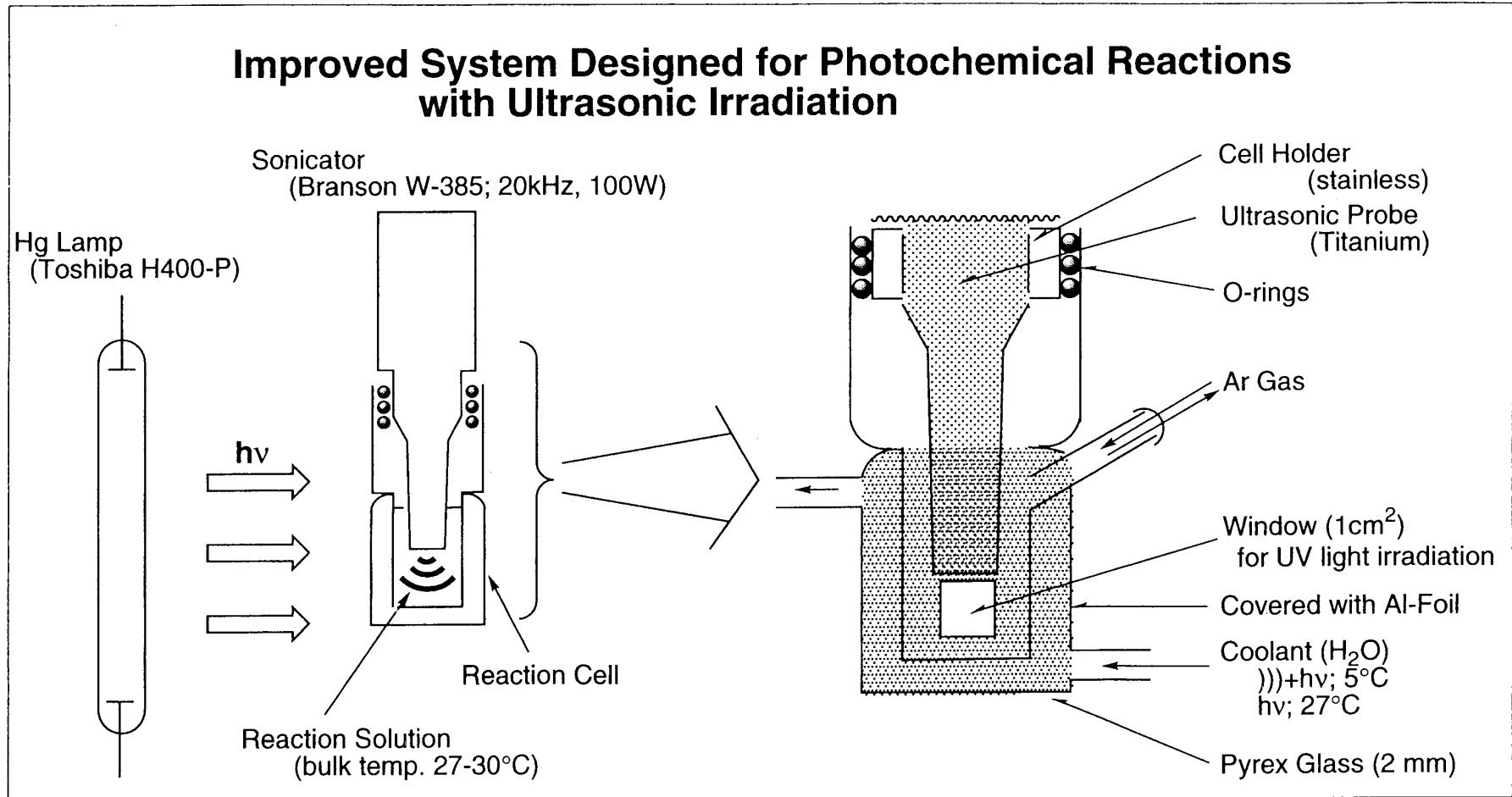


## 資料-7

(1/2)

研究題名	音と光のエネルギーの同時照射による新しい反応の開発	報告書作成者	宗宮 創
研究従事者	宗宮 創 (安藤喬志)		
研究目的	<p>現在の超音波化学界における重大な関心事の一つは、均一系における超音波と光の同時照射による新規反応系の開発である。未知の分野であるが、世界の少数のグループが研究を進めている。光化学の反応制御手段は、光波長および光量の変化、失活および増感剤の添加など少ない。光化学反応の制御法には本質的にエネルギーの高い手法が必要であり、その点から、局所極限状態をつくりだす超音波化学の応用は、大きな効果が期待できる。一方、国内外において、均一系での超音波照射効果、特に電子移動反応を加速するという化学反応性に対する効果が大きな関心を呼んでいる。イギリスのMasonは幾つかの電気化学反応系において、超音波照射が電子移動を促進するという結果を既に得ており、また酸化チタンを用いた不均一系での光触媒反応の加速が報告されている。このような国内外の関連する研究分野においても完全な均一系で超音波反応と光反応を組み合わせた例は見当たらず、本研究は全く新しい分野を切り開くものである。申請者は、現在までの研究で得られた、超音波照射によるラジカル反応経路の加速という知見をもとに、光化学反応制御への超音波化学の応用という初めての試みを行ないその有効性を明らかにする。特に、光化学反応の中間体ラジカルの局所電場勾配下での安定化や、分子運動エネルギー増大による励起状態錯体の安定性への影響、局所高温高圧による熱反応、高圧反応特有の反応経路の加速などが期待できる。</p>		

研究内容	<p>平成7年度は申請書の計画に従い研究を進め、以下の成果を得た。</p> <p><b>1. 音と光の同時照射を行う新しい反応装置の開発：</b> 申請者らは超音波と光照射を同時に行える画期的な装置とガラスセルを既に開発していたが、研究の過程において装置に関する重大な知見を得た。それは通常考えられるセルの気密性では、超音波照射下ではわずかにパッキングとセルとの間に超音波振動による隙間が発生することである。この事実は、テトラヒドロフランをベンゾフェノン共存下で超音波を同時照射しながら光反応させると、アルゴン充填下では得られないはずの過酸化テトラヒドロフランが得られたことより明らかとなった。この生成物は空気中の酸素がベンゾフェノンにより励起されてできたものであることは明らかであった。このため、ガラスセルの改良に着手し、各種試作の結果、別紙添付図のような構造が有効であることが分かった。このセルでは、以前のものより照射位置から離れたところにパッキングをつけ、パッキング自体の数も3本に増やした。これにより超音波照射下特有の問題が初めて解決された。</p> <p><b>2. 各種光化学反応系への超音波照射の影響の検討：</b> 均一系における光反応への超音波照射の影響の有無を評価する際には、超音波照射下では、局所電場勾配が発生しているとの説があり、電場の影響を受けやすいと考えられるラジカルを中間体とする、各種反応の経路を制御できる可能性がある。光励起カルボニル化合物の水素引き抜き反応や、アルケン類とのオキセタン生成反応では、ラジカル、ピラジカル中間体を経ることが良く知られている。これら光反応ラジカル中間体の安定性は大きく変化すると考えられるので、反応生成物の構造、収率を検討した。また、光反応では、励起状態で錯体を経由する反応が数多く知られている。局所極限環境が生成する超音波照射下では、これらの状態は、不安定化の方向へ向かうと予想される。CT錯体を経由することが知られているトルエンとテトラシアノベンゼンからの置換生成物を中心とした反応生成物比は、これによって大きく変化すると考えられるので、超音波非照射下との比較検討をした。その結果検討した典型的な光化学反応は、すべてが超音波照射の影響をほとんど受けないことが分かった。</p>
------	--



(注： フローチャート図，ブロック図，構成図，写真，データ表，グラフ等 研究内容の補足説明に御使用下さい)

様式-10