kHz、 ϕ 6 mm) を挿入したガラス円筒セルを用い、5 mMの基質および15 mmolの亜鉛粉末を含むMeOH溶液中、温度は40 °Cにおいて脱臭素化を行った (反応時間: 60分)。またこの際、亜鉛粉末は磁気攪拌子で機械攪拌 (800 rpm) することにより懸濁させた。反応生成物のスチルベンの分析は紫外-可視吸収スペクトル測定により行った⁶⁾。

dl -スチルベンジプロミドの超音波スペクトル測定

測定サンプルには0.7 Mの基質を含むトルエン溶液を用い、2.1~4.2 MHzの周波数範囲では共鳴法、15~65 MHzの周波数範囲では反射法により超音波スペクトル測定を行った (測定温度: 30 °C)。なお、測定は名古屋大学 野村研究室において実施した。

参考文献

- 1) 鄭 博中, 修士論文, 東京工業大学 (1990).
- 2) E. Klocke, A. Matzeit, M. Gockeln and H. J. Schafer, *Chem. Ber.*, **126**, 1623 (1993).
- 3) R. E. Buckles, J. M. Bader and R. J. Thurmaier, *J. Org. Chem.*, **27**, 4523 (1962).
- 4) H. J. Reich and R. E. Olson, *J. Org. Chem.*, **52**, 2315 (1987).
- 5) T. J. Mason, J. P. Lorimer and D. M. Bates, *Ultrasonics*, **30**, 40 (1992).
- 6) M. I. Shalom, J. D. Fitzpatrick and M. Orchin, *J. Chem. Educ.*, **34**, 496 (1957).

印刷発表論文等

原著論文

- 1)* Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part1. Product-selectivity in Electroreduction of Benzaldehydes, Kazuya MATSUDA, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, *Chem. Lett.*, 1619-1622 (1994).
- 2) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 2. Electroreduction of Methyl Halides at a Reactive Tin Cathode, Mahito ATOBE, Kazuya MATSUDA and Tsutomu NONAKA, *Denki Kagaku*, **62**, 1298-1299 (1994).
- 3) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 3. Electroreduction of Benzaldehydes on Ultrasound-vibrating Electrodes, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, *Chem. Lett.*, 669-670 (1995).
- 4)* Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 4. Theoretical and Experimental Studies on Product-selectivity in Electroreduction of Benzaldehyde and Benzoic Acid, Mahito ATOBE, Kazuya MATSUDA and Tsutomu NONAKA, *Electroanalysis*, **8**, 784-788 (1996).
- 5) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 5. Preparation of a High Density Polyaniline Film by Electrooxidative Polymerization under Sonication, Mahito ATOBE, Seiji FUWA, Naotaka SATO and Tsutomu NONAKA, *Denki Kagaku*, **65**, 495-497 (1997).
- 6) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 6. Formation of Carboxylates at a Reactive Copper Anode in Carboxylic Acid Solutions, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, *Ultrasonics Sonochem.*, **4**, 17-21 (1997).
- 7) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 7. Reduction of Benzaldehydes on Ultrasound-vibration Electrodes, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, *J. Electroanal. Chem.*, **425**, 161-166 (1997).

- 8) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 8. Cavitation Threshold Values of Ultrasound-oscillating Power, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, *Chem. Lett.*, 323-324 (1997).
- 9) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 9. Current Efficiency and Product Selectivity in Electroreduction of Alkyl Halides to Alkyl Stannanes at a Reactive Tin Cathode, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 397-402 (1998).
- 10) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 10. Product Selectivity in Mixed Kolbe Electrolysis of Carboxylic Acids, Hiroki FUJIWARA, Mahito ATOBE, Hidenori KANETSUNA and Tsutomu NONAKA, *J. Chin. Chem. Soc.*, **45**, 175-181 (1998).
- 11) ソノエレクトロケミストリーの新展開 ―超音波照射場における有機電極反応―, 跡部真人, 野中 勉, *日化*, 219-230 (1998).
- 12) Frequency Effect of Ultrasound on Debromination of Stilbenedibromides with Zinc Powder, Mahito ATOBE, Yoshifumi KADO and Tsutomu NONAKA, *Chem. Lett.*, in press.
- 13) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 13. Influence of Electrolytic Solution on Mass Transfer Rate in Organic Electrode Processes, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, in preparation.
- 14) Mechanism for Stereoselectivity Control in Debromination of Stilbenedibromides with Zinc Powder under Sonication, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, in preparation.
- 15) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 14. Cathodic Cross-coupling of Acetone with Acrylonitrile, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, in preparation.
- 16) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 15. Mechanistic Study on Ultrasonic Effects in Electropolymerization of Aniline, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, in preparation.

*印：著者が主体的に参加した共同研究。他は単独研究。

総説・解説

- 1) 電極反応における超音波効果, 野中 勉, 跡部真人, *化学工業*, 47(8), 27-32 (1996).
- 2) 新たな展開を見せるソノエレクトロケミストリー, 跡部真人, *電気化学および工業物理化学*, 65, 560 (1997).

関連論文

- 1) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 11. Emulsion and Suspension Electrolyses under Ultrasonic Irradiation, Mahito ATOBE, Po-Chung CHEN and Tsutomu NONAKA, *Denki Kagaku*, **66**, 556-559 (1998).
- 2) Ultrasonic Effects on Electroorganic Processes. Part 12. Oxidation of 2-Propanol on a TiO_2 Photocatalyst, Yoshifumi KADO, Mahito ATOBE and Tsutomu NONAKA, *Denki Kagaku*, in press.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始御懇篤なる御指導および御鞭撻を賜りました本学
野中 勉 教授に心より感謝いたします。

本研究に際し、常に有益な御助言と御指導を賜りました本学 淵上寿雄 助教授に深
謝いたします。

終始、適切な御助言および御協力をいただきました吉山明子 博士、静岡大学 昆野
昭則 助教授ならびに新潟大学 小野恭史 博士に厚く御礼申し上げます。

超音波の学理あるいは装置等につき懇切丁寧な御指導、御助言を賜りました本学 上
羽貞行 教授および小池義和 博士に心より御礼申し上げます。

走査型顕微鏡を快く使用させていただくと同時に有益な御助言を賜りました本学 榎
本尚也 博士に心より感謝いたします。

超音波スペクトル測定装置を快く使用させていただきました名古屋大学 野村浩康
教授および香田 忍 助教授に御礼申し上げます。

終始、活発な議論をしていただいた同期 網島克彦 博士および古田昇二 博士に厚
く御礼申し上げます。

野中研究室 超音波研究グループとして本研究を支えていただいた松田和也 氏、望
月詳子 氏、不破誠二 氏、角 佳典 氏、佐藤和仁 氏、藤原 宗 氏、殿井貴之
氏、鎗木武志 氏、笹平理朗 氏ならびに山田直弘 氏に御礼申し上げます。

また、野中淵上研究室の皆様方からは多くの御助言をいただき、本研究を充実させる
ことが出来ました。ここに記して御礼申し上げます。

そして、本学において私が研究生活を送ることは両親の支援なしでは到底不可能でし
た。ここに心より感謝の意を表します。

平成10年 6月10日

跡部 真人