52. 秋谷七郎, 奥井誠一: 超音波の化学反応促進作用 (第1報)

Shichiro Akiya and Seiichi Okui: Promotion of Chemical Reactions
by Supersonic Waves. I.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo)

超音波は既に知られている如くそれ自体種々の物質に対して強力な化学的作用を及ぼす。その代表的例として既報¹⁾の如き高分子破壊作用及び種々の化学物質に対する酸化作用等が挙げられる。澱粉、ゼラチン及びポリスチロールを分解して低分子のものと作用は前者の例で、ハロゲン化加里及び硫化水素からハロゲンや硫黄を析出させる作用等は後者の例である。超音波の作用の根本機序とみなされているのは所謂 cavitation (空孔作用) であるが之に基づく媒体中の分子の活性化並びに分子的な意味に於ける攪乱作用等が考えられる以上、超音波の存在する場に於て化学反応を行ふ時通常の方法では余り円滑に進まない場合でも反応を一層よく進行させる事が考えられる。特に反応すべき両分子間の接触が阻害されて居る様な場合は超音波の強力な乳化作用等から考えても充分利用価値のある事が予期される。著者等はいかかの見地から超音波の作用を検討する意味で次の実験を行った。

実験は2種類のものを選び第一には澱粉の糖化反応、第二には acetone-glucose の生成反応について行つた。

澱粉はその溶液の状態超音波の作用を受け低分子のものに破壊される^{2,3)}が、所謂 dextrin 以上に分解する事は極めて困難で強度に Fehling 液を還元する迄には至らない。しかし反応液に H_2SO_4 或は HCl を少量加えればそのままでは反応の進まない温度でも超音波を照射する事により反応を進行させる事が出来、普通の化学反応の進み得る温度でこれに照射すれば一層分解を促進される事が期待される。第二の実験では glucose を完全に脱水乾燥せるアセトンに浮遊させておき脱水縮合剤として H_2SO_4 或は無水磷酸を少量添加して單に振盪によつて縮合を行つた場合と、振盪の代りに超音波を照射した場合との acetone-glucose の生成量を比較した。これは超音波の能率のよい攪拌作用に着目した実験で振盪の代りに超音波を照射すれば反応時間を短縮し得量を増やせるのではないかと期待した。

以上の2例の実験を行い、其の結果は著者等の予想通り超音波照射の場合の方が分解作用も縮合反応も進む事を実験証明し得たので、茲に報告する。

實 験 結 果

(1) 澱粉の酸糖化に及ぼす超音波の影響 局方可溶性澱粉を用いて 1% の水溶液を作り 80° まで温度を上昇せしめて糊液とした。光づ予備実験として各硫酸濃度で種々温度を変えた場合の還元糖の生成量について実験を行つた。第1表はこの結果で糖の定量は反応液 10 cc をとり、ベルトラン法により還元銅價を求め之を麦芽糖の mg 数に換算した値をとつた。第1表で明かな如く澱粉の糖化反応は 50° 以下では起らず 60° で僅かに反応が進み 80° 以上になつて急速に進む。次に超音波を照射した場合の影響を調べると、設備の都合上高温に於ける

第1表 各温度に於ける麦芽糖の生成 (溶液 10 cc 中の麦芽糖 mg 数)

反応温度	硫酸濃度 反應時間	1.5%		2.0%		3.0%	
		1 (時間)	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
100°		86 mg	148.0	116.0	164.0	112.0	260.0
80°		7.8	16.0	8.8	17.6	9.2	19.6
70°		1.2	3.0	2.4	4.4	5.2	7.9
60°		0.6	1.4	1.2	2.2	2.2	3.8
50°		—	—	—	—	—	—

1) 秋谷, 能本, 奥井: 本誌 69, 133 (1949).

2) A. S. Zaley: Z. phys. Chem. A, 164, 234 (1933).

3) 小野: 日化 61, 929 (1940).

影響に就いては実験出来なかつたが、 45° と云う反應の進み得ない温度でも超音波の存在下では反應が進行し、又 23° と云う低温でも僅かながら反應が進むことを認めた。次に超音波の強度を次第に増加して行つた場合の効果をみるに、この実験の範囲内では酸化作用の場合と異り、強度が大である程其の効果も大で作用の極大点はない。第2表は之等の結果を示す。反應時間は2時間迄とし、糖化反應程度を表わすに前述の如く反應液 10 cc についてペルトラン法を行い麦芽糖の mg 数として計算した値をとつた。之等の結果から明かなる如く、超音波の強度の大なる程、照射時の温度の高い程、又硫酸の濃度の高い程反應の進む事は明かである。第1図では超音波を照射した場合と加温のみの場合との反應進度を比較し、第2図では超音波強度による反應進度の差異を示したもので 45° で2時間照射時の値である。超音波の強度⁴⁾ は直径 15 mm の硝子盤を反應液中吊し、之に及ぼす輻射圧で表わし 0.3 g 重 (エネルギー密度約 166 erg/cm²) 0.4 g 重 (222 erg/cm²) 及び 0.5 g 重 (277 erg/cm²) の3通りについて行つた。

(2) acetone-glucose 生成に及ぼす影響 脱水したアセトン 150 cc に葡萄糖 5 g を加えコルベンの方から超音波を照射して葡萄糖を浮遊させておき、脱水剤として硫酸 4.5 cc を滴下して行つた。10 分間照射を続けると既に反應液は着色しこの液の反應生成物から monoacetone-glucose 約 1.0 g を得、diacetone 体は未だ形成されて居ない。30 分間照射した反應液からは monoacetone-glucose 0.4 g, diacetone-glucose 1.8 g が得られる。勿論振盪のみによる場合は、この様な短い時間では反應は殆んど進んでいない。第3表には以上の結果を要約した。尚用いた超音波の強度はアセトンの反應液中で 1 g 重 (約 550 erg/cm²) 程度のものである。

第 1 図

第 2 図

US(1), (4) 超音波 0.5 g 重.
 US(2) 超音波 0.4 g 重.
 US(3), (5) 超音波 0.3 g 重.
 US(1), (2), (3) 45° .
 US(4), (5) 23° .

硫酸濃度を変へた場合種々の超音波強度で2時間照射後の麦芽糖生成量

第2表 超音波照射による麦芽糖生成量

硫酸濃度		1.5(%)		2.0		3.0	
反応温度	照射時間 強度	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
23°	0.3. (g 重)	—	極微	—	2.0	2.0	4.3
	0.4	—	極微	—	4.0	2.4	6.6
	0.5	—	3.0	2.4	5.1	4.0	8.0
45°	0.3	—	5.0	2.6	5.8	4.4	9.0
	0.4	—	6.2	3.4	7.4	4.8	10.0
	0.5	4.2	9.0	4.6	10.4	5.6	12.5

第3表 超音波照射による Acetone-glucose の生成

条 件		反 應 時 間	到 達 温 度	Monoacetone- glucose	Diacetone- glucose
振	盪	10 (分)	25°	0	0
振	盪	30 (分)	25°	0.8 (g)	0.1 (g)
振	盪	10 (時間)	25°	0.9 (g)	1.5 (g)
超	音 波	10 (分)	30°	1.0 (g)	0
超	音 波	30 (分)	35°	0.4 (g)	1.8 (g)

結論 超音波の化学反応促進作用について2つの実験を行った結果超音波が明らかにこの方面に利用出来る事を認めた。澱粉の酸糖化反応では反応温度 60° 以下でも超音波を照射する事により反応を進行させ得る事を認め、25°, 45° に於ける還元糖の生成量を測定した。acetone-glucose 生成反応では振盪の代りに超音波を照射すれば短時間で目的物の生成が認められる。以上の結果は超音波を化学反応の緩慢な場合或は反応すべき成分間の接触悪く目的物の得量の上らない場合等に利用し得る事を暗示するものであるがこの分野に於ける超音波の作用の研究は未だ殆んど行われていないので更に多数例の精密な実験に俟たねばならない。

最後に以上の実験は小林理学研究所に於て行ったもので、終始御指導下さった能本乙彦氏並びに実験に協力下さった当教室の谷村顕雄君に厚く感謝の意を表する。

東京大学医学部薬学科

Summary

Supersonic waves have been found to effect the promotion of chemical reactions, as well as oxidation of chemical substances and destruction of macro-molecules. By acidic saccharification of starch under the radiation of supersonic waves, production of maltose was recognized even at a temperature below 60°.

Further, in the reaction producing acetone-glucose from acetone and glucose with sulfuric acid as the condensation agent, the yield is increased in a shorter time by radiation of supersonic waves than only by shaking.

(Received May 1, 1950)