

超音波가 有機合成單位工程에 미치는 影響(I)

glucose 水溶液의 酸化에 關하여

鞠 塚 豪·趙 潤 相*

Che-ho Cook, Youn-sang Cho: Ultrasonic Wave Effect on the
Unit-process of Organic Synthesis I.
Oxydation of Aqueous Glucose Solution

When ultrasonic wave with barium titanate as an ultrasonic transducer (96.84kc, 1.4kv, 240mA) was applied to a dilute glucose solution, glucose was oxidized to glucuronic acid.

It was found that the lower the glucose concentration, the higher the oxidation rate.

The aeration and the presence of ferrous sulfate as a catalyst were found to increase the rate.

The optimal duration for applying the wave to the solution was found to be six hours.

有機化合物의 反應過程에서 熱, 光線, 攪拌等 物理的인 條件으로 反應의 進行 與否 乃至는 生成物의 差異 等에 關하여는 이미 알려진 바이나 超音波가 反應過程에 미치는 影響에 關하여는 아직도 알려진 바가 넓지 못하다.

著者 等은 蒸溜水에 超音波를 作用시켰을 때 H_2O_2 , HNO_2 等を 生成한다는 秋谷, 奥井의 報告¹⁾, 이 때의 H_2O_2 의 生成機構가 放射線 照射時와 類似한 反應을 한다는 P. Graber, R. Prudhomme의 說²⁾에 着眼하여 于先 酸化反應을 試圖하는데 있어 glucose의 H_2O_2 에 依한 酸化^{3), 4)} glucose 液의 放射線 照射下에서의 酸化⁵⁾ H_2O_2 에 依한 酸化에서는 $FeSO_4$ 가 觸媒的으로 作用한다는 H.J.H. Fenton의 說, $FeSO_4$ 溶液이 超音波에 依하여 酸化⁶⁾ 된다는 事實 等を 參酌하여 glucose 溶液을 $FeSO_4$ 觸媒下 aeration 시키면서 超音波를 作用시킨 結果 glucuronic acid가 生成함을 認知하였기에 이에 報告함.

實 驗

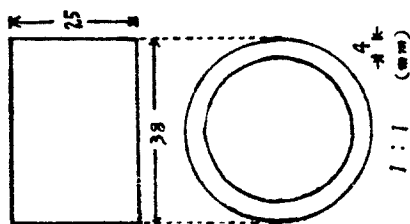
I. 裝 置

1) 超音波發振機—Piezo electric effect로서 發振케 하였으며 實驗時의 壓電條件은 1.4kv,

240mA 였다.

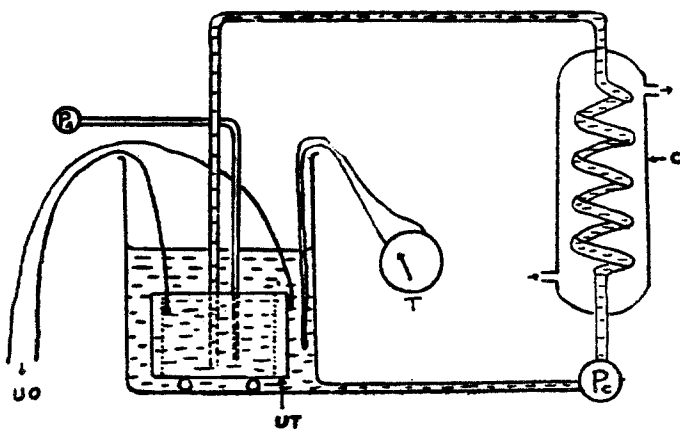
2) 超音波振動子—圓筒型 硫酸바륨 ($BaTiO_3$)을 使用(Fig. 1) 했으며 周波數는 96.84kc, 強度는 100cc Beaker(直徑 約 55mm)에 물 70ml를 넣고 振動子 中心部位의 幅射壓을 能本氏法으로 測定할때 $0.3g/cm^2$ 이었다.

(Fig. 1)



3) 反應裝置—反應은 超音波의 特性으로 溫度가 上昇함으로 可能한 限 一定溫度 $20^{\circ}C(\pm 3)$ 를 維持키 爲하여 反應液의 外部 冷却에 依한 循環方式 (Fig. 2)을 使用하였으며 溫度測定은 C-C型 Thermo couple (誤差 ± 3)을 使用하고 aeration은 280ml/sec의 air을 毛細管口로 通하였다.

(Fig. 2)



Uo.....Ultrasonic Oscillator

Ut.....Ultrasonic Transducer

Pa.....Air Pump

Pc..... Circulation Pump

T..... Thermometer (C-C)

C..... Cooler

II. 酸化生成物の 定性試驗

硼酸 含有 silicagel (0.1N 硼酸液 50ml+silicagel 25g)⁷⁾ 薄層에 標準品과 反應液을 spot 한 다음 benzene: acetic acid: methanol (1:1:3)의 展開劑로 展開시킨 後 H₂SO₄ 酸性 0.2% naphthoresorcine alcohol 溶液을 spray 시킨 後 105° 程度에서 乾燥시켜 標準品과 같이 呈色 시켜 glucuronic acid 임을 確認하였다.

glucose	Rf	0.63 (靑紫)
glucuronic acid		0.48 (靑)
gluconic acid		0.35 (靑)

III. 酸化生成物の 定量試驗

定量法으로는 Tollens 法⁸⁾과 石館法⁹⁾을 供用하였다. a) Tollens 法 (Naphthoresorcine 呈色, ether 移行法) sample 2ml 에 C-HCl 0.5ml 를 넣고 0.2% naphthoresorcine 0.5ml 를 넣은 後 水浴上에서 30mints. 間 加熱하면 紫色이 나타난다. 이것을 冷却後 Ether 3ml 를 넣어 振盪抽出 하면 靑靑色이 ether 層으로 移行됨으로 이것을 550m μ 에서 吸光度를 測定 檢量線에서 glucuronic acid 의 量으로 換算하였다. (吸光度 測定中 ether 의 蒸發로 因한 誤差를 막기 爲하여 ether 를 揮散시킨 後 chloroform 에 다시 녹혀 吸光度를 測定하여도 大差가 없었다) b) 石館法(D.D.S 法) sample 1ml 에 3.5% HCl 에 녹힌 1% D.D.S 液 5ml (50mg) 를 넣고 C-HCl 3ml 를 넣어 (14%가 되게) 水浴上에서 30mints. 間 加熱, 35mints. 間 放置 (加熱 終了後 測定時 까지) —그동안 定量 濾紙로 濾過— 後 500m μ 에서 吸光을 測定하여 檢量線에서 glucuronic acid 의 量으로 換算하였다. 石館法은 glucose 의 影響을 적게 받는 方法으로 定量限度는 0.5~4.5 mg/cc 임으로 反應 初 (glucuronic acid 의 生成이 적을 때) 또는 稀薄液 使用時 그 外에는 Tollens 法을 使用하였다.

IV. 實驗 및 分析結果

1. 1% glucose 液 160cc 에 FeSO₄ (1/1,000) (10%液 1.6cc)을 넣고 aeration 시키면서 前記裝置, 條件下 10時間 反應시킨 後 反應液, glucuronic acid, gluconic acid 를 同一薄層上에 spot 한 다음 前記 展開劑로 展開시켜 定性的으로 glucuronic acid 의 生成을 確認하였으며 石館法으로 定量하여 1.15mg/cc 의 glucuronic acid 가 生成됨을 알았다.

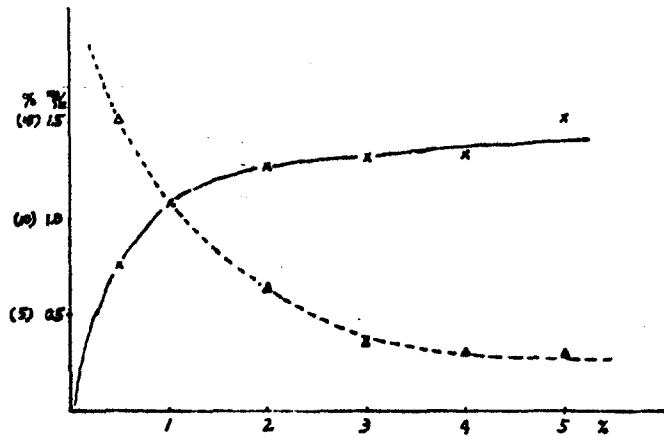
2. 5% glucose 液에 對하여 1.에서와 같은 操作으로 反應시킨 後 定性確認한 後 1.51mg/cc 의 glucuronic acid 生成을 알았다.

3. 1, 2 實驗으로 미루어 이 濃度 사이에서는 glucose 의 濃度和 glucuronic acid 의 生成量과의 사이에 큰 變化가 없는 것으로 보아 더 높은 濃度の 實驗 意義를 찾지못해 0.5%, 2%, 3%, 4% 溶液에 對하여 實驗 1,2 에 準하여 다음과 같은 結果를 얻었다. (Table 1, Fig. III)

Table I

Glucose soln. (%)	0.5	1	2	3	4	5
Glucuronic acid (mg/cc)	0.75	1.15	1.25	1.30	1.32	1.51
inverting ratio (%)	(15)	(11.5)	(6.25)	(4.33)	(3.3)	(3.0)

(Fig. 3)



4. 1% 溶液에 FeSO_4 (1/1,000) 添加, aeration 시키면서 超音波를 作用시켜 經時的으로 glucuronic acid의 生成量을 調査한 結果는 다음과 같다. (Table II)

(Table II)

Time (hrs.)	1	2.5	3	4.5	6	10
Glucuronic acid (mg/cc)	++	0.62	0.72	0.92	1.04	1.15

5. 1% 溶液에 FeSO_4 添加없이 aeration 만 시키면서 超音波를 作用시켜서 經時的으로 glucuronic acid의 生成量을 調査한 結果는 다음과 같다. (Table III)

(Table III)

Time (hrs.)	1	2	3	4.5	5	6	8	10
Glucuronic acid (mg/cc)	—	—	0.44	0.56	—	0.6	—	0.6

6. 1% 溶液에 FeSO_4 (1/1,000) 添加만 하고 aeration 없이 超音波를 作用시켜 經時的으로 glucuronic acid의 生成量을 調査하니 定性的으로는 認知할 수 있으나 (+) 定量的으로 分析할 程度는 못되었다. (6 hrs)

7. 1% 溶液에 FeSO_4 (1/1,000) 添加한 後 aeration 만 6時間 시켜도(超音波作用없이) 定性的으로 glucuronic acid의 生成을 認知할 수 없었다.

8. FeSO_4 도 添加하지 않고, aeration 도 시키지 않고 超音波만 6時間 作用시켜 定性的(+)으로 glucuronic acid의 生成을 認知할 수 있었으나 定量分析할 程度는 아니었다.

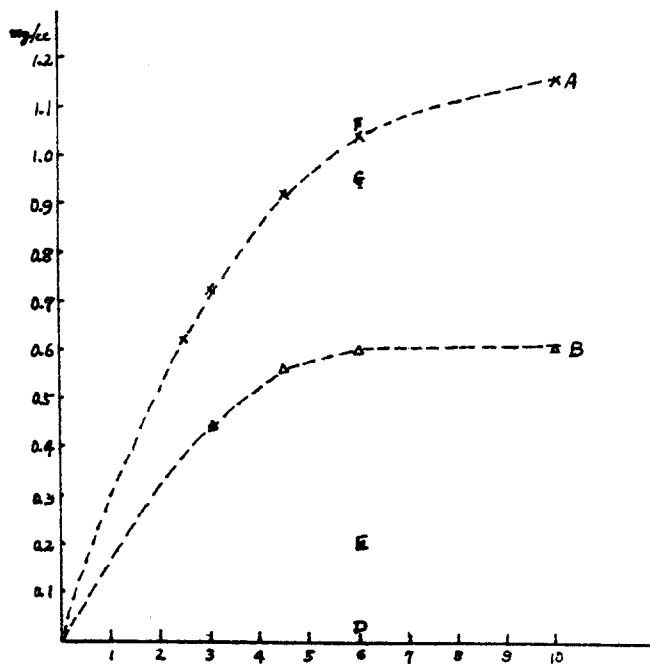
9. 觸媒인 FeSO_4 의 添加量과의 關係를 알기 爲하여 1% 溶液에 對하여 1/500, 1/2,000 의 添加로 實驗 4, 에 準하여 6時間 反應시킨 結果 1/500 에서는 實驗 4 에서와 大差가 없었고 1/2,000 에서는 若干의 低下를 볼 수 있었다.

實驗 4 에서 實驗 9 까지의 反應條件과 結果는 다음과 같다. (Table IV, Fig. 4)

(Table IV)

Ex. No.	Condition	Ultrasonic wave	Aeration	FeSO ₄ v/w			Time
				1/500	1/1,000	1/2,000	
4	A	○	○		○		10
5	B	○	○		—		10
6	C	○	—		○		6
7	D	—	○		○		6
8	E	○	—		—		6
9~1	F	○	○	○			6
9~2	G	○	○			○	6

Fig. 4



結論 및 考察

1. glucose 의 稀薄溶液에 FeSO₄ 를 添加하여 aeration 시키면서 超音波를 作用시키면 glucuronic acid 가 生成한다.
2. glucose 의 濃度는 稀薄할수록 glucuronic acid 로 酸化되는 率이 크다.
3. 이 反應에서 FeSO₄ 의 添加와 aeration 이 絶對 必要하나 特히 aeration 이 重要하다.
4. glucose 溶液에 超音波를 照射해야 glucuronic acid 로 轉化시키는 經濟的인 時間은 6時 間 程度이다.

References

1. 秋谷, 奥井: 藥學雜誌 67 232~235 (1947).
2. P.Grabar, R.Prudhomme; *J. Chimie Physique* 46 (1949).
2. Jolles; *Monatshfte fur chemie* 32, 625 (1911).
4. Jolles; *Bio. Z.* 34 243 (1916).
5. G.D. Phillips, G.G. Moody; *J.C.S.* 3522 (1958).
6. N. Miller; *Trans. Faraday Soc.* 46, 546~550 (1950).
7. 石川, 原, 古谷, 中澤; 薄層 Chromatography 169 (1968).
8. C.Tollens; *Ber.* 46, 1783 (1908).
9. 石館; 藥學雜誌 71, 1163 (1951).