



Title	Microwave-driven Chemistry for Inorganic and Organic Syntheses
Author(s)	山本, 哲士
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45863">https://hdl.handle.net/11094/45863</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	山本 哲士
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18922 号
学位授与年月日	平成 16 年 5 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Microwave-driven Chemistry for Inorganic and Organic Syntheses (無機・有機合成におけるマイクロ波誘導化学)
論文審査委員	(主査) 助教授 和田 雄二  (副査) 教授 宮田 幹二    教授 高井 義造    教授 青野 正和 教授 金谷 茂則    教授 福住 俊一    教授 横山 正明 教授 伊東 一良

### 論文内容の要旨

マイクロ波が有機・無機・高分子合成に多数応用され、通常加熱に比べて短時間・高収率・高選択率が達成されている。マイクロ波照射下では、有機化学反応が高速に進行するだけでなく無溶媒の条件下でも高い効率で起こることが明らかになり、さらにエネルギー利用効率が高い。これらの特徴から「マイクロ波化学」は環境に優しい「グリーンケミストリー」の旗手として注目されている。本研究では、無機・有機化学反応系に対するマイクロ波技術の適用性を示すとともに、その特徴を明示し、さらにそこで遭遇する技術課題を解決するために必要な学問的基盤を確立することを目的としたものであり、以下 6 章から構成されている。

第 1 章では、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール及び 1, 6-ヘキサンジオール等のアルカンジオールを初めて常圧における金属酸化物ナノ結晶合成反応に適用し、513 K、10~30 分のマイクロ波照射加熱で、アナターゼ型酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) ナノ結晶を合成することに成功している。また、アルカンジオールのアルキル鎖長や加える水の量を変えることで、TiO<sub>2</sub> ナノ結晶サイズを制御できることが明らかにしている。これにより、マイクロ波を利用した新しい金属酸化物ナノ材料合成法を構築している。

第 2 章では、酸化亜鉛と活性炭を混合し、マイクロ波照射加熱により、短時間で緑色発光材料を得ることに成功している。ここでは、マイクロ波照射によって急激に加熱された活性炭により酸化亜鉛が還元され、生成した酸素欠陥が発光サイトとして機能することを明らかにしている。また、酸化亜鉛と活性炭の混合比を変えることで、緑色発光強度を制御できることを示している。これらの結果は、マイクロ波-カルボサーマル還元反応による新規な金属酸化物発光材料合成法を提示している。

第 3 章では、銀ナノ粒子の前駆体として脂肪酸銀塩、また、銀塩の還元剤に疎水性アルコール溶媒を用い、マイクロ波照射加熱 (413 K、5 分) で、粒径分布の狭い 10 nm 以下の銀ナノ粒子を得ることに成功している。この手法は、従来法に比較して、短時間かつ粒径分布の精密制御可能な金属ナノ粒子合成法であり、新規なナノ材料製造手法への展開までの可能性を示している。

第 4 章では、高濃度硝酸銀水溶液 (0.1 M) に添加剤 (酒石酸ナトリウムあるいは PVP) を加え、マイクロ波加熱により、球状及びプリズムの形状を有する銀粒子の広範囲なサイズ制御が可能であることを示している。マイクロ波化学による金属粒子のモルフォロジー制御の可能性を示している。

第5章では、マイクロ波加熱による無溶媒におけるクライゼン分子内転位反応を行い、5分(553 K)の反応時間で従来法と同程度の転化率を得ることを示している。マイクロ波誘導化学による有機合成反応では、無溶媒反応が有効であること具体例を示している。

マイクロ波加熱の度合いは液体の誘電損失に依存することから、マイクロ波照射による反応温度を精密に制御するためには、反応温度に対応する高温での液体の誘電損失を知る必要がある。第6章では、高温で耐性を持つ時間領域反射法(TDR法)測定用同軸プローブを設計・試作している。これを用いることにより、高温における1,5-ペンタンジールの誘電損失測定を行っている。TDR法による室温から504 Kまでの温度範囲における液体の誘電損失を測定する解析システム構築している。

本論文は、マイクロ波誘導化学が短時間・無溶媒で目的化合物を得るための新たな手法であることを示し、マイクロ波誘導化学が21世紀のグリーン化学工業プラントの担い手となるための指針を示している。

## 論文審査の結果の要旨

有機・無機・高分子合成において、マイクロ波加熱下では通常加熱に比べて短時間・高収率・高選択率で反応が進行することが報告されている。また、有機化学反応においてマイクロ波加熱下の特に無溶媒での反応例が多く報告され、かつ、エネルギー利用効率が高いことから、いわゆる「マイクロ波化学」は環境に優しい「グリーンケミストリー」の旗手として近年注目されている。以上の背景のもとで、本研究は、無機・有機化学反応系にマイクロ波技術を適用することにより、その特徴を明らかにし、マイクロ波誘導化学に不可欠な学問的基盤を論じたものである。得られた成果を要約すると以下の通りである。

(1)第1章では、アルカンジオールを初めて常圧における金属酸化物ナノ結晶合成反応に適用し、マイクロ波照射加熱で、アナターゼ型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )ナノ結晶を合成することに成功した。また、アルカンジオールのアルキル鎖長や加える水の量を変えることで、 $\text{TiO}_2$ ナノ結晶サイズを制御できることが明らかとなった。これにより、マイクロ波を利用した新しい金属酸化物合成法を構築した。

(2)第2章では、酸化亜鉛と活性炭を混合し、マイクロ波照射加熱により、短時間で緑色発光材料を得ることに成功した。これは、マイクロ波照射によって急激に加熱された活性炭により酸化亜鉛が還元され、生成した酸素欠陥が発光サイトとして機能することを明らかにした。また、酸化亜鉛と活性炭の混合比を変えることで、緑色発光強度を制御できることを示した。この手法は、マイクロ波-カルボサーマル還元反応による新規な金属酸化物発光材料合成法である。

(3)第3章では、銀ナノ粒子の前駆体として脂肪酸銀塩、また、銀塩の還元剤に疎水性アルコール溶媒を用い、マイクロ波照射加熱で、粒径分布の狭い10 nm以下の銀ナノ粒子を得ることに成功した。これは、従来法に比較して、短時間かつ粒径分布の精密制御な金属ナノ粒子合成法である。

(4)第4章では、高濃度硝酸銀水溶液に添加剤を加え、マイクロ波加熱により、球状及びプリズムの形状を有する銀粒子の広範囲なサイズ制御が可能であることを示した。マイクロ波化学による金属粒子のモルフォロジー制御の可能性を示した。

(5)第5章では、マイクロ波加熱による無溶媒におけるクライゼン分子内転位反応を行い、短時間で従来法と同程度の転化率を得ることを示した。マイクロ波誘導化学による有機合成反応では、無溶媒反応が有効であること具体例を示した。

(6)マイクロ波加熱の度合いは液体の誘電損失に依存することから、マイクロ波照射による反応温度を精密に制御するためには、反応温度に対応する高温での液体の誘電損失を知る必要がある。第6章では、高温で耐性を持つ時間領域反射法(TDR法)測定用同軸プローブを設計・試作した。これを用いることにより、高温における1,5-ペンタンジールの誘電損失測定に成功した。TDR法による高温における液体の誘電損失を測定する解析システム構築した。

21世紀では「グリーンケミストリー」の概念に基づく物質製造プロセスが望まれる。本論文でその概念を形成されたマイクロ波誘導化学は、短時間・無溶媒で目的化合物を得るための新たな手法を与える。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。