

氏名	馬場 龍之介		
学位の種類	博士 (情報工学)		
学位記番号	情工博甲第391号		
学位授与の日付	令和6年3月25日		
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当		
学位論文題目	マイクロ波照射下における化学反応に関する研究		
論文審査委員	主査	教授	小田部 荘司
		〃	福間 康裕
		准教授	大内 将吉
		〃	小松 英幸
		〃	小守 良雄

学位論文内容の要旨

電子レンジで知られるマイクロ波加熱装置を化学反応に利用する研究が、1986年のGedyeの研究にはじまり、「マイクロ波促進化学」として化学反応プロセス開発に大きく貢献している。マイクロ波照射下での化学反応促進効果は、通常加熱の約100倍の加速効果を示す。時間短縮の意味では100分の1の劇的な短縮効果といえる。他にも、反応の収率の向上、化学特異性や化学選択性の向上といった有益な効果が、様々なタイプの化学反応において確認されている。これらの効果は、化学反応に要するエネルギーや資源の削減に繋がるものであり、グリーンケミストリーの一翼を担っており、「マイクロ波促進化学」が注目を集めている。

マイクロ波は、周波数が0.3-300 GHzの領域の電磁波であり、2.45 GHzの周波数を利用した電子レンジが広く普及しているように、化学産業においても加熱プロセスに利用されている。マイクロ波加熱は、導電損失、誘電損失、磁気損失といったマイクロ波（電磁場）から被照射物（媒質）へのエネルギー散逸によって引き起こされる。これらは、媒質の電気的な物性である導電率、誘電率、透磁率に依存する。また、電気双極子や磁気双極子としての分子が、電磁場に配向する形で、回転方向に運動エネルギーを得ることで、誘電損失と磁気損失が引き起こされる。このようなメカニズムによって、マイクロ波照射下では急速加熱や均一加熱、局所加熱、選択加熱といった特殊な加熱が引き起こされる。この特有なマイクロ波加熱は、反応速度の温度依存性であるArrhenius式に従う反応の促進については、マイクロ波加熱の「熱的效果」と呼ばれている。一方で、マイクロ波加熱がArrhenius式に従わない場合も見られ、「非熱的效果」あるいは「マイクロ波効果」と呼ばれ、活性化エネルギーや頻度因子の変化に起因するものとして解釈されている。マイクロ波加熱の「熱的效果」と「非熱的效果」については、長く議論されているが、そもそも「熱的效果」と「非熱的效果」の定義も不十分で、通常加熱における熱力学や化学反応速度論の議論を、そのままマイクロ波加熱でも議論できるのかという難しい問題にたどり着く。この論文では、Arrhenius式の変化にもと

づく「マイクロ波促進化学」の実測可能な新しい定義を使用して、「マイクロ波促進化学」に関する定量的な議論をおこなった。さらに、本研究によって得られた知見をもとに、「マイクロ波促進化学」を実用化するための新しい装置開発をおこなった。また、「マイクロ波促進化学」の研究に必須である物性値の定量方法や、より発展的な「マイクロ波促進化学」の応用可能性としての「生物学的マイクロ波効果」に関しても議論をおこなった。

第1章では、マイクロ波促進化学のメカニズムについて、これまでの多くの研究についての知見をまとめた。特に、「熱的效果」と「非熱的效果」の議論を取り上げ、「マイクロ波促進化学」のメカニズムやその応用可能性について、これまでに知られている事柄をまとめた。また、後章の議論の準備として、マイクロ波加熱の基礎理論についてもまとめた。第1章の議論から、地球環境負荷を低減するための高効率かつ低環境負荷なエネルギー利用方法として、化学におけるマイクロ波エネルギーの有益性とその応用可能性、さらに、マイクロ波促進化学の現状の課題が改めて示された。

第2章では、マイクロ波照射下での具体的な化学反応モデルを使って、化学反応速度論を議論した。マイクロ波照射によるArrheniusプロットの勾配と切片の変化にもとづき、「非熱的效果」を調べた。この結果から、Arrhenius式の拡張を試みた。この拡張されたArrhenius式を使って、「マイクロ波促進化学」のメカニズムに関する詳細な議論を展開した。第2章の結論として、まず、マイクロ波促進化学の汎用的な研究の方法論が提案されたと言える。つぎに、マイクロ波照射条件下における化学反応の反応速度論解析に関する実験の結果、反応温度が低いほどマイクロ波の照射により反応が加速される傾向が確認された。この結果から、非熱的效果のメカニズムとして、マイクロ波との相互作用による特殊な分子運動の利点が示唆された。また、モデル反応の実測値にもとづき、非熱的效果は、反応系の自由エネルギーに対してマイクロ波エネルギーの影響があると示唆された。この結果から、熱力学的なマイクロ波促進化学のメカニズムの描像が想定された。また、誘電特性の異なる反応溶媒を複数使用し、非熱的效果を調べる実験をおこなった。この実測値の比較から、非熱的效果は、反応溶媒の誘電損失（複素誘電率の虚部）や電気双極子モーメントに対して強く依存する傾向が認められた。一方で、反応溶媒の誘電定数（複素誘電率の実部）や反応系の塩基濃度に対する依存性は、確認されなかった。さらに、非熱的效果のマイクロ波照射出力依存性が確認された。この結果から、非熱的效果はマイクロ波パワーに対して下に凸な曲線となることが明らかとなり、マイクロ波エネルギーが必ずしも反応加速のみに寄与するものではないことがわかった。

第3章では、「マイクロ波促進化学」のための装置について議論した。3.1節では、マイクロ波を分光することによって得られる円偏光マイクロ波に着目し、実験装置の設計と評価を試みた。軸モードヘリカルアンテナ、円筒導波管、直方体共振器型無反射終端器、および半導体式発振器を基本構成とする装置を設計し、自作した。この装置が、円偏光マイクロ波照射装置として動作することが確認された。円偏光マイクロ波の照射によって、反応基質の分子運動が制御され、不斉化学反応を行うことができる。この反応によって、医薬品成分などとして重要なキラル化合物が合成できる。不斉反応は、高額で高い環境負荷が懸念される金属触媒や、汎用性に乏しい生体触媒などを利用し

てきたが、円偏光マイクロ波照の化学反応が確立すれば、これらに頼らない化学合成技術の開発に繋がる。3.2節では、モノポールアンテナ近傍に形成される局所的な高温場の実測を試み、「マイクロ波効果」の応用可能性を議論した。マイクロ波照射環境中にモノポールアンテナを配置することで、アンテナ中に誘導電流が生じ、アンテナ近傍に局所的な電磁場が形成され、アンテナ近傍でマイクロ波エネルギーのエネルギー密度が向上することが確認された。また、このような「アンテナ効果」を発現するためには、接地された径が細いモノポールアンテナとしての金属線を使用することが有効であることが確認された。アンテナ効果は、電磁場としてのエネルギー密度を向上する効果であるため、熱的效果に限らず、非熱的效果を増強する場合にも有効な手段であるといえる。また、アンテナ効果は、浸透深さ問題の改善策として有効な手段になりうる。3.3節では、マルチモード共振器中にスロットアンテナ型およびコイル型の金属籠を配置した場合について、被マイクロ波加熱物の加熱効率向上効果を検証し、「マイクロ波効果」の可能性を議論した。結論としては、磁流アンテナとしての金属籠を共振器の内部に配置した場合に確認される媒質（負荷）の加熱効率向上効果が、電流アンテナを使用した場合に確認されるアンテナ効果によるものではなく、共振器の内部全体のインピーダンス整合による効果であることが明らかとなった。インピーダンス整合による効果であるならば、金属籠による効果は電磁波の伝搬状態を適切に調整することによるエネルギー密度向上効果であるため、アンテナ効果と同様に、熱的效果と非熱的效果の双方を増強する手段となる。また、インピーダンス整合という観点から、金属籠は種々のマイクロ波反応場を提供するコンポーネントとして期待できる。

第4章では、マイクロ波加熱の研究において、重要な情報である複素誘電率の測定について、安価で入手性の良いベクトルネットワークアナライザ（VNA）を使用し、複素誘電率の実測の可否を議論した。一般に、VNAは高額な測定器であり、汎用の機材とは言い難い。ごく最近になって、通信技術の発達により、ポータブルLiteVNA-64のような極めて安価なVNAが利用できる状況になった。本研究では、LiteVNA-64によって誘電率測定の可否を評価した。結果としては、厳密な測定には及ばないもの、複素誘電率の測定が可能であることがわかった。LiteVNA-64が、マイクロ波加熱の研究の敷居を下げることに繋がり、研究の発展や普及に大きく貢献するものであるといえる。特に、この分野の研究者や技術者を教育するツールとして極めて有益であると考えられる。

第5章では、生物現象にマイクロ波加熱を応用し議論した。特に、液相培地中における細胞間での化学的情報伝達機能に対するマイクロ波の影響を考察した。マイクロ波エネルギーが細胞間のシグナル伝達、すなわち化学的コミュニケーションに影響することが認められた。これについて、微生物培養培地の複素誘電率の測定結果と併せて、マイクロ波エネルギーが細胞を取り囲む培地環境に大きな影響を及ぼすことで、生物学的マイクロ波効果が発現していると考えられる。また、マイクロ波照射下での微生物増殖の定量的解析方法として、Gompertz関数によって増殖曲線の変化を解析する方法と、Gauss関数によって至適値の解析を行う方法を議論した。微生物増殖の定量解析の事例はほとんどなく、定量的な解析方法が確立されていない。マイクロ波促進培養の実用化を実現していくために、本研究による定量解析によって、メカニズム解明を推進していくことが必要である。

第6章では、第1章から第5章までの議論を総括した。

以上、本論文は、マイクロ波促進化学のメカニズムとして、「熱的波効果」と「非熱的効果」について化学反応速度論を用いて明らかにした。本質的には「熱的波効果」と「非熱的効果」に分ける必要性は無く、熱力学と化学反応速度論によって分子運動状態を詳細に理解することが肝要であり、これを明確にした本研究の学術的な意義は大きい。また、マイクロ波化学研究で長年使われてきたマイクロ波照射装置について新たなマイクロ波装置の設計や可能性を示した意義も大きい。マイクロ波装置としては、電子レンジタイプのマルチモードと、導波管内に反応場を有するシングルモードに分けられる。実験室レベルでの研究段階においてシングルモードが利用されることが多い。本研究によってマルチモード装置の有用性が見直され、すでに汎用普及している電子レンジにオプション機器を導入するだけで、マイクロ波化学が実施できることを示したことの意義は大きい。

以上、本研究が、これまでのマイクロ波化学を一新し、新たな展開に繋がる研究成果をもたらしたと言える。マイクロ波化学技術が、グリーンケミストリーや省エネルギー技術としての一層の利用価値を高めることにつながる。

学位論文審査の結果の要旨

本論文は、マイクロ波促進化学のメカニズムとして、この研究分野の長年の課題であった「熱的波効果」と「非熱的効果」について、化学反応速度論を用いて明らかにした。この学術的な意義は大きい。また、新たなマイクロ波装置を設計や可能性を具体的に示したことは、マイクロ波化学技術が、グリーンケミストリーや省エネルギー技術としての利用価値を高めることにつながる。本論文で示された知見が、マイクロ波加熱技術が将来の化学産業の骨幹技術としての可能性を裏付けるものとして、大きな価値があると言える。

最終試験として、本論文について公聴会を実施した。調査委員ならびに公聴会出席者から、(1) マイクロ波加熱による導電体や誘電体のエネルギー発生の仕組み、(2) 反応速度論解析についてのモデル反応の妥当性、(3) マイクロ波照射による化学反応の分子運動メカニズム、非熱的効果(マイクロ波効果)とは何か、(4) マイクロ波照射反応のアレニウス式の解釈をどのように考えているかなど、について質問があったが、いずれも著者の適確な説明によって満足な回答が得られた。この結果から、著者は最終試験に合格したものと認める。

以上により、論文調査および最終試験の結果にもとづき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が、博士(情報工学)の学位に十分値するものであると判断した。