

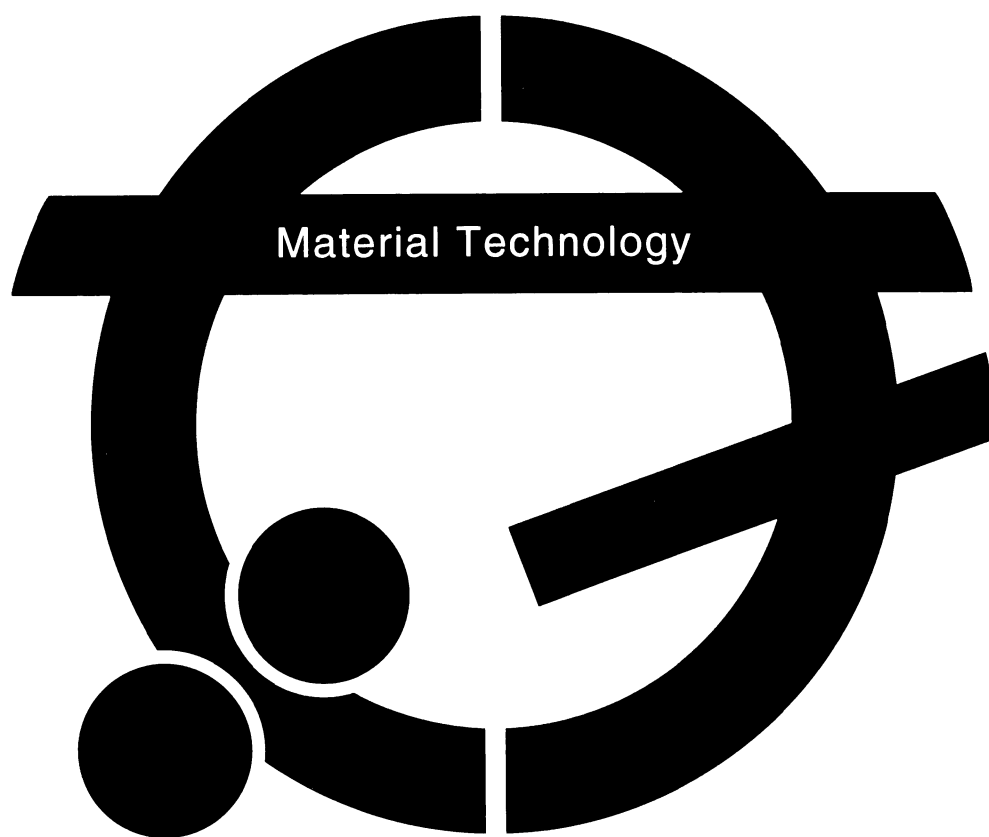
**MATERIAL  
TECHNOLOGY**  
材料技術

**7-8** 2009

VOL.27 NO.4

ISSN 0289-7709

CODEN : MTECFQ



材料技術研究協会

*Japan Research Institute of  
Material Technology*  
<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jrint/>

# 特集号によせて

材料技術研究協会 理事  
(マイクロ波部会主査)  
東京理科大学 総合研究機構  
堀越 智

読者の方は"電波"と聞くと、無線やテレビ放送などを想像する方が多いと思う。実際には、その電波の一部であるマイクロ波や高周波を電子レンジや電磁調理器として身近に利用している。マイクロ波や高周波領域の電波を熱源として利用した基礎研究の歴史は非常に古く、食品や金属の加熱法としてはすでに成熟した技術と言われてきた。そのため、産業界では新しい分野への応用が求められてきた。近年、マイクロ波などの電波をセラミックスや有機物の合成に利用しようとする研究が世界的に広まっている。最近では、単なる熱源としての利用にとどまらず、マイクロ波独自の効果を狙った学術研究も増えており、2008年には、各国のこの分野の学協会から国際委員を選出し、グローバルな組織編成も進んでいる。一方、電波と光の境界領域であるテラヘルツについても、装置の技術革新に成功し、様々な計測分野への利用が急速に進んでいる。

しかし、化学物質に対する周波数特徴は様々で、電波を材料プロセスに利用するには、これらの特徴を理解することが不可欠ではあるが、未だ周波数領域を跨いだ議論はほとんどされていない。

材料技術研究協会では、これらの状況を踏まえ、第一回マイクロ波部会セミナーを2009年4月22日に開催した。このセミナーでは、電波を高周波・テラヘルツ・ミリ波・マイクロ波域の四つの周波数領域に分け、第一線の研究者に、その領域の特徴を紹介していただいた。世界的な不況にも関わらず、様々な業種の多くの研究者に参加していただき、活発な議論が進められた。

本特集号では、材料技術研究協会会員にマイクロ波技術の知識をより深めていただくため、セミナーで講演していただいた内容をまとめていただいた。古くて新しい技術であるこの技術に興味を持っていただく、きっかけになれば幸いに思う。

# マイクロ波の周波数効果を利用した有機合成

堀越 智\*

## 1. はじめに

本特集は、2009年4月22日に行われた、材料技術研究協会 第一回マイクロ波部会セミナー—さまざまなマイクロ波領域の特徴や応用—で講演していただいた内容を特集したものである。この講演会では、電磁波を高周波・マイクロ波・ミリ波・テラヘルツに分け、材料物質分野へどのように適用できるのかを解説していただいた。

本稿ではマイクロ波領域の電磁波を用いた化学への転用法について、有機合成を中心に基礎から周波数効果まで紹介する。

## 2. マイクロ波有機化学の歴史

電磁波におけるマイクロ波の定義は、波長が1 cm~1 mを指し、私たちが日常的に使用している電子レンジは、約12.2 cm (2.45 GHz)の波長を利用している。電子レンジの特許は1946年にアメリカで取得されており、すでに60年以上が過ぎている。一方、マイクロ波を利用した有機化学分野における最初の論文は1986年に報告された、Gedye<sup>1)</sup>およびGiguere<sup>2)</sup>の論文が初めてと言われている。ここ数年の間、マイクロ波を用いた有機化学合成の報告は著しく増加しており、これは電子レンジを改造した装置に代わり、化学反応専用のマイクロ波装置が市販され、規格に基づいた実験条件の設定や装置器具などを容易に使用できるようになったためである。これにより、オイルバスなどを用いた従来の加熱法

との詳細な比較が可能になり、目的化合物の収率の大幅な向上、反応時間の著しい短縮が可能となった。また、有機合成における実験データの蓄積が進み、2004年より、有機化学における専門書が毎年発行されている。これは、有機化学においてマイクロ波技術が大きな魅力となり、合成装置としてのニーズが高まったことが要因である。

また、有機化学における合成効率向上に加え、マイクロ波特殊効果と呼ばれる不思議な現象についても報告されている。この特殊効果は異常な反応速度の促進や、反応選択性の制御が挙げられ、その論文数は既に500報を越えている。例えば、冷却した条件でマイクロ波を照射しても(反応温度は室温付近)、合成が進行するなどの例もある<sup>3)</sup>。これらの原因として、非平衡局所加熱場の存在が予想されるが、実験的な裏付けには至っていない。今後、これら特殊効果の解明が積極的に行われると考えられ、ますますマイクロ波化学の期待は学術・産業分野で高まると考えられる。

## 3. マイクロ波誘電加熱の原理

有機化学におけるマイクロ波加熱の多くは誘電加熱によって進むことが知られ、マイクロ波エネルギーが分子の運動を誘発し、その結果として誘電損失が発生し、発熱につながる。したがって、有機溶媒に対するマイクロ波加熱では、エチレングリコールなどの極性溶媒に対しては誘電加熱が進行するが、ベンゼンのような無極性溶媒にマイクロ波を照射しても溶媒の加熱は進まない。この場合、イオン液体や活性炭などのマイクロ波吸収体を少量混ぜることで無極性溶媒でも発熱を誘発することができること

\* Horikoshi Satoshi  
東京理科大学総合研究機構  
千葉県野田市山崎 2641 (〒278-0024)

が知られている<sup>4)</sup>。

マイクロ波は、誘電体に吸収された後、熱エネルギーに変わるため次第に減衰する。すなわち、マイクロ波は誘電体に対して浸透できる距離が決まっており、式1から浸透深さを計算することができる<sup>5)</sup>。

$$D_p = \left( \frac{\lambda_o}{2\pi} \right) \left( \frac{\sqrt{\epsilon'}}{\epsilon''} \right) \dots \dots \dots \text{式1}$$

[ $\lambda_{0(2.45 \text{ GHz})} = 0.122 \text{ m}$ ,  $\epsilon'$  = 誘電率,  $\epsilon''$  = 誘電損失]

マイクロ波が吸収されにくい物質ほど、マイクロ波が深くまで侵入できるため、テフロンや石英などを有機合成の容器などに利用することが多い。一方、水を大きな容器に入れて温めようとしても、水の浸透深さ以上の距離にはマイクロ波が届かず、中心まで温まらないことになる(実際には対流によって温まることも多い)。同じ物質に対しても誘電損失や浸透深さは、周波数、温度、物質の状態によって変化する。筆者らが測定した結果では、23℃の水の誘電損失はおおよそ12であるのに対し、90℃ではおおよそ3であった。すなわち、温度が高くなるとマイクロ波による加熱効率が低くなることになる。一方、氷の誘電損失は限りなくゼロに近い値であった。

また、マイクロ波加熱とオイルバスなどによる通常加熱との違いとして、(1) スーパーヒーティング・(2) 選択加熱・(3) 内部加熱・(4) 均一加熱・(5) 局所加熱、などが挙げられこれらを理解することが、マイクロ波化学を行う上で重要である。

#### 4. マイクロ波周波数効果

マイクロ波による加熱効率を考えた場合、電界強度や周波数が一定であれば誘電率と損失角が大きいほど発熱されやすいことになる。誘電率と損失角の乗は誘電損失として表せるので(誘電率( $\epsilon'$ ) $\times$ 損失角( $\tan \delta$ )=誘電損失( $\epsilon''$ )), 誘電損失を調べることが発熱を判断するための手がかりになる。一方で、同じ物質に対しては周波数を変化させることで発熱量が異なることになる。しかし、マイクロ波化学に対する周波数効果の研究はほとんど行われていない。情報伝達以外に工業的用途で使用できる周波数(ISM: Industrial Science Medical)は電波法により定められており、日本におけるマイクロ波領域での使

用は、2.45 $\pm$ 0.25 GHz, 5.80 $\pm$ 0.25 GHz, 24.125 $\pm$ 1.25 GHzになる。化学工業においてこれらの周波数を使用することは可能であるが、マイクロ波化学反応の中心は2.45 GHzであり、有機合成に周波数特性を利用した研究はほとんど報告されていない。これは、電子レンジなどに利用されている2.45 GHz周波数のマグネトロンが非常に普及しており、それ以外の周波数の社会的ニーズが低いことも原因である。そのため、2.45 GHz以外の周波数に対する研究は装置的な制限により発展することはなかった。

各周波数に対する自由水および束縛水の誘電損失変化をFig. 1に示す。水を温めるために最適な周波数は17 GHzであることが分かる<sup>6)</sup>。これらの結果は、マイクロ波有機化学に対する最適な周波数は決して2.45 GHzではないことが分かる。筆者らは、5.8 GHzマイクロ波化学反応装置を試作し、既存の周波数である2.45 GHzに対する周波数効果を検討した。

#### 5. 5.8 GHz マイクロ波装置

試作した5.8 GHzマイクロ波化学反応装置をFig. 2に示す。マイクロ波照射装置はマイクロ波発信器(5.8 GHz)とアプリケーション反応部が導波管で接続されており、シングルモードでマイクロ波を照射した。アプリケーション内にはパイレックス製耐圧反応容器(最大1.5 MPa)を設置し、ステンレス製の蓋で

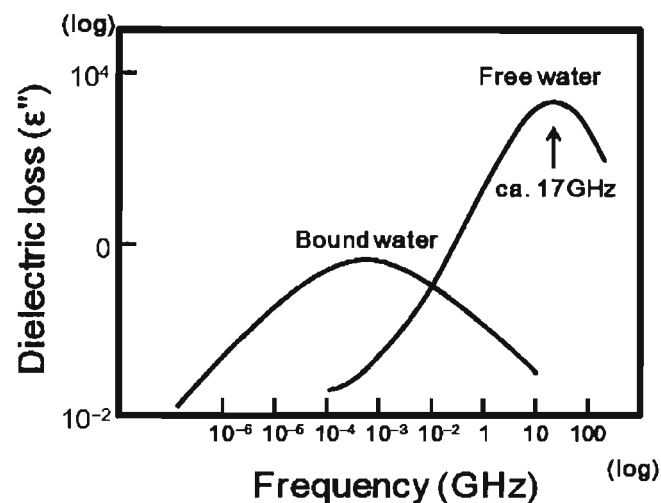


Fig. 1 Change of dielectric loss ( $\epsilon''$ ) against frequency (GHz) for the free water and bound water.

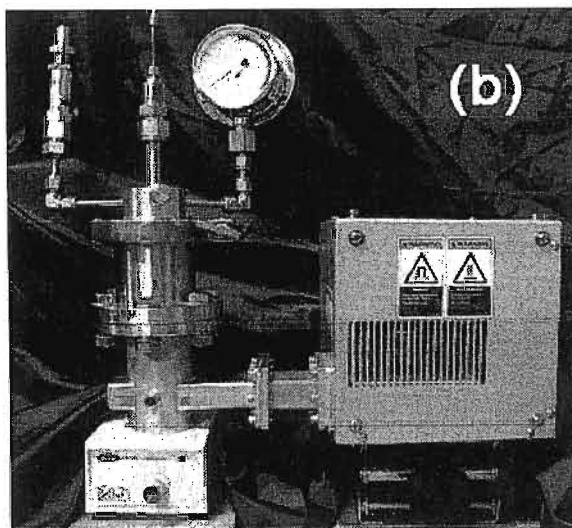
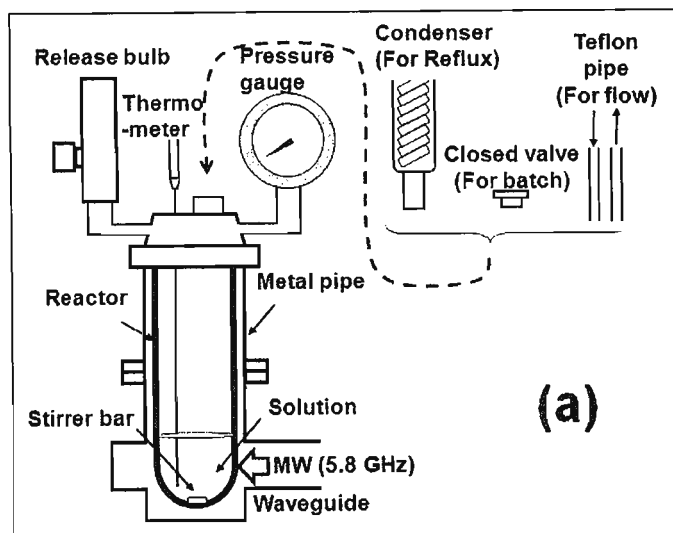


Fig. 2 (a) Schematic illustration for the reflux system of the 5.8 GHz microwave system operated in the single mode; (b) photograph for the batch system of the 5.8 GHz microwave chemical reaction system.

密閉できる構造になっている。蓋には圧力計，リリースバルブ，温度計（光ファイバー製または熱電対）を接続しており，バッチまたは還流のためのポートを蓋につけた。比較のために行った 2.45 GHz マイクロ波の実験でも Fig. 2a に示したユニットと同じものを使用した。

## 6. 化学反応における周波数効果の特徴

### 6.1 有機溶媒に対する周波数効果

一般的に有機合成で使われる，19 種類の有機溶媒 (dichloromethane, diethyl ether, ethyl acetate, acetone, acetic acid, ethanol, pyridine, 2-propanol, THF, methanol, DMSO, DMF, triethylamine, ethylene glycol, toluene, xylene, cyclohexane, benzene, n-hexane, water (基準)) をそれぞれ 50 mL 耐圧容器へ入れ 5.8 GHz および 2.45 GHz のマイクロ波を照射した。このときのマイクロ波出力は 30.5 W であり，マイクロ波の照射に伴う温度上昇は 5 秒間隔で熱電対またはファイバー温度計を用いてモニターした。マイクロ波照射 3 分間に対する各有機溶媒の温度上昇率を Fig. 3 に示す<sup>7)</sup>。2.45 GHz に対する 5.8 GHz の特徴は，主に dichloromethane, diethyl ether, ethyl acetate, cyclohexane, benzene, n-hexane などの有機溶媒に観測された。これらの溶媒は，一般的にマイクロ波 (2.45 GHz) による温度上昇率が低い物質（極性が低い物質）であり，マイクロ波加熱が苦手な有機溶媒でも 5.8 GHz マイクロ

波を用いることで，加熱が可能になる。また，5.8 GHz マイクロ波を用いることで，すべての溶媒に対してスーパーヒーティングが観測された。特に ethyl acetate や acetic acid などは沸点に対して 20 °C 以上の温度上昇が観測された。

ネットワークアナライザーを用いて 2.45 GHz および 5.8 GHz 周波数帯に対する各溶媒の誘電率や誘電損失，誘電正接を計測したところ，各周波数に対する温度上昇率差との相関が低いことが分かった。一方，各溶媒の 2.45 GHz および 5.8 GHz の浸透深さの差は，温度上昇率の差と相関があることが示唆された。マイクロ波の周波数効果は無極性分子に対する加熱効率において顕著に表れた。これらは浸透深さが大きく関係しており，これらを意識することで周波数効果を発揮した化学反応を進行させることができると考えられる。

### 6.2 周波数効果を利用したモデル有機合成

Diels-Alder 反応をモデルとし，無極性溶媒 (dichloro methane, ethyl acetate, xylene) 中で 2.45 GHz および 5.8 GHz マイクロ波およびオイルバスを用いて，3, 6-diphenyl-4-n-butylpyridazine (DBP) の合成を行った (式 1)。Table 1 に合成収率および反応温度を示す<sup>7)</sup>。無極性溶媒である ethyl acetate および xylene 溶媒を用いても 5.8 GHz マイクロ波を用いることで約 12 % の収率が得られた。一方，2.45 GHz マイクロ波を用いても合成は進行しなかった。

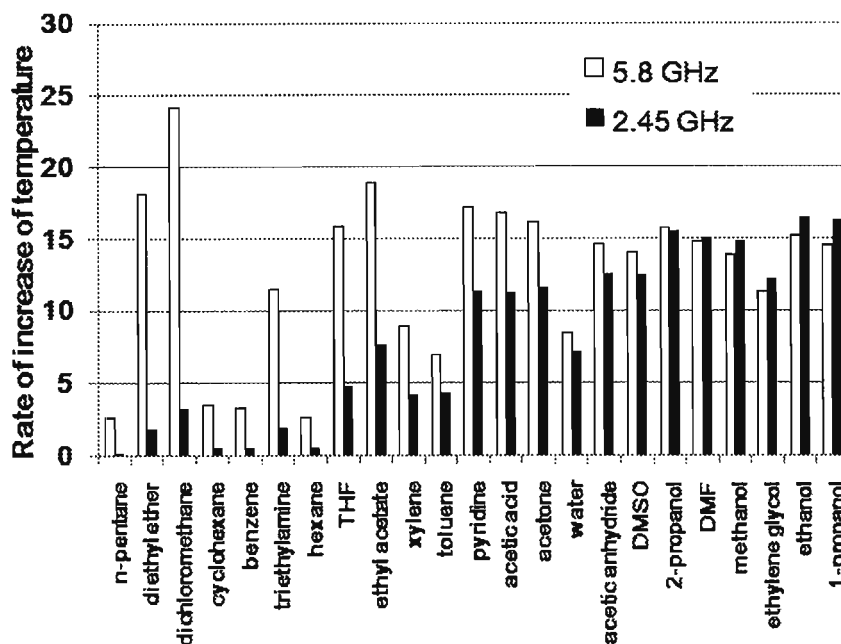


Fig. 3 The increase rate of temperature for each organic solvent by using 5.8 and 2.45 GHz microwave.

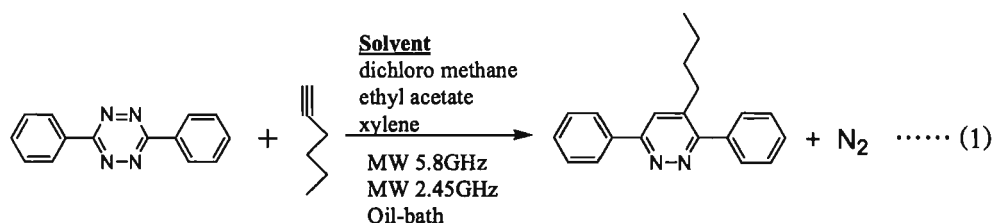


Table 1 Yields of 3, 6-diphenyl-4-n-butylpyridazine (DBP) under various experimental conditions

Heating method	Solvent	Temperature (°C)	% yield after	
			60 min	90 min
5.8 GHz	dichloromethane	43.5	0	0
	ethyl acetate	81	8	12
	xylene	122	10	12
2.45 GHz	dichloromethane	40	0	0
	ethyl acetate	43	0	0
	xylene	33	0	0
Oil bath	dichloromethane	40	0	0
	ethyl acetate	76	0	<1
	xylene	135	~2	5

オイルバスではキシレン溶媒を用いることで最大 5% の収率であった。Dichloromethane を用いた合成ではどの実験方法を用いても合成は進行しなかった。2.45 GHz マイクロ波を用いた場合では、無極性溶媒の加熱が進行せず、合成が進行しなかったと

考えられる。ethyl acetate および xylene 溶媒における 5.8 GHz マイクロ波およびオイルバスの反応温度はおおよそ同条件であったが、合成収率は異なる結果となった。そこで原料に対するマイクロ波の加熱効率を検討した (Fig. 4)。液体原料に 5.8 GHz マイ

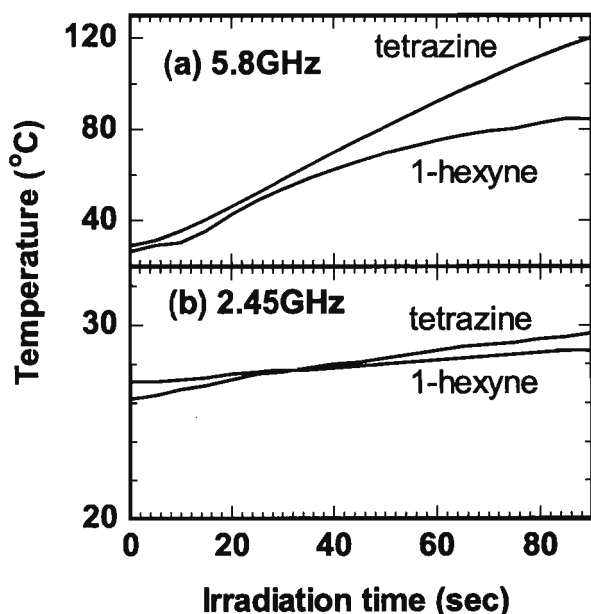


Fig. 4 Temperature profiles of naked 3, 6-diphenyl-1, 2, 4, 5-tetrazine and, 1-hexyne using 5.8-GHz and 2.45-GHz microwave heating.

マイクロ波を照射するだけで迅速加熱が進行することが示された。特に 3, 6-diphenyl-1, 2, 4, 5-tetrazine は 90 秒間のマイクロ波照射で 120 °C まで温度が増加することが観測された。したがって溶媒の温度がオイルバスと同じであっても 5.8 GHz マイクロ波加熱では局所的に原料の選択加熱が進行し、そのため合成収率が向上したと考えられる。一方、2.45 GHz では原料の温度上昇も進行しなかった。

### 6.3 マイクロ波周波数効果を利用した無溶媒ワンステップイオン液体の合成

近年、イオン液体は有機合成や燃料電池などの分野で注目を集めている溶媒であるが、一般的な有機溶媒に比べ高価であることから、様々な分野への普及を妨げている。その原因の一つに、イオン液体の合成には長時間が必要な点が挙げられる。そこで、マイクロ波を用いて代表的なイオン液体を迅速および簡便に合成した<sup>8)</sup>。モデルイオン液体として 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim]

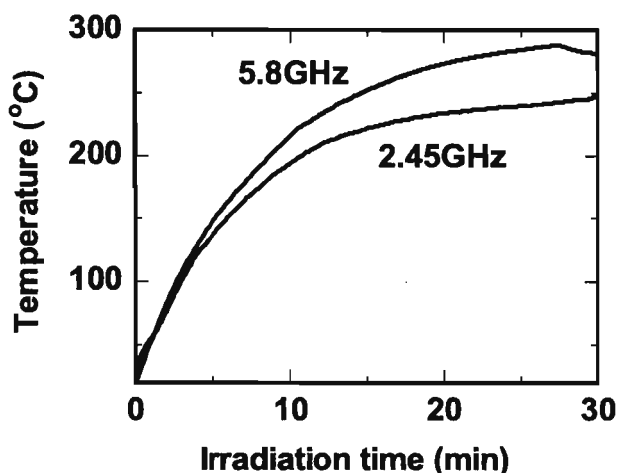
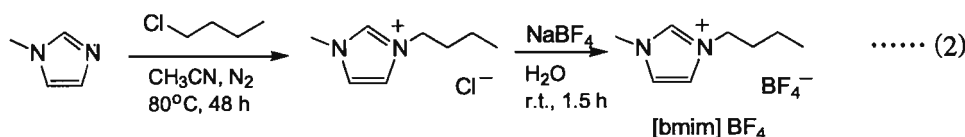


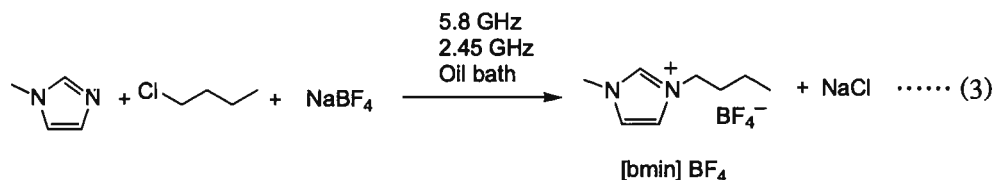
Fig. 5 Temperature-time profiles of pure [bmim]BF<sub>4</sub> subjected to 5.8 and 2.45 GHz microwave irradiation in the batch mode.

BF<sub>4</sub>) の合成を行った。通常、このイオン液体の合成には数日を有する (式 2)。本実験では合成プロセスを短縮化するため、NaBF<sub>4</sub>、1-メチルイミダゾール、1-クロロブタンを容器に入れ無溶媒でワンポットな合成を閉鎖系で行った (式 3)。30 分間のマイクロ波加熱では 2.45 GHz が 28 %、5.8 GHz は 87 % の収率であった。一方、オイルバスを用いた合成では 21 % であり、2.45 GHz と近い値となった。この無溶媒ワンステップ合成法はマイクロ波特有の効果から得られた反応ではないが、合成収率に大きな差が示され、5.8 GHz マイクロ波が最適な手法であることが示された。この理由として、純粋な [bmim]BF<sub>4</sub> を 2.45 GHz および 5.8 GHz マイクロ波を用いて加熱すると、2.45 GHz に比べ 5.8 GHz の方が 30 °C 程度向上した (Fig. 5)。したがって、初期で生成したイオン液体が 5.8 GHz によって、効果的な熱的媒体となり、そのため合成が促進したと考えられる。

### 6.4 マイクロ波光触媒反応における周波数効果の影響

二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 光触媒は 1980 年初頭より水質や空気の浄化のための環境触媒として世界中で基礎研究が進められてきたが、水処理への適用はほと



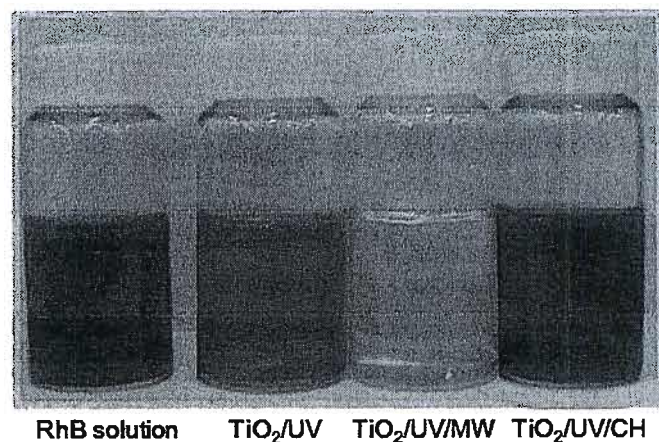


**Table 2** Chemical yields of [bmin] BF<sub>4</sub> from the solvent-free one-pot synthesis under various experimental conditions. Microwave power level was constant at 30 Watts.

	Time (min)	Temperature (°C)	% yield
<b>5.8 GHz</b>	15	125	trace
	30	155	87
	60	169	84
<b>2.45 GHz</b>	15	138	trace
	30	204	28
	60	219	29
<b>Oil bath</b>	15	133	trace
	30	168	21
	60	176	25

んど進んでいない。その背景として、既存の分解処理法 (オゾンや紫外線照射法など) に比べ処理速度が遅い点が挙げられる。筆者らは、この問題を解決するべく、マイクロ波 (2.45 GHz) を紫外線とともに光触媒 TiO<sub>2</sub> へ照射することでその触媒活性を向上させることに成功した。赤い色素であるローダミン B (RhB) の分解結果を Fig. 6 に示す<sup>9), 10)</sup>。TiO<sub>2</sub> を含んだ RhB 水溶液へ紫外線を照射した方法 (TiO<sub>2</sub>/UV) に比べ、紫外線とマイクロ波を同時に照射することで (TiO<sub>2</sub>/UV/MW), 著しい分解促進が観察された。その色素水溶液は短時間で分解されて透明の液体になった。このとき、マイクロ波を照射することで RhB 水溶液の温度が上昇したことから、TiO<sub>2</sub> を含んだ RhB 水溶液をヒーター加熱しながら紫外線照射を行った (TiO<sub>2</sub>/UV/CH)。しかし、RhB の分解速度は促進されなかったため、光触媒におけるマイクロ波効果は、既存の熱的効果では得られないことが分かった。詳細は文献を参照してほしい<sup>11), 12)</sup>。

二酸化チタン光触媒反応におけるマイクロ波周波



**Fig. 6** Visual comparison of color fading in the degradation of RhB solutions (0.05 mM) subsequent to being subjected to various degradation methods for 150 min. photoassisted degradation with TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/UV), integrated microwave-/photo-assisted degradation (TiO<sub>2</sub>/UV/MW), thermal-/photo-assisted degradation (TiO<sub>2</sub>/UV/CH).



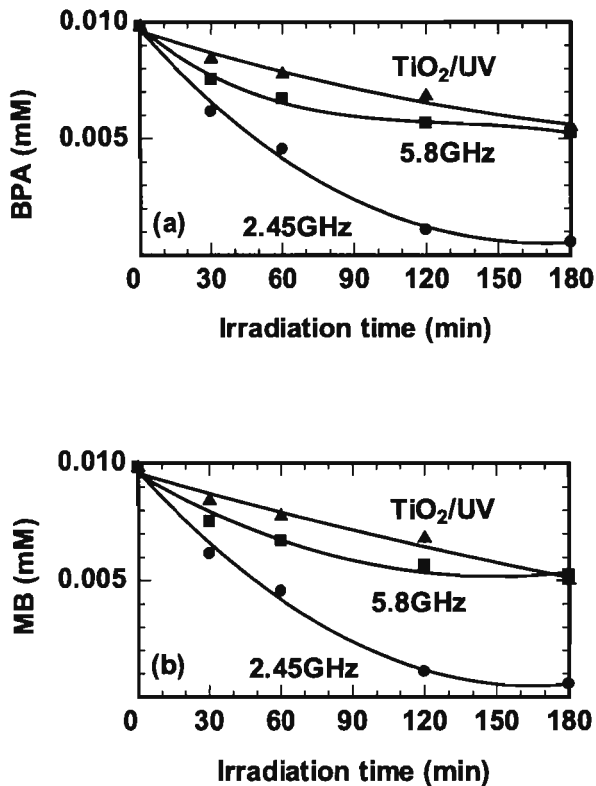


Fig. 7 Temporal decrease of (a) bisphenol A (BPA) and (b) methylene blue (MB) concentrations monitored using UV absorption loss in HPLC chromatograms of aqueous  $\text{TiO}_2$ /substrate dispersions in the photoassisted degradation of BPA and MB by the  $\text{TiO}_2$ /UV and by the integrated  $\text{TiO}_2$ /UV/MW protocols with 2.45-GHz and 5.8-GHz microwaves.

数特性を検討した。モデル汚染化合物としてビスフェノール A (BPA), メチレンブルー (MB) 色素の水溶液を用いた<sup>13)</sup>。5.8 GHz マイクロ波加熱は 2.45 GHz より水溶液の加熱が進行しやすいため、2.45 GHz に比べ 5.8 GHz のマイクロ波出力を低く設定した。2.45 GHz および 5.8 GHz マイクロ波を用いた  $\text{TiO}_2$ /UV/MW 法および  $\text{TiO}_2$ /UV 法による BPA および MB の分解を Fig. 7 に示す。

3 時間の照射時間において、2.45 GHz マイクロ波を用いた  $\text{TiO}_2$ /UV/MW 法は 5.8 GHz の 2 倍以上の分解の促進が確認された。5.8 GHz マイクロ波を用いた  $\text{TiO}_2$ /UV/MW 法では分解途中 (60 分付近) から、分解効率が低下する傾向にある。このような、途中で分解が減衰する傾向は、他のモデル化合物からも見られた。この理由として浸透深さが関係していると考えられる。マイクロ波照射に伴い水溶液の温度は 30 分で 100 °C に達する。沸騰した水に対する 2.45 GHz の浸透深さは、室温の水に対して 2.7

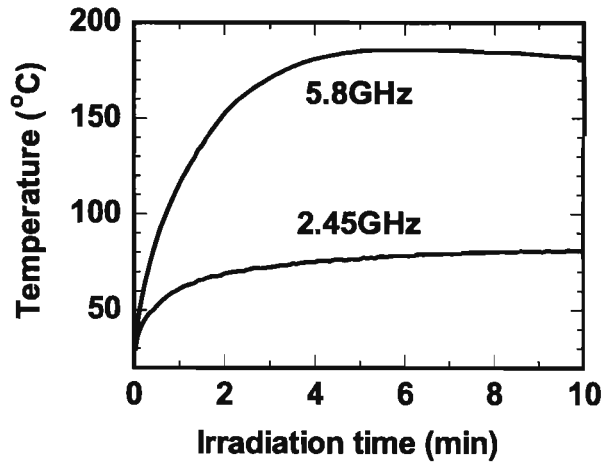


Fig. 8 Temperature-time profiles caused by absorption of 2.45 GHz and 5.8 GHz microwave radiation by the powdered  $\text{TiO}_2$  systems packed in the tube.

倍増加するが、5.8 GHz では 1.7 倍であった。この実験で用いた反応容器の内径は 3.7 cm であることから、5.8 GHz では容器内面付近の加熱が進行し、いわゆる  $\text{TiO}_2$ /UV/CH 法に近い温度分布になることが予想できる。

また、別の要因として二酸化チタン粒子 (水溶液を含まない) に対する 2.45 GHz および 5.8 GHz マイクロ波加熱では、2.45 GHz では 4 分間の照射において 74.9 °C であったが、5.8 GHz では 181 °C に温度が上昇した (Fig. 8)。電界密度の高い 5.8 GHz マイクロ波は水溶液全体の温度が同じであっても、二酸化チタン粒子が部分的に加熱され、触媒活性が抑制されたと考えられる。

#### 最後に

ここ十年の間、マイクロ波化学反応装置が積極的に市販され、スケールアップの試みも行われているが、周波数効果を意識した研究はほとんどなく、この発展には装置の汎用化やデータの蓄積が必要である。しかし、確実に研究者の興味は周波数効果に向いている。マイクロ波周波数効果を理解し、反応系に合わせて周波数を使い分けることができれば、マイクロ波化学はより発展するであろう。

#### 謝辞

この一連の研究を行うにあたり、多くの大学や企業の研究者の協力のもとで続けることができました。また、多くの実験結果は学生諸君の努力の賜物

です。ここに記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. R. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279 (1986).
- 2) R. J. Giguere, T.L. Bray, S.M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945 (1986).
- 3) S. Horikoshi, J. Tsuzuki, M. Kajitani, M. Abe and N. Serpone, *New J. Chem.*, **32**, 2257 (2008).
- 4) A. Loupy, "Microwaves in Organic Synthesis", Wiley-VCH Verlag : Weinheim, Germany, 2002.
- 5) D. Bogdal, "Microwave-assisted Organic Synthesis- One hundred reaction procedures", p.9, *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Elsevier, vol. 25, (2005).
- 6) 柴田長吉郎, 平成 11 年度第二回マイクロ波応用技術研究会報告書, 産業創造研究所
- 7) S. Horikoshi, S. Iida, M. Kajitani, S. Sato, N. Serpone, *Org. Proces. Res. Develop.* **12**, 257 (2008).
- 8) S. Horikoshi, T. Hamamura, M. Kajitani, M. Yoshizawa-Fujita, N. Serpone, *Org. Proces. Res. Develop.* **12**, 1089 (2008).
- 9) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1357 (2002).
- 10) S. Horikoshi, M. Kajitani, H. Hidaka, N. Serpone, J. Photochem. Photobiol. A : Chem., Terenin special issue, **196**, 159 (2008).
- 11) S. Horikoshi, N. Serpone, J. Photochem. Photobiol., C : Review, **10**, 96 (2009).
- 12) 堀越 智, ケミカルエンジニアリング, **4**, 255 (2009).
- 13) S. Horikoshi, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone, *Chem. Phys. Lett.*, **470** 304 (2009).