

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420820

研究課題名(和文) マイクロ波加熱によって発生するホットスポットの生成メカニズムとその制御

研究課題名(英文) Generation mechanism and control in hot-spot on heterogeneous catalyst under microwave heating

研究代表者

堀越 智 (HORIKOSHI, Satoshi)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：50424784

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：1990年代後半より、マイクロ波を用いた有機合成の研究が盛んに行われている。中でも、金属触媒を用いた化学合成は著しい促進効果が示唆されており、グリーンケミストリー的な位置づけからも重要な技術である。一方、マイクロ波による金属触媒能の促進理由(メカニズム)については様々な学術的議論が行われてきたが、その主原因として触媒近傍で局所的に発生する非平衡高温場(ホットスポット)の存在が予想されている。本研究では、マイクロ波によって触媒表面に発生すると考えられるホットスポットの存在を明確にし、そのメカニズムの解明と制御を世界で初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Acceleration of a large number of organic syntheses is no longer in doubt when these are carried out under microwave irradiation that provides the thermal energy as the driving force. Such elucidations must be pursued in more detail using different approaches, one of which might be the microwave-assisted organic synthesis of a product using a solid catalyst that might also be of interest and meaningful from the viewpoint of Green Chemistry. Hot spots that occur on a metallic catalyst surface subjected to microwave irradiation were recently examined by early research. By this research, the hot spot in the catalyst surface was checked and the explication of a mechanism and control were considered.

研究分野：マイクロ波化学、触媒

キーワード：マイクロ波化学 ホットスポット 固体触媒 有機合成

### 1. 研究開始当初の背景

1990年代後半より、マイクロ波を用いた有機合成の研究が盛んに行われている。マイクロ波を用いた有機合成は、既存加熱法(オイルバスなど)と同じ温度条件でも迅速に合成が進むことが世界中で報告されてきた。しかし、Kappeらはこの迅速合成がマイクロ波法における反応温度の測定法に問題があることを指摘し(*J. Org. Chem.*, 73 (2008) 63219)、これにより温度測定が装置メーカーを中心に見直された。現在では、この問題も改善され、有機合成におけるマイクロ波加熱と既存加熱法の厳密な比較追試実験が行われ、有機合成の一部のみ促進効果があることが再確認された。中でも、金属触媒を用いた化学合成は著しい促進効果が示唆されている。例えば、マイクロ波加熱は既存加熱に比べ、鈴木-宮浦カップリング反応では30倍、菌頭カップリングでは72倍、溝呂木 Heck 反応では27倍、Stille カップリングでは864倍などの著しい反応時間の短縮が報告されている。20世紀の化学では触媒による化学反応効率の向上が行われてきたが、マイクロ波加熱はこれを更に促進させることができる。また、このような迅速合成はグリーンケミストリー的な位置づけからも重要な技術であると考えられる。一方、マイクロ波による金属触媒能の促進理由(メカニズム)については様々な学術的議論が行われてきたが、その主要原因として触媒近傍で局所的に発生する非平衡高温場(ホットスポット)の存在が予想されている。

### 2. 研究の目的

申請者らは、触媒表面に発生すると考えられるホットスポットの存在を探索してきた。その探索研究の中で、申請者らが開発したマイクロ波照射装置を用いて、パラジウム触媒を担持した活性炭(Pd/AC)を用いた鈴木-宮浦カップリングによる4-メチルビフェニルの合成を行うと、触媒表面でホットスポットが発生し、それをハイスピードカメラで撮影することに世界で初めて成功した(*J. Phys. Chem. C.*, 115, (2011) 23030)。この時の映像から、マイクロ波照射開始後、直ちに微小な黄色い光が触媒表面で点滅することが録画された(図1)。



図1 Pd/AC 触媒表面でのハイスピードカメラによるホットスポットの写真

これは触媒表面で微視的に発生するホットスポット(微細な高温場)で、マイクロ波による触媒反応を著しく促進させる正体であることを突き止めた。また、より高感度にホットスポットの撮影を行うため、高出力のマイクロ波を長時間連続照射していると、ホットスポットの熱によって活性炭表面のPd粒子が凝集を起こし(溶液の温度は110℃)、それに伴い触媒活性が低下するため、合成効率が低下することが示された(図2)。したがって、単にホットスポット(微視的な高温場)を発生させるだけではなく、それを制御することが反応の最適化につながることを示唆した。

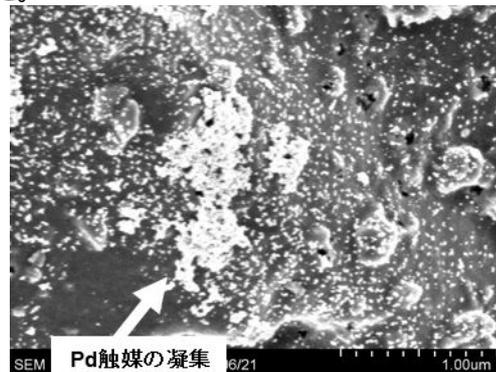


図2 ホットスポットによるPdの凝集

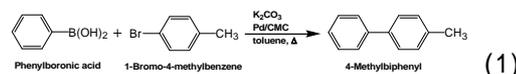
ホットスポットの発生因子として、マイクロ波の電場・活性炭粒子(形状・サイズ・粒子間距離)が重要であることを予想した。

そこで、本申請研究では、以下の点を実験することを目的とする。

- (1) 触媒の観点から理論と実験によるホットスポットの発生条件を解明する。
- (2) マイクロ波の電場や磁場に対するホットスポットの発生条件を解明する。
- (3) 各発生条件に基づいたメカニズムの解明と、モデル有機合成によるホットスポット制御による反応の特徴の実証実験を行う。また、ホットスポット発生におけるシミュレーション法を確立する。

### 3. 研究の方法

一連の実験を通し、活性炭パラジウム触媒(Pd/AC)を用いた鈴木-宮浦カップリングによる4-メチルビフェニルの合成をモデル化学反応とした。



マイクロ波による触媒のホットスポットの発生条件を、電磁界シミュレーターを用いた活性炭粒子間の電場強度を検討した。電磁界シミュレーターとして COMSOL Multiphysics を用い、模擬的に作成した活性炭粒子をトルエンなどの溶媒中に分散させ、2.45GHz マイクロ波を照射し、粒子間の位置に対する電場の強度を可視化した。活性炭や

溶液の 2.45GHz マイクロ波に対する誘電因子 (比誘電率や比誘電損失) をベクトル・ネットワークアナライザ (平成 25 年度購入済み) で実測し、そのデータを用いた電場強度のシミュレーションを行った。また、得られた結果を実証するため、ガラスプレートへ様々な間隔で活性炭粒子を固定化し、マイクロ波照射によるホットスポットの発生条件を検討した。

マイクロ波の成分である電場と磁場の強度が変えられる装置を用いて (図 2)、マイクロ波の電場や磁場に対するホットスポットの影響を検討した。さらに、ホットスポットの正体が、触媒表面で発生するマイクロプラズマであることを予想し、ホットスポットから発生する光を、分光学的に分析することで温度を予想した。

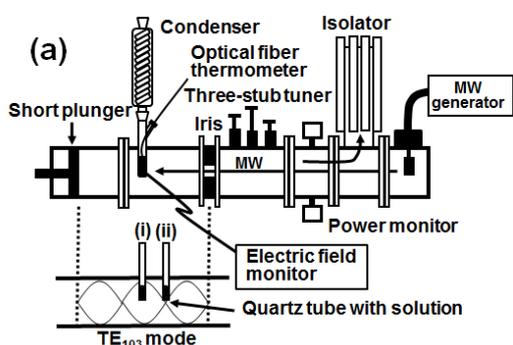


図 2 電場と磁場の強度を変化させることのできるシングルモードマイクロ波照射装置のイメージ

#### 4. 研究成果

ホットスポットの厳密な発生メカニズムを観察するため、活性炭 (0.05 g) をトルエン (5 mL) に入れマイクロ波電場の照射を行いながら、ハイスピードカメラによるホットスポットの連続観察を行った。マイクロ波の照射に伴い、すぐに活性炭表面からは細かな気泡が発生した (図 3a)。

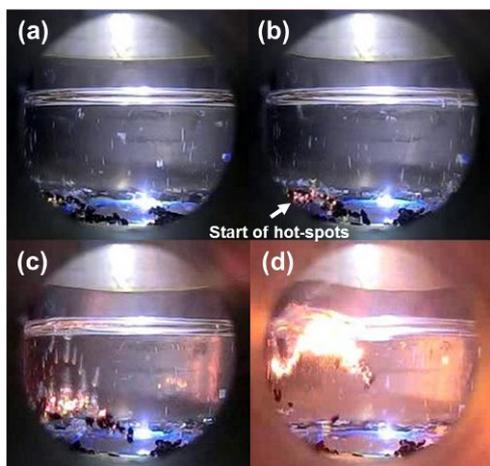


図 3 ハイスピードカメラによる Pd/AC 分散触媒におけるホットスポットの連続観測

この気泡はマイクロ波によって活性炭が

選択加熱されたためである。一方、活性炭粒子は近くの別の活性炭粒子に、磁石で引き付けられるように直線状に連結 (凝集) した。その後、画面左下の連結した活性炭からオレンジ色の光の点が観測された (図 3b)。その後、活性炭表面での発光は大きくなり、光の周りでは泡の数も増大した。更なるマイクロ波の照射により活性炭は浮上し、発光も激しくなった (図 3c)。この浮上現象は活性炭表面の一部がホットスポットで高温になり、活性炭近傍のトルエンが気化され、その浮力で活性炭が浮上したと考えられる。その後、ホットスポットの光は最大強度で発光した (図 3d)。その後、ホットスポットから発生する光は消光し、連結していた活性炭は液底に下降しながら分散した。トルエンの沸点は 110 であるが、より高沸点 (193 ) である無極性溶媒のシス体のデカリンでも同様な現象が確認された。このことから、ホットスポットの温度は 193 以上であることが予想される。

マイクロ波を照射した活性炭の挙動として、活性炭同士が引き合った後、ホットスポットが発生することが分かった。これは活性炭表面でマイクロ波の電場による分極が生じ、その分極による静電的な吸着が原因であると予想できる。そこで、この静電的な粒子の吸着とホットスポットの関係を検討した。様々なサイズの活性炭を 1 粒だけトルエンに入れマイクロ波の電場照射を行ったがホットスポットは発生しなかった。一方、活性炭を 2 粒入れ、実験を行うと活性炭同士が触れ合う瞬間にホットスポットが発生した。したがって、ホットスポットは活性炭 - 活性炭の間で発生することが予想された。活性炭粒子間の位置関係に対するマイクロ波 (2.45GHz) の電場強度分布を COMSOL Multiphysics (Version 4.3a) を用いてシミュレートした。トルエン中に配置した 0.65 mm の活性炭粒子の間の距離を 0 mm、0.001 mm、0.01 mm、0.1 mm の間隔で設定し電場の強度をシミュレートした。

活性炭同士の距離が 0 mm (接地) では電界が粒子の両端に分散し、活性炭表面の両端に最大  $813 \text{ V m}^{-1}$  の電場が集中した。一方、活性炭間を 0.001 mm 離すと、電場は活性炭の隙間に集中し最大で  $11838 \text{ V m}^{-1}$  になった。活性炭が完全に接地した状態に比べ 15.6 倍の電界の集中が算出された。活性炭間の距離を広げると最大電界強度は低下し、0.1 mm では  $1253 \text{ V m}^{-1}$  であった。活性炭粒子サイズを 0.95 mm に変化させ、同様なシミュレーションを行ったが、活性炭間が狭いほど電界の集中度合は最大になった。したがって、活性炭表面で発生するホットスポットは粒子間の距離が狭いほど発生しやすく、また活性炭同士が完全に接合してしまうとホットスポットは発生しなくなることが予想された。

粒子間の空間とホットスポットの発生の相関関係に対するシミュレーション結果を裏付けるため、活性炭粒子をガラスプレート

上に接着し、マイクロ波を照射すると0.01 mmの間隔でホットスポットの発生が観測された。したがって、理論計算とほぼ一致し、約0.01 mm がホットスポットを発生させる絶対間隔であることが分かった。

ホットスポットの発生が活性炭粒子同士の間で発生し、その絶対距離があることが分かったため、これを防止するために攪拌をすればよいことが予想できる。そこで、Pd/AC触媒を分散させた溶液の各攪拌条件におけるホットスポットの発生を検討した(図4)。0 rpm(無攪拌)条件では、容易にホットスポットが発生し、フラッシュ白光(図4-i)と広域オレンジ光(図4-ii)が観測された。一方、500 rpm の条件では、オレンジ色の光がまれに発光した。さらに、1500rpm 以上の攪拌条件では、ほとんど観測されなかった。0 rpm で観測された白とオレンジの光は、活性炭表面で発生した温度に黒体放射から予測でき、白色は >1400 程度、オレンジ色は 930 程度の温度が活性炭表面で発生していると推定できた。

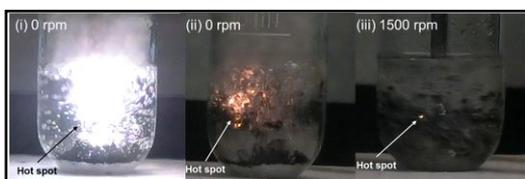


図4 ハイスピードカメラによる各攪拌条件(0 または 1500 rpm)によるホットスポット発生の観察

マイクロ波を照射すると活性炭が自己連結を始める。その原因を探るため電場や磁場の照射方向に対する活性炭の連結について検討した。電場や磁場の強度を変えることのできるマイクロ波導波管共振器の適切な位置に試料を設置し、電場や磁場を照射した。垂直の導波管の写真を図5a-i に示す。導波管内部では横方向に交番電場、縦方向に交番磁場が存在していることから、反応容器に入れたサンプルに対して電場は水平方向から、磁場は垂直方向から印可される。電場照射における活性炭の連結を図5a-ii に示す。ほとんどの活性炭は水平に連結していることが示された。また、それらは積み重なった状態で凝集した。一方、磁場照射下では円状に活性炭が連結した(図5a-iii)。リングは水平に存在したが、写真撮影のために図5a-iiiではリングを垂直に静置させた。磁場照射下では磁場の方向を取り囲むように活性炭リングが形成した。また、リングのサイズは反応容器の内径と一致した。そこで、三角柱状の反応容器における活性炭の連結を磁場照射下で行った。予想通り、反応容器の内壁に沿ってリングは形成した(図5a-iv)。

導波管を水平に配置し、反応容器を上部から吊り下げ、マイクロ波の交番電場と交番磁場を照射した。導波管を水平に配置したことで、電場と磁場の方向は逆になる(図5b-i)。

電場照射下では活性炭は電場の方向と同様に、垂直に連結した(図5b-ii)。図5b-iにはいくつかの垂直に連結した活性炭が沈んでいるものも確認される。一方、磁場照射下では垂直にリングが形成した。垂直の導波管による磁場照射で生成した活性炭のリングは強固であった。しかし、水平導波管の磁場照射で形成したリングの結合力は強固ではなかった。したがって、マイクロ波照射を止めるとリングはすぐに下にうずくまった。

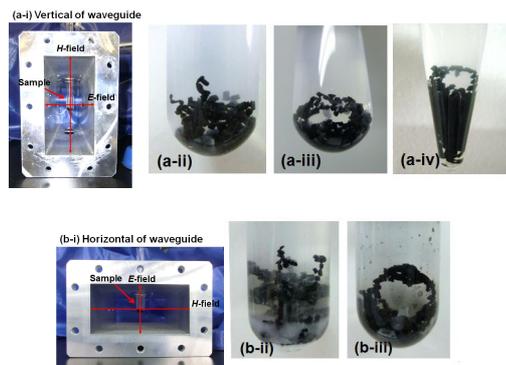


図5 (a-i)縦置き導波管の写真および(a-ii)電場照射、(a-iii)磁場照射、(a-iv)円錐状容器での磁場照射におけるトルエン中のPd/AC触媒の連結の写真; (b-i)横置き導波管の写真および(b-ii)電場照射、(b-iii)磁場照射におけるトルエン中のPd/AC触媒の連結の写真

反応容器および溶液中に分散しているPd/AC粒子に対する電場と磁場の印可の方向を図6にまとめた。

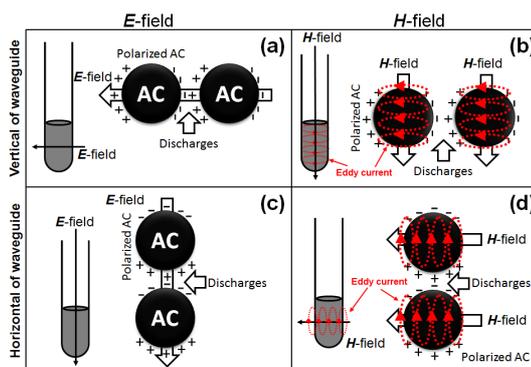


図6 電場または磁場照射に対するPd/AC粒子の電荷分布のイメージ

垂直の導波管に設置した導波管から吊るした容器に対して(図5a-iの状態)、電場は反応容器の側面から垂直に照射されるため、活性炭粒子の両サイドの表面で分極が生じる(図6a)。このため、活性炭粒子は静電的に横の活性炭同士で結合する(図5a-ii)。一方、磁場下では反応溶液や活性炭が磁性を持っていないため磁場による影響はない。しかし、反応容器に対して垂直な磁場からアンペールの右ねじの法則にしたがい、渦電流が円を描くように発生する(図6b)。この電場により活性炭粒子の左右に分極が生じ、活性炭同

土が結合する。活性炭は内壁に沿って粒子が円状に結合する(図 5a-iii and 5a-iv)。磁場による活性炭の凝集は二次的電場の影響であるため、より強いマイクロ波入力照射が必要である。

導波管を水平設置した実験では(図 5b-i の状態)、電場は反応容器に対して垂直に存在するため(図 6c)、活性炭の上下で分極が生じる。したがって、活性炭は垂直に連結する(図 5b-ii)。一方、磁場照射下では磁場から発生する渦電流によって円状形成する(図 6c)。したがって、活性炭粒子は垂直な円に結合することが予想されるが、これは図 5b-ii と一致する。

これらのイメージは、図 6 の実験値と非常に一致する。したがって、活性炭の結合はマイクロ波の電場によって分極が発生し、静電的粒子吸着で形成される。また、磁場から発生した渦電流によっても間接的に粒子の結合は形成される。一方、粒子同士が静電的吸着で接近する過程で、ある最適な距離においてホットスポットが発生する。磁場であっても、そこから渦電流が発生するため同様にホットスポットが発生する。

活性炭表面で生成するホットスポットはマイクロ波の電場によって主に形成した。ホットスポットが発生すると、ナノ粒子である触媒が凝集し、活性が低下してしまう。さらに Pa/AC 固体触媒を用いた 4-メチルピフェニルの合成では、ホットスポットが発生するとクロスカップリングに比べホモカップリングが著しく低下する。

一方、磁場から発生する渦電流によっても形成した。ホットスポットの形成には粒子間の限りなく近い距離が重要な因子でありそれらの制御をするには、攪拌が最適であると予想できるが、これ以外に触媒を固定した反応容器を用いることも有効である。化学プロセスで固体触媒を用いる場合には、これらの点を考慮して行う必要がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 33 件)

S. Horikoshi, M. Kamata, S. Sakamoto, T. Mitani, N. Serpone, Control of microwave-generated hot spots. Part VI. Generation of hot spots in dispersed catalyst particulates and factors that affect catalyzed organic syntheses in heterogeneous media, Ind. Eng. Chem. Res., 査読有、53、2014、14941-14947.  
DOI: 10.1021/ie502169z

S. Horikoshi, N. Serpone, Role of microwaves in heterogeneous catalytic systems, Catal. Sci. Technol., 4、査

読有、4、2014、1197-1210.

DOI: 10.1039/c3cy00753g

S. Horikoshi, A. Osawa, S. Sakamoto, N. Serpone, Control of Microwave-generated Hot Spots. Part V. Mechanisms of Hot-spot Generation and Aggregation of Catalyst in a Microwave-assisted Reaction in Toluene Catalyzed by Pd-loaded AC Particulates, Appl. Catal. A: General., 査読有、460-461、2013、52-60.  
DOI: 10.1016/j.apcata.2013.04.022

〔学会発表〕(計 31 件)

鎌田桃子、堀越 智、マイクロ波有機ハイドライド法における最適な触媒評価に関する研究、2015 年 11 月 18 日~11 月 20 日(20 日発表)、第 9 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム(上智大学開催)

〔図書〕(計 7 件)

S. Horikoshi, N. Serpone (Eds. and Author), Microwaves in catalysis Methodology and applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2015、401(1-28、61-110、259-280、369-390)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 水素生成システム

発明者: 堀越 智

権利者: 学校法人上智学院

種類: 特許

番号: 特願 2015-115994

出願年月日: 平成 27 年 6 月 8 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://pweb.cc.sophia.ac.jp/horikosi/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀越 智 (HORIKOSHI, Satoshi)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号: 50424784

(2) 研究分担者

なし