

## マイクロ波による有機反応制御

(分子科学研究所<sup>1</sup>・京大化研<sup>2</sup>・京大院工<sup>3</sup>) ○高谷 光<sup>1,2,3</sup>

Mechanistic Investigation of Microwave-Assisted Organic Reactions (<sup>1</sup>*Institute for Molecular Science*, <sup>2</sup>*Institute for Chemical Research, Kyoto University*, <sup>3</sup>*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hikaru Takaya<sup>1,2,3</sup>

Microwave-assisted organic synthesis has been recognized as an essential tool not only for fine chemistry but also for industrial chemistry, because the extremely high-speed material production with high selectivity, high scalability, and high energy efficiency has been never accessible by the conventional methods. However, the precise mechanism how the microwave promotes the chemical reaction has not been clarified yet over the 35 years since the first microwave-assisted organic synthesis was reported. In this talk, the recent advances in the mechanistic investigation of microwave-assisted organic synthesis will be discussed with our recent research results on the spectroscopic observation of molecular dynamics under microwave-irradiation.

*Keywords* : Microwave, MW-Assisted Organic Synthesis, MW-Specific Effect

**【序】** マイクロ波合成の特徴は、通常熱源を用いる化学反応と比べて 1/10~1/100 分のエネルギー消費量で、最大 1000 倍にも達する反応加速効果が得られること、またその際に、反応物質や触媒選択加熱による反応制御等によって所望の物質のみを高選択的に製造できること、装置設計が容易でミリグラムの精密有機合成からトンスケールの実生産まで対応が可能な拡張性を有することが挙げられる。この様に、通常加熱や他の外場刺激にはない特徴から、近年になってマイクロ波を利用する物質生産プロセスの有用性が再認識され、広く普及するようになってきた。さらに最近になって、窒化ガリウム (GaN) を利用したパワー半導体デバイスの普及によって、従来型のマグネトロン発振器では不可能な形式のマイクロ波合成化学が報告されるようになった。しかし、このようなマイクロ波技術の進歩・革新に相反して、マイクロ波による化学反応の促進機序や反応選択性については、35 年以上決着のつかない議論が続いている。意外に思われるかも知れないが、マイクロ波有機合成における反応加速効果を包括的に論じ、これを明確に分類・定義した総説や成書はほとんどなく、分子科学・物理学的に明解な解答を提示し得る基礎的な学理は未だ確立されていない。我々は、日本学術振興会電磁場励起反応場第 188 委員会 (現 R024 委員会) や日本電磁場エネルギー応用学会 (JEMEA) でこの点について議論を重ね、マイクロ波化学反応の基礎的な学理確立に取り組んできた<sup>1,2</sup>。

### 【マイクロ波化学反応の“その場観察”による反応加速機構の解明】

我々は、マイクロ波化学反応の定式化のために、マイクロ波化学反応の精密な反応速度計測を基盤とした研究手法を採用することとした。反応速度実験から、反応のエンタルピーやエントロピーといった熱力学諸定数が得られるため、これらを束縛条件

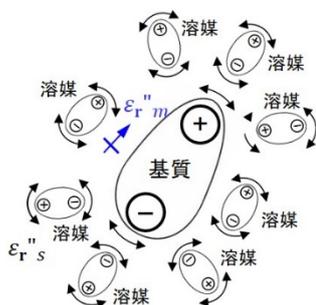
として分子動力学・量子化学計算を行えば、マイクロ波振動電界における分子挙動をシミュレートすることができ、実験結果との比較に基づく定量的な議論が行えることとなる。このような理論研究に加えて、さらに我々は、先端放射光分光によるマイクロ波照射下での分子挙動の直接観察（その場観察）に取組み、上記シミュレーション結果と合わせてマイクロ波による化学反応促進機構の解明を目指している。

化学反応を起こす液体の物質に対してマイクロ波が及ぼす効果として、マイクロ波熱的效果、マイクロ波特異効果、マイクロ波比熱的效果が考えられてきた<sup>1,2</sup>。我々が、分光実験によって実証を目指しているマイクロ波特異効果は、反応を引き起こす基質分子の比誘電損失率が溶媒に対して十分に大きい ( $\epsilon_r''_m \gg \epsilon_r''_s$ ) 場合に観察される。この様な条件では、基質分子が溶媒より多くのマイクロ波を吸収し、より大きな振動を受ける。この時、基質近傍の溶媒分子へのエネルギー伝達によって緩和しきれなかったエネルギーが、基質に蓄積して反応加速の駆動力となる。ここで重要なことは、反応溶液全体のバルク温度として実際に観測される温度が、基質分子の運動度を反映した温度より低くなることである。この様な状況下において同一バルク温度で比較した反応速度は、マイクロ波反応の方が大きくなる ( $k_{MW} > k_{CH}$ )。これは、反応速度論から導かれる Arrhenius 式中の温度項がバルク温度より  $\Delta T$  高くなる効果と考えることができる。したがって、マイクロ波照射/通常加熱の両条件下に温度を揃えて速度論実験を行い、得られた速度定数の差から、マイクロ波照射下で基質分子が感じる有効温度  $T_{eff}$  や頻度因子増大を見積もり、この結果を満たすように理論計算を行うことで、マイクロ波中の原子・分子挙動を正確に再現できると考えている。また、現在、UVSOR (分子研) や SPring-8 におけるマイクロ波照射下での時間分解分光測定を行うための装置開発に取り組んでいるので、これら理論・実験について紹介するとともに、マイクロ波合成化学に関する国内外の最新の研究報告を交えて紹介したい。

### 1. 熱的マイクロ波効果

$$\epsilon_r''_m \leq \epsilon_r''_s \rightarrow \text{選択加熱なし}$$

$$k_{MW} \approx k_{CH} = A \exp(-Ea/RT_{bulk})$$

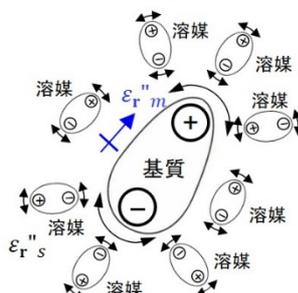


### 2. マイクロ波特異の効果

$$\epsilon_r''_m \gg \epsilon_r''_s \rightarrow \text{選択加熱あり}$$

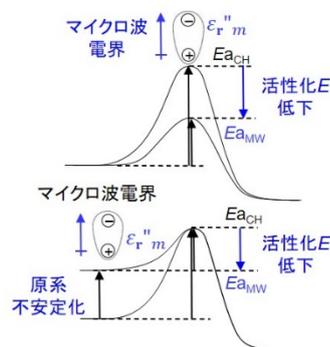
$$k_{MW} > k_{CH} \quad T_{eff} = T_{bulk} + \Delta T$$

$$k_{MW} = A \exp[-Ea/RT_{eff}]$$



### 3. マイクロ波非熱的效果

電子状態, 分子内振動, 集合状態への振動  
(脱溶媒和, 再配置, トンネル効果 etc.)



1. 高谷 光, “マイクロ波のルネサンス: ~マイクロ波による有機合成反応促進効果の理解と現状~, ” *化学と工業*, **73**, 230-231 (2020).
2. 高谷 光, 中村 正治, “マイクロ波有機合成~マイクロ波による反応促進の科学的理解はどこまで進んだか?~, ” *ケミカル・エンジニアリング*, **64**, 43-57 (2019).