

学術論文

Arrhenius プロットの現象論的な変化に基づく マイクロ波照射下における化学反応促進効果の汎用的な定義 Generic Definition of Chemical Reaction Enhancing Effects under Microwave Irradiation, Based on Phenomenological Changes of Arrhenius Plot

馬場 龍之介^{1*}、大内 将吉²
Ryunosuke Baba, Shokichi Ohuchi

1. 九州工業大学大学院情報工学府、2. 九州工業大学大学院情報工学研究院
1, 2. 〒820-8502 福岡県飯塚市川津 680-4

1. Graduate School of Computer Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology,
680-4, Kawazu, Iizuka, Fukuoka, 820-8502, Japan
2. Faculty of Computer Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology,
680-4, Kawazu, Iizuka, Fukuoka, 820-8502, Japan

corresponding author*, e-mail address: baba.ryunosuke865@mail.kyutech.jp

キーワード: マイクロ波促進化学、反応速度論、Arrhenius 式、Eyring 式、Boltzmann 因子、頻度因子

Keywords: Microwave assisted chemistry, Chemical kinetics, Arrhenius equation, Eyring equation, Boltzmann factor,
Pre-exponential factor (Frequency factor)

Abstract

In order to discuss the mechanism of “microwave assisted chemistry” on various chemical reaction universally, the generic definition of chemical reaction enhancing effects under microwave irradiation was proposed in this paper. As the experimentally quantifiable kinetic definition, two types of correction coefficients (C_H , C_S) were proposed in this paper. These coefficients are expected to affect respectively the activation enthalpy ($\Delta H^\ddagger$) and activation entropy ($\Delta S^\ddagger$) of the target reaction. This definition was proposed based only on the invariance of linearity and the changes in the gradient and/or intercept of Arrhenius plot for various chemical reaction under microwave irradiation. In comparison with the deductive discussion on some mechanisms of “microwave assisted chemistry” based on various assumptions in other previous studies, it can be said that the discussion based on the proposed definition are phenomenologically guaranteed to be generic and accurate. In addition, the verifiability of some deductive discussions in other previous studies by experimentally measuring C_H and C_S were shown in this paper.

1. 緒言

地球環境負荷を低減するための高効率かつ低負荷なエネルギー利用方法として、化学反応に対するマイク

ロ波エネルギーの利用が注目されている[1]。これは、従来のエネルギーを利用した場合との比較において、化学反応にマイクロ波エネルギーを利用することによ

る、反応時間の短縮、反応収率の向上、反応特異性の向上、反応選択性の向上などの様々な有益な現象が多く報告されているためである[2]。しかし、このような「マイクロ波促進化学」の原理については、例えば、「熱的效果」説と「非熱的效果」説という相反な解釈が混在していることなどから、いまだ明確な解がない状況であるといわれている[3]。ここでいう「熱的效果」とは、マイクロ波照射下では反応系の温度が正確に測定されず、真の温度が測温値と異なり、見かけの上で化学反応が促進されているように観測されるという解釈であることが多く[3]、一方で、「非熱的效果」とは、「熱的效果」では説明し難い効果であるという対義的な解釈であることが多い[3]。すなわち、「熱的效果」と「非熱的效果」に関する議論は、統計熱力学の用語として一般的な「熱」に関する議論というよりも、マイクロ波照射下における反応系の測温値の確度に関する議論が根本であるように見受けられる。この場合、測温系に依存しない「マイクロ波効果」の定義を与え、かつその実測方法を確立する必要があるといえる。

マイクロ波照射下における化学反応の速度論的解析について、Arrhenius プロットに関する実験結果が多く報告されている。例えば、無機化学の分野では、二酸化炭素から一酸化炭素への還元反応である Boudouard 反応[4]について、有機化学の分野では、キシロースからフルフラールへの脱水反応[5]について、高分子化学の分野では、ε-カプロラク톤の開環重合反応[6]について、生体触媒化学の分野では、固定化リパーゼ酵素によるアルキル安息香酸エステル合成反応[7]について、マイクロ波の照射の有無に依存した Arrhenius プロットの勾配や切片の変化がそれぞれ確認されている。また、多種多様な化学反応に共通して、Arrhenius プロットの線形性がマイクロ波の照射の有無に依存しないことが確認できる[4-7]。Arrhenius プロットの勾配や切片の変化については、マイクロ波照射下における基質の好ましい分極の形成や衝突頻度の増加、すなわち活性化エネルギーや頻度因子の変化に起因するという解釈が一般的である。しかし、これらの解釈は、その真偽や妥当性は別として、対象とする化学反応に固有の性質に基づく各論的な内容であることが多く、多種多様な化学反応に共通する「マイクロ波効果」の普遍性

を説明するまでには至っていないといえる。

そこで、本論では、文献[3]で提唱されている理論を参考に、これの一部を再解釈することで、マイクロ波照射下における Arrhenius プロットの勾配や切片の変化、および線形性の不変性といった、マイクロ波照射下における多種多様な化学反応に共通した普遍的な現象のみを公理とする「マイクロ波効果」の汎用的かつ実測可能な定義を新規に提案する。また、提案する定義およびその実測方法に基づき、先行研究における演繹的な議論の検証可能性を示す。このような方法論の確立により、「マイクロ波促進化学」の統一的な解釈の枠組みが形成され、より適用範囲の広い理論の構築に繋がることが期待できる。

2. Arrhenius 式の拡張

2-1. Arrhenius 式

次の式(1)は Arrhenius 式と呼ばれる、速度定数の温度依存性に関する経験則であり[8]、ほぼ全ての化学反応がこれに従うことが一般に認められている[8]。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \left(\Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 R [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]は単位物質質量当たりの Boltzmann 定数である気体定数、 T [K]は反応系の絶対温度である。 k は速度定数と呼ばれる、反応系の各濃度の冪数の積に対する反応速度（生成物や反応物の濃度の時間変化）の比例定数であり、単位は対象とする反応の類型に依存する（例えば、二次反応ならば $(\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{s}^{-1}$ である）。 E_a [J mol^{-1}]および A はそれぞれ実験パラメータであるが、これらの物理学的解釈により[8]、 E_a は活性化エネルギー、 A は頻度因子とそれぞれ一般的に呼ばれている。なお、頻度因子の単位も反応の類型に依存するものであり、式(1)より、速度定数の単位と等しい。

Boltzmann 因子と呼ばれている式(1)中の指数関数部分 $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ [-]は、次の式(2)で表現される正準分布（カノニカル分布）と呼ばれる系のエネルギー状態分布から導くことができる[3]。

$$p = \frac{1}{Z_0} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \quad \left(= \frac{1}{Z_0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right) \quad (2)$$

ここで、 k_B [J K^{-1}]は Boltzmann 定数、 T [K]は系の絶対温

度、 ϵ [J]は任意の状態における系の構成粒子のエネルギー、 E [J mol⁻¹]は単位物質質量当たりの ϵ 、 p [-]は ϵ の状態を採る確率密度、 Z_0 [-]は一般的に分配関数と呼ばれる p の規格化定数である。なお、式(2)は熱平衡状態にある閉鎖系における式であり、厳密には、孤立系や開放系の場合には別の分布を適用する必要がある。式(2)より、Boltzmann 因子は次の式(3)で示す計算により導かれる[3]。

$$\frac{\int_{E_a}^{\infty} p dE}{\int_0^{\infty} p dE} = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

すなわち、Boltzmann 因子とは、閉鎖系の構成粒子がある閾値 E_a 以上のエネルギー状態を採る割合を意味する。よって、式(1)より、実験パラメータ E_a は、化学反应を実現するために各反応物に要求されるエネルギーの閾値として解釈することができる。

実験パラメータ A については、衝突理論や遷移状態理論（絶対反応速度論）などの理論によって、その物理学的解釈が試みられている[8]。衝突理論では、 A は次の式(4)で表現され[8]、すなわち、反応分子同士の衝突頻度として解釈されており、少なくとも二分子気体反応においては正しいことが証明されている[8]。

$$A = qd^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{m_c}} \quad (4)$$

ここで、 d [m]は反応分子間の平均分子直径（衝突直径）、 m_c [kg]は反応分子間の換算質量である。 q [-]は反応分子同士の衝突方向の有効性を考慮した補正係数であり、確率因子や立体因子などと一般的に呼ばれている。遷移状態理論では、 A は次の式(5)で表現され[8]、活性錯合体と呼ばれる相対的に不安定な中間体と反応系との間の動的平衡状態を仮定することにより導かれる。

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{RT - P\Delta V^{\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \quad (5)$$

ここで、 h [J s]はPlanck 定数、 P [Pa]は反応系に作用する圧力であり、 $\Delta V^{\ddagger}$ [m³ mol⁻¹]および $\Delta S^{\ddagger}$ [J K⁻¹ mol⁻¹]は、それぞれ標準状態において単位物質質量の活性錯合体を生成する際の体積変化およびエントロピー変化であり、(標準) 活性化 (モル) 体積および (標準) 活性化 (モル) エントロピーとそれぞれ一般的に呼ばれている。なお、式(5)は、単純な反応であれば、式(4)とある程度の整合性を持つことが知られている[8]。また、

標準状態において単位物質質量の活性錯合体を生成する際のエンタルピー変化である (標準) 活性化 (モル) エンタルピー $\Delta H^{\ddagger}$ [J mol⁻¹]と E_a との間の関係について、定圧条件下では、次の式(6)が成立する[8]。

$$E_a = \Delta H^{\ddagger} - P\Delta V^{\ddagger} + RT (= \Delta U^{\ddagger} + RT) \quad (6)$$

ここで、 $\Delta U^{\ddagger}$ [J mol⁻¹]は標準状態において単位物質質量の活性錯合体を生成する際の内部エネルギー変化であり、(標準) 活性化 (モル) 内部エネルギーと一般的に呼ばれている。よって、式(1, 5, 6)より、定圧条件下では、次の式(7)が成立する。

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\left(\Leftrightarrow \ln k = \ln \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right)$$

ここで、式(7)はEyring 式と呼ばれる、速度定数の温度依存性に関する理論則である。

2-2. 杉山の理論

文献[3]において、マイクロ波照射下における化学反应に適合するArrhenius式の拡張理論が提唱されている (以降、提唱者の名前より、杉山の理論と呼称する)。杉山の理論において、マイクロ波照射下における化学反应の速度定数は、次の式(8)で表現されている[3]。

$$k_{MW} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT + \gamma E_{MW}}\right) \quad (8)$$

ここで、 k_{MW} はマイクロ波照射下における化学反应の速度定数であり、単位は対象とする反応の類型に依存する。 E_{MW} [J mol⁻¹]は単位物質質量の反応系に照射されるマイクロ波エネルギーであり、皮相電力に相当する概念として解釈できる。 γ [-]は E_{MW} の内でも有効に消費される量として E_{MW} を補正する係数であり、力率に相当する概念として解釈できる。すなわち、 γE_{MW} は有効電力、 $\sqrt{1 - \gamma^2} E_{MW}$ は無効電力に相当する概念として解釈できる。また、反応系において γE_{MW} が熱緩和する場合、その実効効率を α [-]とすると、これと等量の熱エネルギー αRT が反応系に加算されることを意味する[3]。なお、杉山の理論では、 γ を温度と独立な変数と仮定することで、 γ が「非熱的效果」の定量的定義になり得ることが示唆されており、その意味で、 γ を「非熱的效果係数」と命名している[3]。また、杉山の理論で

は、分子動力学計算において、マイクロ波の照射の有無により分子間の衝突の様子に明確な変化が確認されなかったことから[9]、 E_a および A はマイクロ波の照射の有無に依存しないことを仮定している[3]。

式(8)は、マイクロ波の照射の有無による系のエネルギー状態分布の変化の結果として解釈することができる[3]。杉山の理論では、マイクロ波照射下における系のエネルギー状態分布を、次の式(9)で仮定している。

$$p_{MW} = Z_{MW} \exp\left(-\frac{E}{RT + \gamma E_{MW}}\right) \quad (9)$$

ここで、 p_{MW} [-]はマイクロ波照射下において系の構成粒子が単位物質質量当たりのエネルギー状態 E を採る確率密度、 Z_{MW} [-]は p_{MW} の規格化定数であり、 Z_0 [-]とは異なる。なお、式(9)より、式(8)の Boltzmann 因子に相当する部分が次の式(10)で示す計算により導かれる[3]。

$$\frac{\int_{E_a}^{\infty} p_{MW} dE}{\int_0^{\infty} p_{MW} dE} = \exp\left(-\frac{E_a}{RT + \gamma E_{MW}}\right) \quad (10)$$

式(9)は、杉山の理論における「マイクロ波促進化学」の解釈の根本となる統計熱力学的な表現型といえる。ここで、式(2)より、Maxwell-Boltzmann 分布と呼ばれる次の式(11)が成立する[10]。

$$f = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{M}{2RT} |\mathbf{v}|^2\right) \quad (11)$$

ここで、 M [kg mol⁻¹]は系の構成粒子の平均モル質量、 $\mathbf{v}$ [m s⁻¹]は任意の状態における系の構成粒子の速度ベクトル、 f [m⁻³ s³]は $\mathbf{v}$ の状態を採る確率密度である。同様に、式(9)より、次の式(12)で表現される速度分布が成立する。

$$f_{MW} = \left(\frac{M}{2\pi(RT + \gamma E_{MW})}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{M}{2(RT + \gamma E_{MW})} |\mathbf{v}|^2\right) \quad (12)$$

ここで、 f_{MW} [m⁻³ s³]は、杉山の理論に基づき導かれたマイクロ波照射下における f である。よって、正規分布型の式(11)と式(12)との比較より、式(9)は、マイクロ波照射下における系中の構成粒子の速度分布の分散の変化、すなわち、粒子が採り得る運動状態の可能性の広がりの変化を示唆するものとして解釈し得る (Fig. 1)。これについて、周期的な電磁場ベクトルの位相変化に追従する形での、双極子としての分子の再配向に伴う回転運動により、マイクロ波照射下では等方的な従来の熱浴下とは異なるエネルギー占有状態が実現されて

いるとする、「マイクロ波促進化学」の原理に関する直感的な予想と定性的には矛盾しない。

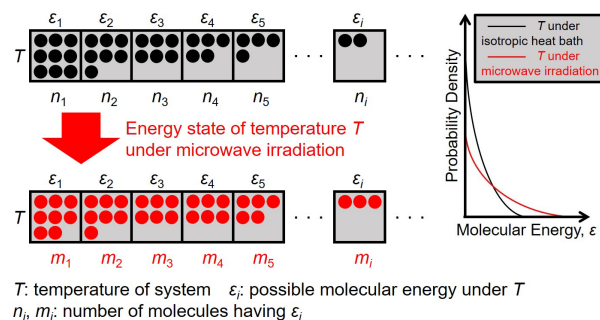


Fig. 1. Comparison of state distribution under isotropic heat bath and under microwave irradiation.

2-3. 杉山の理論の拡張

杉山の理論は、以下の仮定を内包している。

- (i) E_a は対象とする反応に固有の定数であり、マイクロ波の照射の有無に依存しない。
- (ii) A は対象とする反応に固有の定数であり、マイクロ波の照射の有無に依存しない。
- (iii) 有効電力に相当するマイクロ波エネルギーの消費量に依存して、速度分布の分散が変化する。

本論では、マイクロ波照射下における Arrhenius プロットの勾配や切片の変化、および線形性の不変性といった、マイクロ波照射下における多種多様な化学反応に共通した普遍的な現象のみを公理とするため、上記の(i)–(iii)を全て仮定しない。すなわち、マイクロ波照射下における反応系のエネルギー状態分布の関数形には言及しない形で、あくまで現象論的に化学反応促進効果の定義を提案する。よって、本論では、マイクロ波照射下における化学反応の速度定数を、次の式(13)で表現する。

$$k_{MW} = A_{MW} \exp\left(-C_H \frac{E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

ここで、 A_{MW} はマイクロ波照射下における A であり、 C_H [-]は Boltzmann 因子を補正する係数である。なお、 A_{MW} は従来の等方的熱浴下での A の補正值として、次の式(14)で表現する。

$$A_{MW} = C_S A \quad (14)$$

ここで、 C_S [-]は A を補正する係数である。

式(4)中の各変数について、 d および m_c は反応基質に

固有のパラメータであり、 q は実現可能な基質同士の全ての衝突に対する、反応を実現するために必要な方向や角度の衝突である場合の比であり、反応に固有のパラメータである。また、 T は実験条件として実験者が制御する独立変数である。すなわち、式(4)で表現される A のマイクロ波の照射による変化は現実的でない。よって、式(13)は、衝突理論よりも適用範囲が広い遷移状態理論に基づき解釈されるべきである。ここで、式(5, 6)より、Boltzmann 因子は活性化エンタルピーに、 A は活性化エントロピーにそれぞれ依存する量であることから、 C_H および C_S はそれぞれ中間体の生成の前後におけるエンタルピー変化およびエントロピー変化を補正する係数として解釈し得る。この意味で、本論では、これらをそれぞれエンタルピーの効果係数およびエントロピーの効果係数と呼称し、「マイクロ波効果」の定義として提案する。

エントロピーの効果係数 C_S について、 $C_S = 1$ ならば A と等しく、式(14)は Arrhenius 式および杉山の理論を満足する拡張となっている。また、式(13)の Boltzmann 因子に相当する部分 $\exp\left(-C_H \frac{E_a}{RT}\right)$ が式(8)の Boltzmann 因子に相当する部分 $\exp\left(-\frac{E_a}{RT+\gamma E_{MW}}\right)$ と等しい場合、 C_H は次の式(15)で表現されることになる。

$$C_H = \frac{1}{1+\gamma \frac{E_{MW}}{RT}} \quad \left(= \frac{1}{1+\alpha}\right) \quad (15)$$

なお、 $C_H = 1$ ならば Boltzmann 因子と等しい。よって、式(13)は Arrhenius 式および杉山の理論を満足する拡張となっている。

3. 提案する「マイクロ波効果」の実測方法

3-1. 速度論的な実測方法

式(13, 14)より、次の式(16)が成立する。

$$\ln k_{MW} = \ln A + \ln C_S - C_H \frac{E_a}{R T} \quad (16)$$

すなわち、マイクロ波照射下では、逆温度に対する速度定数の対数値の勾配が C_H だけ変化し、切片が $\ln C_S$ だけ変化することになる (Fig. 2)。よって、マイクロ波の照射の有無に依存して、Arrhenius プロットの勾配および切片が変化する現象が観測された場合、次の式(17, 18)により、エンタルピーの効果係数およびエント

ロピーの効果係数を定量化することができる。

$$C_H = -G_{MW} \frac{R}{E_a} \quad \left(= \frac{G_{MW}}{G}\right) \quad (17)$$

$$C_S = \frac{\exp I_{MW}}{A} \quad (= \exp(I_{MW} - I)) \quad (18)$$

ここで、 G [K] は従来の等方的熱浴下における Arrhenius プロットの勾配、 G_{MW} [K] はマイクロ波照射下における Arrhenius プロットの勾配、 I [-] は従来の等方的熱浴下における Arrhenius プロットの切片、 I_{MW} [-] はマイクロ波照射下における Arrhenius プロットの切片である。

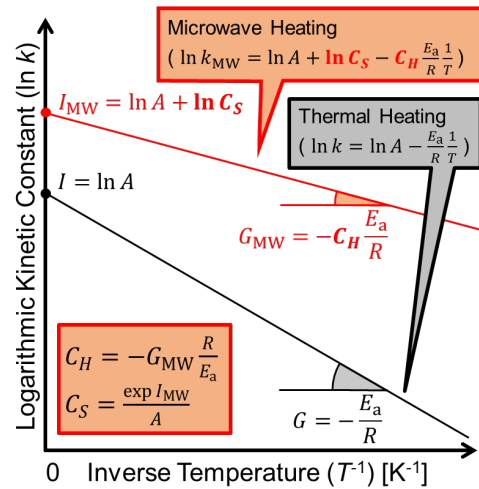


Fig. 2. Schematic graph of the Arrhenius plot under isotropic heat bath and under microwave irradiation.

3-2. エンタルピーの効果係数およびエントロピーの効果係数の測温系に対する依存性

式(16)より、エンタルピーの効果係数は逆温度に対する速度定数の対数値の勾配を補正する係数であり、温度変化に対して依存性を持つのであって、測温値自体には依存しない。一方で、エントロピーの効果係数は逆温度に対する速度定数の対数値の切片を補正する係数であり、測温値自体に依存する。すなわち、エントロピーの効果係数は測温値の確度に影響を受ける。しかし、いずれの場合でも、例えば、光ファイバー温度計のような、測温値がマイクロ波に影響されないとみなすことができる測温系を使用する場合、測温値の確度に由来する誤差は論じ得ない。また、マイクロ波に影響されない測温系を用いて、任意の測温系による測温値をあらかじめ校正しておくことで、測温値の確度に由来する誤差を正確に排除し得る。この場合、測温

値の確度由来する誤差と比較して、それ超過または未達の差異が観測された場合に限り、測温系に依存した「マイクロ波効果」の存在を論じ得る。本論における実測方法は、このような科学的な判断基準を提供する利点も持つといえる。

最小二乗法による Arrhenius プロットの解析から C_H および C_S を定量化するためには、マイクロ波照射下において、最低 3 種類の恣意的な反応温度条件を等温的に実現する必要がある。これについて、例えば、対象とする化学反応が液相反応や気相反応の場合、二重管型反応容器の外管に無極性の冷媒を流動することで、バルクの界面状態を変化することなく、比較的容易に温度制御を実現することができる (Fig. 3)。固相反応の場合も同様に、適切な熱貫流系による排熱が実現可能であるといえる。

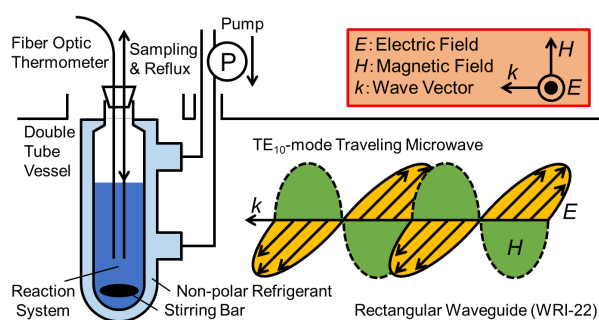


Fig. 3. Liquid-phase reactor with WRI-22 as a heating chamber for irradiating TE₁₀-mode traveling microwave under temperature control using a non-polar refrigerant.

4. 考察

4-1. Arrhenius プロットの線形性

マイクロ波照射下における化学反応の Arrhenius プロットについて、文献[4-6]では相関係数が計算されており、いずれも非常に良い線形性が実証されている。文献[7]では、相関係数に関する言及はないが、プロットを見る限り、マイクロ波の照射による著しい非線形化は確認できない。このように、分野が異なる多種多様な化学反応において、Arrhenius プロットの線形性がマイクロ波の照射の有無に依存しないことから、2-3 節における「マイクロ波効果」の定義は現象論的に適切であるといえる。また、マイクロ波の照射による Arrhenius プロットの著しい非線形化が観測された場合であって

も、2-3 節における「マイクロ波効果」の定義の適用範囲外ではあるものの、科学的に自明な「マイクロ波効果」であると解釈できる。

Arrhenius 式における実験パラメータ A について、実験的にも理論 (式(4, 5)) 的にも、 A は若干の温度依存性を持つことが知られている[8]。しかし、本論では、 A_{MW} の温度依存性までは立ち入らず、 $T \rightarrow +\infty$ における速度定数の極限值としてこれを定義している。ここで、式(13)の理論的解釈の根拠としている Eyring 式について、式(7)より、Eyring プロットと呼ばれる次の式(19)が成立する。

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (19)$$

数学的には、式(19)では、左辺が発散するため $T \rightarrow +\infty$ の極限が定義できず、すなわち、厳密には、プロットの切片を論じ得ないが、外挿値として近似的に切片を得ることは可能である (この事情は、 A_{MW} の温度依存性が明示されていない式(13, 14)でも同様に議論の対象となる)。よって、実験結果の取扱いの際には、文献[6]のように、逆温度に対する $\ln \frac{k}{T}$ のプロットを作成し、その外挿値として切片を決定する手法の方が適切である可能性がある。この場合は、エントロピー的効果係数もまた温度依存性を持つ可能性を示唆することになる。なお、文献[6]を見る限り、Arrhenius プロットと Eyring プロットとの間で著しい線形性の変化はないように見受けられる。

4-2. エンタルピー的効果係数およびエントロピー的効果係数が依存する独立変数パラメータ

「マイクロ波促進化学」の機構としては、マイクロ波エネルギーを吸収することによる、電気双極子または磁気双極子としての分子の回転遷移に伴う非対称分子運動の利点などが、分子分光学の知見[11]から直感的に予想できる。ここでいう「非対称分子運動」の意味としては、2.45 GHz 程度の周波数で時間変動する電磁場に追従する形での、双極子の連続的再配向に伴う回転運動を想定している。よって、電磁場に対する配向を誘起する観点から、反応基質の双極子モーメントは重要な物理量であると考えられる。また、分子の配向に伴う回転運動が重要であるならば、反応基質の立体

構造や溶媒和の状態、反応系全体の空間充填率などもまた重要であると考えられ、反応基質の主慣性モーメントや溶媒の化学的物性、反応系の密度分布などの諸物性もまた重要であると考えられる。すなわち、エンタルピー的効果係数およびエントロピー的効果係数は、これらのパラメータを独立変数として依存することが予想される。

「マイクロ波促進化学」ではマイクロ波加熱を反応の熱源とする場合が多いが、その機構は、Joule 損失 (導電損失)、誘電損失、磁気損失の3種類の電磁場のエネルギー散逸として、Poynting の定理に基づく次の式(20)により理解されている[12]。

$$P_L = \frac{\sigma}{2} \int_V |\mathbf{E}|^2 dV + \frac{\omega}{2} \int_V \{ \epsilon'' |\mathbf{E}|^2 + \mu'' |\mathbf{H}|^2 \} dV \quad (20)$$

ここで、 P_L [W]は媒質による電磁場の消費電力量、 ω [rad s⁻¹]は電磁場の角振動数、 σ [S m⁻¹]は媒質の導電率、 ϵ'' [F m⁻¹]は媒質の複素誘電率の虚部、 μ'' [H m⁻¹]は媒質の複素透磁率の虚部、 $\mathbf{E}$ [V m⁻¹]は電場ベクトル、 $\mathbf{H}$ [A m⁻¹]は磁場ベクトルであり、積分演算はマイクロ波が伝搬する媒質全域における体積積分である。すなわち、 P_L は有効電力であり、杉山の理論 (式(8))における γE_{MW} に相当する概念であると解釈することができる。また、無効電力、すなわち、散逸せずに媒質中に蓄積される電力についても、Poynting の定理に基づく次の式(21)により理解されている[12]。

$$P_A = \frac{\omega}{2} \int_V \{ \epsilon' |\mathbf{E}|^2 + \mu' |\mathbf{H}|^2 \} dV \quad (21)$$

ここで、 ϵ' [F m⁻¹]は媒質の複素誘電率の実部、 μ' [H m⁻¹]は媒質の複素透磁率の実部である。よって、マイクロ波照射下における反応系は、式(20, 21)に基づき、電磁エネルギーを消費または蓄積することになる。ここで、微視的観点から、このエネルギーに由来する反応基質の等方的または非等方的な加速により、化学反応が誘発されることになる。すなわち、電磁場の強度および角周波数、および反応系全体としての各電気定数についても、エンタルピー的効果係数およびエントロピー的効果係数が依存する独立変数パラメータであることが予想される。なお、反応系の複素誘電率および複素透磁率については、マイクロ波加熱の観点から有効電力の方が重要であるため、式(20)より、虚部が重要視さ

れがちであるが、最近、非対称分子運動の観点から、化学反応ではむしろ反応系に蓄積される無効電力の方が重要であること、すなわち、式(21)より、実部の重要性が示唆され始めている[13]。これらの議論を踏まえると、エンタルピー的効果係数は複素誘電率および複素透磁率の虚部に、エントロピー的効果係数は実部に、それぞれ独立して依存している可能性を推察し得る。

4-3. マイクロ波照射下における反応系の状態分布

本論における Arrhenius 式の拡張では、マイクロ波照射下における反応系のエネルギー状態分布 (あるいは速度分布) の具体的な関数形を仮定せず、あくまで Arrhenius プロットの現象論的な補正についてのみ言及している。杉山の理論では、式(9)で表現される有効電力または無効電力による正準分布の補正、すなわち、式(12)で表現される速度分布の分散の変化を仮定している[3, 13]。この仮定について、式(15)に基づき、皮相電力に相当する反応系に対するマイクロ波の照射エネルギー E_{MW} を実験条件としてパラメータ化し、これと C_H の実測値との関係を解析することで、マイクロ波照射下における反応系の状態分布を検証し得る。ここで、杉山の理論は、マイクロ波照射下における反応系の状態分布の変化、すなわちバルクへの統計熱力学的な作用の結果としての「マイクロ波効果」に関する議論である。一方で、例えば、チタン-メタロイド化合物のガス放出反応について、マイクロ波の照射による反結合性電子密度の増大に関する理論が提唱されており[14]、これは活性化エネルギーの変化、すなわち量子化学的な作用の結果としての「マイクロ波効果」に関する議論である。よって、式(15)は普遍的に成立するわけではなく、反応機構によっては、例えば文献[14]のような理論に基づく C_H の定式化が適切である可能性がある。また、別の理論として、例えば、マイクロ波照射下における媒質界面の誘電分極に起因する媒質の弾性波の速度分布と Maxwell-Boltzmann 分布との重畳分布が提案されている[15]。この場合、実験パラメータ A にのみ補正が必要になる[15]。これについては、 C_S の実測値との比較から、分布の真偽を検証し得る。なお、実験的には、多種多様な化学反応において、反応機構に依存して C_H または C_S の一方のみの変化が支配的になる

可能性を否定する必要はないといえる。むしろ、 C_H および C_S の変化の程度と反応機構の関係性は、化学産業において、重要なマイクロ波エネルギーの利用指針となるはずである。

5. 結論

本論では、杉山の理論[3]を参考に、マイクロ波照射下における多種多様な化学反応に共通した普遍的な現象のみを公理とする「マイクロ波効果」の汎用的かつ実測可能な定義を新規に提案した。本論で定義したエンタルピー的効果係数およびエントロピー的効果係数は、遷移状態理論[8]の観点から、マイクロ波照射下における化学反応の活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーを補正する係数として解釈することができる。また、これらの実測においては、測温値がマイクロ波に影響されない光ファイバー温度計のような測温系を使用することで、測温値の確度に由来する誤差、いわゆる「熱的效果」は論じ得ない。

本論におけるエンタルピー的効果係数およびエントロピー的効果係数の定義は、帰納的には、種々の実験事実[4-7]から、汎用な適応能力を持つといえる一方で、あくまで現象論的な定義であるため、これら自体から「マイクロ波促進化学」の詳細な機構を直接議論する性質のものではない。この点については、これらが依存する独立変数パラメータの特定と解析が今後必要となるといえる。一方で、演繹的には、いくつかの先行研究における議論[3, 13, 15]について、本論における定義に基づく検証可能性を示した。

6. 謝辞

本研究は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラムJPMJSP2154の支援を受けたものです。

引用文献

- [1]. 塚原保徳, “マイクロ波化学の産業展開,” *生産と技術*, **66**(1), 20-25, 2014.
- [2]. Akshay R. Yadav, Shrinivas K. Mohite, “A Brief Review: Microwave Chemistry and its Applications,” *Research Journal of Pharmaceutical Dosage Forms and Technology*, **12**(3), 191-197, 2020.

- (DOI: 10.5958/0975-4377.2020.00033.6)
- [3]. 杉山順一, “非熱的效果の定量性に関する理論の提唱,” *第13回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム*, **1B02**, 茨城県つくば市, 10月, 2019.
- [4]. Jacob Hunt, Anthony Ferrari, Adrian Lita, Mark Crosswhite, Bridgett Ashley, Albert E. Stiegman, “Microwave-Specific Enhancement of the Carbon-Carbon Dioxide (Boudouard) Reaction,” *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**(51), 26871-26880, 2013.
(DOI: 10.1021/jp4076965)
- [5]. Luca Ricciardi, Willem Verboom, Jean-Paul Lange, Jurriaan Huskens, “Local Overheating Explains the Rate Enhancement of Xylose Dehydration under Microwave Heating,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**(16), 14273-14279, 2019.
(DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b03580)
- [6]. Shinji Yamada, Akinori Takasu, Kazuhiko Kawamura, “The Effect of Microwave Irradiation on the Kinetics and Activation Thermodynamics of Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **51**(17), 3732-3739, 2013.
(DOI: 10.1002/pola.26776)
- [7]. Somnath D. Shinde, Ganapati D. Yadav, “Microwave Irradiated Immobilized Lipase Catalyzed Synthesis of Alkyl Benzoate Esters by Transesterification: Mechanism and Kinetic Modeling,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**(21), 8706-8713, 2014.
(DOI: 10.1021/ie4040972)
- [8]. Samuel Glasstone, Keith J. Laidler, Henry Eyring, *The Theory of Rate Processes: The Kinetics of Chemical Reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena*, McGraw Hill, New York-London, 1941.
(ISBN: 978-0-07023360-7)
- [9]. 杉山順一, 米谷慎, “マイクロ波印加下の分子動力学シミュレーション,” *第9回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム*, **O38**, 東京都千代田区, 11月, 2015.

- [10]. 田崎晴明, *統計力学I*, 培風館, 東京都千代田区,
2008.
(ISBN: 978-4-563-02437-6)
- [11]. Donald A. McQuarrie, John D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, 1997.
(ISBN: 978-0-935702-99-6)
- [12]. David M. Pozar, *Microwave Engineering, 4th Edition*, John Wiley & Sons (Wiley), New York, 2011.
(ISBN: 978-0-470-63155-3)
- [13]. 杉山順一, 米谷慎, “交番電界下の温度とエネルギーに対する分子動力学的考察,” 第15回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, **1B10**, オンライン, 10月, 2021.
- [14]. Jun Fukushima, Keiichiro Kashimura, Motoyasu Sato, “Chemical bond cleavage induced by electron heating: Gas emission behavior of titanium-metalloid compounds (titanium nitride and oxide) in a microwave field,” *Materials Chemistry and Physics*, **131**(1-2), 178-183, 2011.
(DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.050)
- [15]. 佐藤元泰, 福島潤, 高山定次, “アイリングモデルによるマイクロ波効果の理解-I, II,” 第7回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム, **1B04-05**, 東京都目黒区, 9月, 2013.

Manuscript received: Aug. 29, 2022

Revised: Nov. 7, 2022

Accepted: Nov. 16, 2022