

マイクロ波エネルギーが拓くグリーン・サステナブルケミストリー — マイクロ波が引き出す分子カエネルギーに着目しよう！ —

松村 竹子*

地球環境を守るためグリーン・サステナブル社会の実現に向けて、化学分野では特にグリーンケミストリーへの取り組みが重要である。マイクロ波エネルギーと物質が創り出す、グリーンケミストリーのアラカルトをマイクロ波化学の原理と歴史、高輝度発光色素の MW 合成、半導体精密マイクロ波反応装置の開発、などの実例を通して紹介し、未来技術として展望する。

1. マイクロ波エネルギーと化学反応

マイクロ波は波長 1 mm から 1 m の範囲の電磁波で通常は電波として通信技術に用いられる。マイクロ波のエネルギーは小さく、化学反応を惹き起こすに十分なエネルギーではない。マイクロ波が物質に吸収されるとどのような現象が生じるかを物質の性質から見てみよう。

1.1 誘電加熱

物質とマイクロ波の相互作用でもっとも顕著な特徴は、マイクロ波吸収による発熱現象である。物質がマイクロ波電磁界に置かれたときに物質から発生する熱量は(1)式によって表わされる¹⁾。すなわち、(1)式によって誘電損失を生じ、誘電性が失われる。誘電損失が生じると電場のエネルギーが熱エネルギーに変り発熱する。

$$P = 1/2 \cdot \sigma |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu'' |H|^2 \quad (1)$$

イオン性物質 極性物質 磁性物質

(1)式中の記号；P [W/m³]：単位体積当りに発生する熱量，|E| [V/m]：電界，σ [S/m]：導電率，f [1/sec]：マイクロ波の周波数，ε₀ [F/m]：真空中の誘電率，ε''：誘電損率，|H| [A/m]：磁界の強さ，μ₀ [H/m]：透磁率，μ''：磁気損率である。

表 1 溶媒の沸点，誘電率，誘電損率²⁾

溶媒	沸点℃	誘電率 ε'	誘電損率 ε''
グリセリン	290	43	27.99
エチレングリコール	198	37	49.95
エチルアルコール	78	24	22.87
メチルアルコール	65	33	21.44
水	100	80	9.9
ジクロロメタン	40	9.1	0.38
テトラヒドロフラン	66	7.4	0.35
トルエン	111	2.4	0.1

* (有)ミネラルライトラボ取締役，奈良教育大学名誉教授

63周年秋季講演会（平成21年11月7日）講演

(1)式を実際の物質に当てはめてみよう。イオン性物質では導電率に比例して発熱現象が生じる(1)式第1項)。水や極性有機溶媒などの極性物質では誘電率に由来する誘電損失に比例して発熱現象が生じる((1)式第2項)。固体では、磁性物質の発熱が著しい(1)式第3項)。表1にいろいろな溶媒の誘電率及び誘電損率を示す。アルコール類や水は誘電率や誘電損率が高く、マイクロ波エネルギーを吸収する。一方非極性溶媒は誘電率、誘電損率が極めて小さくマイクロ波をほとんど吸収しない。このため、極性溶媒を用いるとマイクロ波による誘電加熱により、素早く温度が上昇する。一方、有機合成によく用いられる非極性溶媒中ではマイクロ波を照射しても温度はほとんど上がらない。

1.2 非熱的効果

多くの有機反応がマイクロ波エネルギーのもとで高速・高効率で進む例が非常に多いが、これらの現象は物質の誘電加熱だけでは説明がつかない。このような効果は非熱的効果と呼ばれている。要因としてマイクロ波電磁界下での双極子相互作用による遷移状態の変化が考えられ

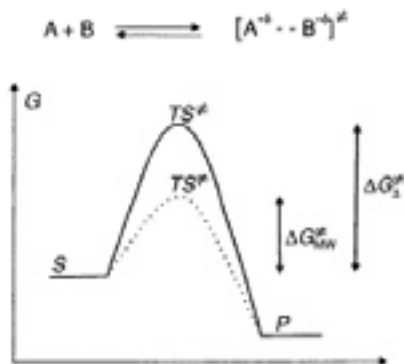


図1 マイクロ波電磁界下での活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger) の比較
 — 極性を有する遷移状態が基底状態に比して安定化される —

ている。有機反応は主として反応活性な置換基間の双極子-双極子相互作用により生じる。マイクロ波電磁界が遷移状態の双極子-双極子配列へ与える効果が大きい。特に活性化状態における双極子-双極子配列は電磁界の影響を受けやすいので反応座標中の活性状態を考慮した図1のような説明がなされている。

非熱的効果は A. Loupy らによって精力的に研究された³⁾。マイクロ波反応中の正確な温度測定についての不確実性から、このような説明に対する疑問も生じているが、多くの有機反応が溶媒の誘電加熱によらずに急速に進行する例が多いことから、非熱的効果として取り扱われる例も多い。例として、無溶媒反応でニートの反応物同士が直接短時間で反応する例が挙げられている。脱水縮合反応は、酸触媒なしでも短時間で進行する例がある。フルオレセイン(蛍光物質)は無溶媒マイクロ波反応で簡単に合成できる。この際、従来法で必要な硫酸触媒は必要ない。

2. マイクロ波化学の歴史

マイクロ波を物質の加熱に用いるようになったのは、レイソン社の技師スペンサーによるレーダーレンジの発明に始まる⁴⁾。日本のメーカーにより、コンパクトな電子レンジとして急速に家庭用、商業用に広がった。産業面では最初、食品の乾燥に広く普及した。化学産業では、デュポン社がマイクロ波加熱による大規模スケールのナイロンの乾燥を行った。1970年代にはマイクロ波によるセラミックスの焼成プロセスが報告されている。1980年代溶液のマイクロ波加熱が分析法の前処理の分解法に広く使われるようになり、1990年までにこの方法は確立された。1986年 Gedye⁵⁾ と Giguere⁶⁾ が同時に Tetrahedron Lett. に発表したマイクロ波有機

合成の報文がマイクロ波有機合成の幕開けを告げた。最初は電子レンジ中、密封した容器中でマイクロ波合成法を行う方法が主流であった。密閉系でのマイクロ波反応は急激な発熱や圧力の増加などで反応容器が壊れたりする危険性がある。このため、開放系のマイクロ波反応装置が考案された。例えば、D.M. Mingos は電子レンジのドア部分に穴を開けて還流管を取り付けた。筆者らは電子レンジの上部に孔を開けて煙突状の管をつけてマイクロ波の漏洩を防ぐ装置を考案した。市販のマルチモード反応装置はほとんどがこのタイプである。一方1970年代から研究が行われていた固体のマイクロ波焼結にはシングルモードマイクロ波照射装置が用いられてきた。このタイプの装置は、小型の密閉容器を用いて有機合成装置としても市販され、ヨーロッパでは、電子レンジのような感覚でMW有機合成が行われている。1990年代後半から実験室用のマイクロ波反応装置が市販され、特にマイクロ波有機合成がヨーロッパで急速に発展した。日本では、1997年、2004年に国産のラボ用装置が開発、市販され、2006年には半導体マ

イクロ波源の精密反応装置が開発された。しかし有機合成におけるマイクロ波エネルギーの利用は、まだ十分に浸透していない。

3. グリーンケミストリーとマイクロ波化学

グリーン・サステナブル社会を構築するために、化学製造に対して12ヶ條の要請がなされている。マイクロ波化学の特徴は、表2に示すようにその要請にこたえる化学技術であることが分かる。

3.1 半導体マイクロ波源を用いる精密マイクロ波反応装置

筆者らは半導体マイクロ波源を用いた反応装置を開発し、入力電力、反射電力、温度制御、リアルタイム分光計測のモニタリングによる反応解析を行っている⁷⁾。半導体マイクロ波電源から発射されるマイクロ波は、図2に示めすように高純度波である。この高純度マイクロ波を、照射位置を焦点化する工夫（楕円チャンバー）や、照射モードの設計により、高効率に物質に照射することで、入力電力を低減化することが

表2 グリーンケミストリーの12ヶ條とマイクロ波化学

グリーンケミストリーの12箇条	マイクロ波化学の特徴
1. 廃棄物は“出してから処理”ではなく、出さない。	MW 合成法の高収率性
2. 原料をなるべく無駄にしない形の合成をする。	新規合成ルート、高収率合成
3. 人体と環境に害の少ない反応物・生成物にする。	高誘電率の水、アルコールを用いる。
4. 機能が同じなら、毒性のなるべく小さい物質をつくる。	代替物質の合成
5. 補助物質（溶媒、分離剤）はなるべく減らし、使うにしても無害なものを。	無溶媒、無触媒合成
6. 環境と経費への負担を考え、省エネを心がける。	反応時間の短縮による省エネルギー
7. 原料は枯渇性資源ではなく、再生可能な資源から得る。	MW リサイクルプロセス
8. 途中の修飾反応はできるだけ避ける。	MW ワンポット合成プロセス
9. できるかぎり触媒反応を目指す。	MW 熱触媒、高効率触媒の利用
10. 使用後に環境中で分解するような製品を目指す。	MW 分解法の活用
11. プロセス計測を導入する。	リアルタイム計測 MW 合成システム
12. 化学事故につながりにくい物質を使う。	迅速リセット機能 (ON/OFF)

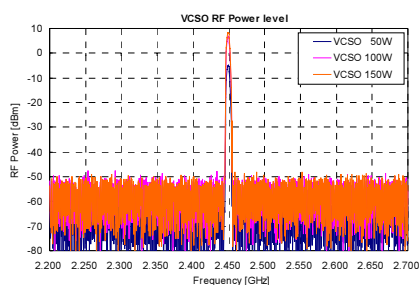


図2 半導体素子から発振される高純度マイクロ波

出来る。バッチ法では100W，フロー法では10W以下，10秒で錯体合成反応が完結する。このような精密マイクロ波反応装置に用いると，これまで解析されていないマイクロ波反応を解析できる。

3.2 マイクロ波化学の化学産業への適用

マイクロ波化学の化学産業への適用の際に，反応系の多様性，さまざまなサイズや量，形状など，産業工程のあらゆる課題への対応が必要である。反応について，マイクロ波電力，吸収エネルギー値，反応温度，反応時間，安全性などについてより精確なモニタリングが必要である。

これまで日本では，産業用マイクロ波大型装置は，食料品の迅速乾燥や解凍用装置として発展してきた。工業的な大規模マイクロ波乾燥の例として新日鉄(株)の熱風マイクロ波乾燥による耐火構造物のマイクロ波乾燥がある。長年の開発研究を経て，現在では同社のほとんどの作業所の耐火構造物が熱風マイクロ波乾燥により製造されている⁸⁾。一方，海外では化学反应用大型マイクロ波装置が多くの製造工程で使用されている。日本でも最近，モデル機の開発が進んできている。

マイクロ波エネルギー化学の適用分野を考えるとA. 熱エネルギーを要する製造工程，B.

ファインケミカル産業，C. 半導体デバイスなどの精密加工工程等が考えられる。期待される効果は，Aでは誘導加熱による効率化，省エネルギー，Bではナノテクノロジー等，新規物質の合成時間の高速化と高品質化，Cではマイクロ波加熱による短時間処理，均一加熱などがある。

今後，大型装置に関するマイクロ波合成のデータベースの構築，システムの自動化，精密化，安全の確保等の技術構築がグリーン・サステナブル産業への具体的な活用を確実にすると考える。

参考文献

- 1) J.C. Maxwell, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 155, 459 (1865). (December 8, 1864 presentation to the Royal Society.)
- 2) C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead and D.M.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 27, 213, 1998.
- 3) L. Perreux and A. Loupy, pp. 134, Chap. 4, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VC, 2006
- 4) P.L Spencer, US Patent, 2,495, 429 (1950)
- 5) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, A. Humera, L. Baldisera, L. Laberge and J. Rousell, *Tetrahed. Lett.*, 27, 279 (1986),
- 6) R.J. Giguere, T.L. Bray, S.M. Duncan and G. Majetich, *Tetrahed. Lett.*, 27, 4945 (1986)
- 7) 松村竹子，藤井知，福岡隆夫，栗原英紀，矢嶋龍彦，ケミカルエンジニアリング51，590 (2006)
- 8) 平初雄，中村壽志，新日鉄技法388，67 (2008)