

## 学位論文審査報告

瀬戸口, 稔彦

秋山, 守人

弟子丸, 雄一

辻, 剛志

他

<https://doi.org/10.15017/17312>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 15 (2), pp.233-271, 1993-09-01. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

## 学位論文審査報告

氏名(本籍) 瀬戸口 稔彦(長崎県)  
学位記番号 総理工博甲第128号  
学位授与の日附 平成5年3月26日  
学位論文題目 固体電解質燃料電池の低温作動化  
および高出力密度化に関する研究  
論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 荒井 弘 通  
(副査)           〃           〃 山 添 昇  
                  〃           〃 森 永 健 次  
                  〃           〃 加 藤 昭 夫

### 論文内容の要旨

燃料電池は天然ガスなどの燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できるエネルギー変換装置である。原理的に火力発電方式に比べ高い発電効率が可能であり、排熱利用により一層のエネルギーの有効利用が期待できる。また、大気汚染物質の排出が少なく地球環境問題の面からも将来の発電システムとして期待されている。特に本研究で取り扱った固体電界質燃料電池は、高温作動型であることから総合的な効率がよく、将来性の点から近年多くの研究機関において盛んに研究されている。本論文では、この固体電解質燃料電池の電解質、カソード材料、アノード材料におけるそれぞれの問題点を明らかにし、固体電界質燃料電池の高出力密度化、低温作動化のための材料設計指針を確立することを目的として行った研究をまとめたものであり、全8章から構成されている。

第1章では燃料電池の動作原理、燃料電池の電解質材料の違いによる特徴について概説した。また本研究で取り扱った固体電解質燃料電池の開発状況、研究課題を明らかにした。最後に本研究の目的と概要を述べた。

第2章では、本論文は主に取り扱った電気化学的測定法によりどのような情報を知ることができるのか実際のデータと理論式とから説明した。燃料電池の基本的な評価法である電流-電圧特性からは、酸素イオン輸率が1の緻密な電解質を用いた場合、開回路電圧より電極間の酸素分圧差を知ることができる。また、逆に開回路電圧と理論起電力との比較により、電解質材

料の緻密さ、あるいは平均の酸素イオン輸率を知ることができる。さらに電流-電圧特性の曲線の傾きからは燃料電池の内部抵抗の大きさを、曲線の湾曲の程度から、全内部抵抗における電極/電解質界面の電極反応に起因する分極抵抗のおおまかな寄与を知ることができることを説明した。電極/電解質界面の評価法としてカレントインターラプション法および交流インピーダンス法について説明した。また、本章では実際に得られる典型的データから燃料電池の高出力化、低温作動化のためには、電解質の膜厚を薄くすることはもとより、電極/電解質界面の分極抵抗を低減する必要があることを明らかにした。

第3章では種々のセラミックス膜作製法を用いた電解質である  $(ZrO_2)_{0.85}(YO_{1.5})_{0.15}$  (以下YSZ) の薄膜化について検討し、得られた膜の微細構造が発電特性に及ぼす影響を明らかにした。スリップキャスト法、スラリーコーティング法を用いた場合には完全に緻密な薄膜の作成が可能であったが、スプレーピロリシス法、プラズマ溶射法を用いた場合、得られる電解質薄膜の緻密性は不十分であった。またイオンブレーティング法では多孔質基板上への緻密なYSZ薄膜の作製は困難であった。以上の作製法により得られた電解質を用いて構成した燃料電池においては、電解質の緻密性が不十分であると内部抵抗が増大して電解質の膜厚に関係なく出力は低下した。電解質が十分に緻密な場合には、膜厚が薄いほど出力は向上した。すなわち、電解質の薄膜化は緻密性を重視して行う必要があることがわかった。

第4章ではセリア系酸化物固溶体を用いた燃料電池による、高出力密度化、低温作動化について検討した。セリア系の酸化物の中で最も誘電率の高い  $(CeO_2)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}$  (以下SDC) を用いた燃料電池は高い出力を示すが、燃料極側における還元により開回路電圧が低下してしまう。YSZ薄膜をコーティングすることで開回路電圧はほぼ理論起電力に一致させることができ、同じ厚さのYSZのみを電解質として構成した燃料電池と比較すると、800℃において約3倍程度の出力密度から得られた。また800℃のYSZ-SDC2層電解質と1000℃のYSZ電解質を比較しても、2層電解質においてより高い出力密度が得られることを明らかにし、燃料電池の低温作動化、高出力化の可能性を示した。

第5章では現在まで酸素極材料として知られる、

Pt,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  の燃料電池の基本的な特性の評価を行い、材料の基本物性が発電特性に及ぼす影響について検討した。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  や  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  などのペロブスカイト型酸化物は Pt より電極反応に対する活性が高く、中でも  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  は最も優れた電極特性を示した。しかし、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  は YSZ を電解質とする場合には熱膨張係数の不一致、電解質との固相反応の点で不利であり、総合的には  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  が優れていることがわかった。一方、第 4 章で検討した単独では電解質として使用することのできないセリア系酸化物を、YSZ/カソード界面にはさみこんだ YSZ/SDC/カソードから構成された構造においては、界面の分極抵抗は小さくできることがわかった。また、電解質とカソード材料間の固相反応を抑制できるので、電極反応に対する活性、導電率において優れる  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  を使用できる可能性があることを指摘した。

第 6 章においては種々の燃料極材料の分極特性を評価し、電極反応機構の解析を行った。燃料極/YSZ 界面の過電圧は電極材料により大きく影響され、Ni において最小の過電圧が得られた。各金属電極の分極導電率を酸化物生成熱と関係付けて考察することにより、燃料極反応において金属電極のレドックス反応が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

内部改質型燃料電池を念頭においた場合、燃料極は種々の燃料ガスに種々の酸素分圧下でさらされるため、そのような条件下における電極特性を調べる必要がある。 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO-CO}_2$  の混合ガス下において、Ni-YSZ/YSZ 電解質界面における過電圧は酸素分圧が低いほど増加し、同じ酸素分圧で比較すると両燃料ガス下における分極導電率はほぼ一致した。このことは Ni-YSZ 燃料極における電極反応は電解質中の酸素の活性化過程に支配されていることを示唆している。

Ni-YSZ サーマット電極を用いて  $\text{CH}_4$  の水蒸気改質反応を行ったところ、 $\text{CH}_4$  転化率、出口ガス組成は平衡値とはほぼ一致し、水素気質反応に対して高活性を有していることがわかった。実際に燃料電池を構成し、燃料ガスとして  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$  混合ガスを供給したところ、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO-CO}_2$  混合ガスの場合と電流-電圧特性、分極導電率などはほぼ一致しており、 $\text{CH}_4$  の水蒸気改質反応の反応速度は電極反応速度より十分に高く、分極導電率への影響は小さいことを明らかにした。

第 7 章では、燃料極/電解質界面における過電圧を

減少させることを目的として、Ni 中に種々の酸化物を混合したサーマット電極の燃料極特性について検討した。本研究において得られた分極導電率の序列は、 $\text{Ni-YSZ} < \text{Ni-CeO}_x < \text{Ni-SDC} < \text{Ni-PrO}_x$  の順になり YSZ の代わりにセリア系の酸化物や  $\text{PrO}_x$  を用いることにより分極抵抗を著しく低減できることを明らかにした。酸化物材料の役割は電解質から Ni 表面へ酸素を高速で供給することと、燃料極雰囲気中で n 型半導性を示す SDC,  $\text{CeO}_x$  の場合は、電子導電性によるそれ自身の電極としての寄与も重要であることがわかった。電解質に SDC を用いた場合に YSZ 電解質に比べて大幅に燃料極の過電圧が減少したことも、SDC の酸化還元による酸素の活性化、電子導電性による活性サイトの増加に伴って、燃料極反応が促進されることに起因していることを示した。

第 8 章では本研究の成果を総括した。

## 論文調査の要旨

燃料電池は天然ガスなどの燃料を持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる装置である。原理的に高効率でクリーンな発電が可能であることから次世代の発電システムとして期待されている。実用化に向けて要求される高出力密度化、低温作動化を妨げる要因として電解質、電極、インターコネクターにおけるオーミック抵抗と電極/電解質界面における分極抵抗が知られており、これらを解決するためには電池の構造や構成材料などに関する基礎的な問題の解明が求められている。本論文は、固体電解質燃料電池の低温作動化と高出力密度化のために要求される電解質、電極材料を探索し、これらの材料の物性が発電特性に及ぼす影響や電極/電解質界面における電極反応機構の解析などを詳細に検討するとともに、電解質および電極財利用の材料設計指針を確立したもので、得られている主な成果は次の通りである。

(1) 種々のセラミック膜作製法を用いて、電解質である  $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{YO}_{1.5})_{0.15}$  (以下 YSZ) の薄膜化について検討し、得られた膜の微細構造が発電特性に及ぼす影響を明らかにしている。すなわち、電解質が十分に緻密な場合には膜厚が薄いほど出力は向上するが、電解質の緻密性が不十分であると内部抵抗が増大して出力は低下することを見出し、電解質の薄膜化は緻密性を重視して行う必要があると指摘している。

(2) セリア系の酸化物の中で最も導電率の高い

(CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub> (以下 SDC) の燃料電池の電解質材料としての適用について検討し、800℃において燃料極側における SDC の還元を YSZ 薄膜のコーティングにより抑制した燃料電池は、一般に用いられている YSZ のみの燃料電池の 1000℃ の場合よりも高い出力密度を与えることを見出している。これは固体電解質燃料電池の低温作動化と高出力密度化の可能性を示したもので高く評価される。さらに、この SDC を YSZ/酸素極界面に挟みこむことによって YSZ/SDC/酸素極界面の分極抵抗が低下することと電解質と酸素極材料間の固相反応が抑制できることを見出している。

(3) 燃料極反応において金属電極のレドックス反応が重要な役割を果たすことと、種々の燃料極材料の中で Ni がレドックス反応に最適な金属-酸素間の結合力を持ち、優れた電極特性を示すことを明らかにしている。Ni-YSZ 燃料極/YSZ 電解質界面の電極反応の進行のしやすさのパラメータである分極導電率は、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、CO-CO<sub>2</sub> の混合ガス下において酸素分圧が低いほど減少し、同じ酸素分圧で比較すると両燃料ガス下における分極導電率はほぼ一致することを見出し、Ni-YSZ 燃料極における電極反応は電極/電解質界面の酸素の活性化過程に支配されていると結論している。

(4) Ni-YSZ サーメット電極材料は CH<sub>4</sub> の水蒸気改質反応に対して高活性を有していることを実証している。実際に燃料電池を構成して CH<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>O の混合ガスを供給すると、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O や CO-CO<sub>2</sub> の混合ガスを供給した場合とほぼ同じ電流-電圧特性や分極導電率が得られることを確かめ、これから CH<sub>4</sub> の水蒸気改質反応速度は電極反応速度より十分に大きいことを明らかにしている。

(5) Ni 中に種々の酸化物を混合したサーメット電極の燃料極特性について検討し、分極導電率は Ni-YSZ < Ni-CeO<sub>x</sub> < Ni-SDC < Ni-PrO<sub>x</sub> の順に大きくなり、CeO<sub>x</sub>, SDC, PrO<sub>x</sub> を用いることにより分極抵抗を著しく低減できることを明らかにしている。これらの酸化物は燃料極/電解質界面の酸素を活性化することと、還元雰囲気での n 型半導性を示す SDC, CeO<sub>x</sub> の場合は、それ自身の電極としての活性と導電性も重要であることを指摘している。

以上要するに本論文は、固体電解質燃料電池の低温作動化および高出力密度化を図る上での電解質、電極材料それぞれの問題点を明らかにし、材料の物性と発電特性への影響、電極反応機構の解析などにより、問

題点を克服する方法を探り、固体電解質燃料電池の材料設計指針を確立したもので、無機材料化学、電気化学、触媒化学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 秋山守人(佐賀県)

学位記番号 総理工博甲第129号

学位授与の日付 平成5年3月26日

学位論文題目 窒素酸化物検知用半導体センサの開発に関する基礎的研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山添 昇

(副査) 〃 〃 荒井 弘通

〃 〃 〃 森 永 健次

〃 〃 〃 加藤 昭夫

## 論文内容の要旨

燃焼排ガス中や大気中の NO<sub>x</sub> (NO および NO<sub>2</sub>) は、従来から化学発光や赤外線吸収などを用いた分析機器により測定されているが、これらの分析機器は一般に高価であることに加えて、測定に時間がかかるなどの難点がある。最近環境問題が深刻化するなかで、小型、安価で、しかも排ガス処理システムなどのフィードバック制御に使用できる NO<sub>x</sub> センサが強く要望されている。種々のガスセンサの中で、金属酸化物を用いる半導体ガスセンサは、構造が簡単で、安価であるだけでなく、化学的安定性や熱的安定性にも優れており、排ガス中などの苛酷な条件下で使用できるセンサとして最適であると考えられる。本論文は、このような観点から排ガス中の NO<sub>x</sub> の測定に用いられる高性能半導体センサの開発を目標として行ったものであり、全 7 章から構成されている。

第 1 章では、半導体ガスセンサについての既往の研究を概説するとともに、本研究の目的および概要を述べた。

第 2 章では、半導体 NO<sub>x</sub> センサに関する基礎的知見を得ることを目的として、従来最もよく使用されてきたセンサ材料である SnO<sub>2</sub> を用いて、NO および NO<sub>2</sub> の吸脱着挙動、吸着種、および SnO<sub>2</sub> の導電率に与える影響を調べた。SnO<sub>2</sub> 表面から 100℃ 以上で脱離する NO 吸着種には 3 種類 (脱離極大温度: 200(α),

280( $\beta$ ), 380( $\gamma$ )が見出され、それらの吸着量や割合は吸着条件および SnO<sub>2</sub> 表面の酸化状態によって大きく変化した。特に、酸化表面では $\beta$ 種の吸着量が多く、排気表面では $\alpha$ 種が主な吸着種となり、 $\gamma$ 種は生成しないことがわかった。一方、NO<sub>2</sub>の吸着でもこれらの吸着種が生成するが、生成状況は異なっており、酸化表面では $\gamma$ 種が、排気表面では $\alpha$ 種がそれぞれ主な吸着種になることがわかった。導電率測定の結果、 $\alpha$ および $\gamma$ 種は SnO<sub>2</sub> の電子を奪って抵抗を増加させる負電荷吸着種であり、 $\beta$ 種は電子を供与する正電荷吸着種であることが示された。これらの結果から、 $\alpha$ 種および $\beta$ 種は負および正電荷を持つニトロシル型吸着種、 $\gamma$ 種は負電荷を持つニトリト型吸着種であると推定した。また、上記以外に低温領域の NO 吸着では、40℃付近で脱離する正電荷吸着種も生成することを見出した。

第3章では、SnO<sub>2</sub>を材料とする NO<sub>x</sub> センサの可能性を検討するため、SnO<sub>2</sub> 素子を作製し、空気希釈の NO および NO<sub>2</sub> に対する検知特性を調べた。その結果、この素子は NO および NO<sub>2</sub> に応答はするものの、上記3種類の吸着種が複雑に関与するため、応答曲線が単純とならず、作動温度によっても大きく変化することや、ガス中でのセンサ素子の電気抵抗と空気中でのその比として定義した感度がどの温度でもさして高くないことがわかった。そこで、SnO<sub>2</sub> 素子へ種々の貴金属や金属酸化物を添加し、NO<sub>x</sub> 検知特性の改善を試みた結果、NO 検知には K<sub>2</sub>O の添加が、また NO<sub>2</sub> 検知には PbO、Rb<sub>2</sub>O、ZnO の添加が有効であることを見出した。しかし、いずれの場合にも十分な感度が得られず、SnO<sub>2</sub> を用いては感度が高い NO<sub>x</sub> センサを開発することは困難であると結論した。

第4章では、前章の結論に鑑み、優れた NO<sub>x</sub> 感度を示すセンサ材料の系統的な探索を行った。24種の金属酸化物についてセンサ素子を作製し、NO および NO<sub>2</sub> に対する検知特性を評価した結果、従来全く報告例のない WO<sub>3</sub> が、NO、NO<sub>2</sub> いずれに対しても他の酸化物より際立って高い感度を示し、応答も速やかであることを見出した。WO<sub>3</sub> と比較すれば、今までの研究報告で感度が高いとされてきた SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> はいずれもはるかに低い感度しか示さないことがわかった。また、全体を通じた傾向として、NO および NO<sub>2</sub> に比較的高い感度を示す酸化物は、p 型酸化物に比べて上記の酸化物を含む n 型酸化物に多くみられるこ

とや、殆どの酸化物において NO 感度よりも NO<sub>2</sub> 感度が高いことが見出された。

第5章では、最も高い NO<sub>x</sub> 感度を示した WO<sub>3</sub> 素子について、WO<sub>3</sub>調製法の影響や NO<sub>x</sub> 検知特性をより詳細に調べた。調製法については、4種類の方法を検討した結果、パラタングステン酸アンモニウムを 600℃で9時間熱分解して得た WO<sub>3</sub> が、良好な検知特性を示すことがわかった。これを用いた素子は、200~500℃の領域において、NO ならびに NO<sub>2</sub> 雰囲気にして素子抵抗が大きく増加し、空気中では回復するという可逆的な応答が認められた。NO<sub>x</sub> 感度は温度上昇に従って減少し、応答速度は温度ほど増加することから、センサ作動温度としては300℃付近が最適であることがわかった。300℃における感度は、80ppm の NO<sub>2</sub> および 200ppm の NO に対してそれぞれ28および250と高く、またこれら以下の濃度域では、センサ素子の電気抵抗が NO あるいは NO<sub>2</sub> 濃度に対してほぼ比例しており、精度の高い NO<sub>x</sub> 検知が可能であることが明らかになった。また、WO<sub>3</sub> 素子の NO 検知特性への共存ガスの影響を調べ、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> は NO<sub>x</sub> 検知を妨害しないこと、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> についても500℃のような高温域を除けば、妨害を与えないことを確認した。さらに、火力発電所のガスタービンからの排ガス中での実地試験を行い、この WO<sub>3</sub> 素子が排ガス中の NO 濃度変化に対して赤外線吸収型分析計と良く対応した検知挙動を示すことを確かめ、これにより WO<sub>3</sub> 素子が NO<sub>x</sub> センサとして実用性が高いことを実証した。

第6章では、WO<sub>3</sub> 素子の NO<sub>x</sub> 検知機構および NO 感度の改善法について検討した。NO は酸化されて NO<sub>2</sub> を生成する性質があることから、まず NO<sub>x</sub> 検知特性に対する共存酸素濃度の影響を300℃で調べた。その結果、NO<sub>2</sub> 検知特性は酸素濃度に全く影響されないのに対して、NO 検知特性は酸素濃度に影響されることがわかった。すなわち、一定温度の NO を含む雰囲気流通下での素子抵抗は、共存酸素濃度 0%では、N<sub>2</sub> 中での抵抗と殆ど変わらないが、酸素濃度を増加させると酸素濃度 1%までは急増し、それ以上では緩やかに増大した。これは、この条件下では NO が WO<sub>3</sub> 表面に吸着されず、NO<sub>2</sub> に酸化されて吸着されることを示唆している。TPD 実験の結果、WO<sub>3</sub> 上で NO<sub>2</sub> の吸着種には  $\alpha$  (脱離極大温度、80℃)、 $\beta$  (200℃) および  $\gamma$  (300℃) が見出され、作動温度

300℃では $\beta$ および $\gamma$ が関与するものと推定した。一方、TPD実験によりHe中でのNO吸着では $\alpha$ および $\beta$ 種が生成するが生成量は小さい。これに対して酸素共存下でNO吸着させると、NO<sub>2</sub>吸着に匹敵する程度の $\beta$ および $\gamma$ 種が生成することを見出し、上記の推論と良く対応することがわかった。これらの知見をもとに、NOからNO<sub>2</sub>への酸化を促進するという視点からNO感度の改善を試みた。その結果、WO<sub>3</sub>素子への微量(0.004wt%)のRu, Pt, Auの添加が有効で、これにより200ppm NOに対する感度(300℃)を200以上に向上させることができることや、センサ素子に用いる金属電極の選択もNO感度に影響することなどの重要な設計指針が得られた。さらに、これに関連してNO酸化活性やNO<sub>x</sub>吸脱着挙動を検討した結果、このような増感がNOの酸化活性の促進、およびNO<sub>2</sub>吸着量の増大という二つの効果により発現しており、RuやPt添加では両方が、Au添加では後者の寄与が大きいことが明らかになった。

第7章では、本研究で得られた成果を総括した。

## 論文調査の要旨

最近環境問題が深刻化するなかで、それを解決するための新技術が模索されている。特に、燃焼排ガスの浄化は緊急を要する課題となっており、それと関連して排ガス中の大気汚染物質、なかでも窒素酸化物(NOおよびNO<sub>2</sub>、以下NO<sub>x</sub>と略称)を検知し、浄化処理システムのフィードバック制御を可能にするガスセンサの開発が強く求められている。本論文は、このような現状に鑑み、排ガス中のNO<sub>x</sub>を高感度で検知するガスセンサの開発を企図したもので、材料の安定性などの観点からこの目的に最適であると考えられる金属酸化物半導体を用いたセンサについて、NO<sub>x</sub>の吸着現象や感ガス材料などに関する基礎的な検討を加え、高いNO<sub>x</sub>感度と実用性を備えた半導体NO<sub>x</sub>センサを提案するに至っている。

本論文で得られた主な成果は次の通りである。

(1) 従来センサ材料として最も多く使用されているSnO<sub>2</sub>を用いて、NOおよびNO<sub>2</sub>の吸脱着挙動を昇温脱離法により調べ、100℃以上で脱離する吸着種としては $\alpha$ (脱離極大温度200℃)、 $\beta$ (280℃)および $\gamma$ (380℃)の3種類が存在し、それらの生成がSnO<sub>2</sub>表面の酸化状態で著しく影響されることを明らかにするとともに、導電率測定の結果を併せて、 $\alpha$ および $\beta$

は負および正電荷を帯びたニトロシル型吸着種、 $\gamma$ は負電荷を帯びたニトリト型吸着種であると推定している。また、低温側吸着種として40℃付近で脱離するNOからの正電荷吸着種を見出している。

(2) SnO<sub>2</sub>をそのまま用いたセンサ素子では、上記の正および負電荷吸着種が複雑に関与してくるため、NO<sub>x</sub>ガスへの応答曲線が単純とならず満足な検知特性は得られないが、それに適当な添加剤(5wt%)を加えた素子では、応答曲線が単純化されるとともに感度も向上し、例えばK<sub>2</sub>O添加によりNOから正電荷吸着種のみが、またPbO添加によりNO<sub>2</sub>からの負電荷吸着種のみが、それぞれ関与する比較的感度の高いセンサが得られることを見出している。これにより、優れたNO<sub>x</sub>検知特性を得るには吸着種の単一化が必要であることを指摘している。

(3) さらに優れたセンサ材料を求めて、24種類の金属酸化物のNOおよびNO<sub>2</sub>の検知特性を評価し、従来全く知られていなかったWO<sub>3</sub>が際立って高いNO<sub>x</sub>感度を示し、応答も速やかであるという重要な知見を見出している。また、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>などのn型酸化物はある程度のNO<sub>2</sub>感度を示すものの、WO<sub>3</sub>に比べてはるかに劣っていることや、p型酸化物には見るべきNO<sub>x</sub>感度を示すものがないことを明らかにしている。

(4) パラタングステン酸アンモニウムを600℃で9時間熱分解する方法が、WO<sub>3</sub>粉末の調製法として適していることを示すと同時に、これを用いたセンサ素子のNOおよびNO<sub>2</sub>検知特性を200~500℃の温度領域において詳細に明らかにしている。すなわち、温度上昇にともなうNO<sub>x</sub>感度の減少と、応答速度の増大の兼ね合いから、300℃付近での作動が最適であること、300℃では200ppm NOおよび80ppm NO<sub>2</sub>(いずれも空気希釈)に接することによって、素子の電気抵抗が空気中の値のそれぞれ28倍および250倍になるという高感度のNO<sub>x</sub>検知が可能であること、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>が共存してもNO<sub>x</sub>検知特性が妨害されないことなどを明らかにしている。また、火力発電所ガスタービン排ガス中での実地試験により、赤外線吸収型NO<sub>x</sub>計とよく対応した検知挙動が得られることを確認している。

(5) WO<sub>3</sub>素子のNO<sub>2</sub>検知特性が共存酸素に全く影響されないのに対して、NO検知特性は共存酸素1%以下では大きく劣化することから、NOはNO<sub>2</sub>

に酸化された後検知されることを推定するとともに、昇温脱離実験によりそれを確かめている。また、これを手がかりに NO 感度の改善法を検討し、微量 (0.004wt%) の Ru や Au を素子へ添加することによって、NO 感度を約 1 桁上昇させることができることを示すとともに、この改善が NO 酸化活性の促進および NO<sub>2</sub> 吸着量の増大という二つの効果によることを実験的に明らかにしている。

以上要するに、本研究は金属酸化物上への NO と NO<sub>2</sub> の吸着挙動とそれに伴う導電率変化を基礎的に追究することによって、WO<sub>3</sub> という優れた感ガス材料を発見し、これを用いて排ガス中の NO<sub>x</sub> 検知に適用できる高感度の半導体 NO<sub>x</sub> センサが構築できることを明らかにしたものであり、表面化学、無機材料化学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) に値するものと認められる。

氏名 (本籍) 弟子丸 雄一 (鹿児島)  
 学位記番号 総理工博甲第130号  
 学位授与の日附 平成5年3月26日  
 学位論文題目 ビスマス系酸化物超伝導体における酸素不定比性とその役割

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山 添 昇  
 (副査)       〃       〃 荒 井 弘 通  
               〃       〃 沖     憲 典  
               〃       〃 青 峰 隆 文

### 論文内容の要旨

液体窒素温度である 77K 以上の臨界温度 (T<sub>c</sub>) を持ち希土類元素を含まず、資源的な利点を持つ Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物は特に注目されているが、本酸化物は、ペロブスカイト型構造を有するため、酸素欠陥を生成しやすく、しかも不定比性をとりやすいため不定比性と超伝導特性を詳しく調べることは超伝導機構を調べる上でも重要である。さらに、2223相は単相で得ることが非常に難しく、高純度で合成できる条件についても確立されていない。本論文は、このような観点から、まず Bi 系高温超伝導酸化物 (2223相, 2212相) の高純度合成条件を確立した上で、これらの酸素収脱着挙動、結晶構造、及びキャリア密度と超伝導特性の相関について明確にすることを目的として行った

研究をまとめたものであり、全 6 章から構成されている。

第 1 章は Bi 系酸化物超伝導体の特徴や既往の研究を概説し、本研究の意義、目的を述べた。

第 2 章では、2223相の最適合成条件や生成機構について検討した。蒸発乾固温度については、350℃とした場合に2223相の生成割合が特に高くなることがわかった。また、蒸発乾固の際に混合を繰り返した場合、仮焼試料はほぼ2212相のみが生成し、これを焼成することによりさらに2223相の割合が高い試料が得られた。仮焼温度は、700℃以下では非超伝導相と不明相が生成したが、800℃以上では主に2212相が生成した。これらを845℃で焼成した場合には、820℃での仮焼試料においてのみほぼ純粋な2223相が得られた。これらの結果から、非晶質な不純物相 (非超伝導相) の生成がない仮焼温度領域において、より純度の高い2212相を仮焼段階で生成させておけば、焼成後の試料中の2223相の生成役割を増加させ得るを見出した。さらに、本焼成後に再プレス、再焼成を行うことにより、密度および配向性を向上させることができた。

第 3 章では、第 2 章で得られた高純度2223相試料について、酸素収脱着挙動を昇温脱離 (TPD) 法や昇温酸化 (TPO) 法により調べることににより、酸素不定比性や結晶構造が超伝導特性に及ぼす影響について詳しく検討した。まず、2223相では TPD 法により、約 300~600℃の間で緩やかな酸素の脱離が起り、それ以上の温度では急激な多量の脱離が起こることがわかった。600℃までの酸素の脱離量は約  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/g と微量であった。種々の処理を行った試料について、直流磁化測定を行った結果、酸素が脱離すると、T<sub>c</sub> は 111K から 96K へと低下し、さらに酸素の収着処理によって元の値に可逆的に戻ることがわかった。X 線回折パターンよりもとめた a 軸長については、酸素含量を変化させても変化しなかったが、c 軸長は酸素含量の減少にともない伸び、酸素の収着によりまた縮むという可逆的な変化を示した。また、2223相について、種々の温度で He 処理を行った試料の T<sub>c</sub> と処理温度との関係を調べた場合、T<sub>c</sub> の変化は主に600℃以内で起こっており、この温度以下で脱離する酸素が T<sub>c</sub> に強く依存していると考えられる。600℃までの酸素の変化量は2223相試料 1mol 当り約0.05であった。このように、バルク中における微量の酸素の収脱着挙動により、T<sub>c</sub> および c 軸長は大きく変化し、収脱着

挙動とよく対応して可逆的であることを明らかにした。

第4章では、同様に2212相試料の酸素含量変化、結晶構造、ゼーベック係数、および超伝導特性の相関について検討を加えた。まず、TPDにより、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $x=0, 0.8$ ) および  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $x=0, 0.8$ ) の4つの試料は、いずれも600℃以下において  $2\sim 3 \times 10^{-5}\text{mol/g}$  程度の微量の酸素が可逆的に脱着した。この酸素含量の変化は試料1モル当たり0.05程度であった。また、Pb添加によりBi-O層の過剰酸素が減少し、酸素が脱離しにくくなっていることがわかった。この時、Pb添加試料では無添加の場合よりもホール濃度が酸素量に換算して、約  $1.0 \times 10^{-5}\text{mol/g}$  分だけ高くなっている。さらに、Sr/Ca組成比 ( $x$ ) を変えたときには、酸素脱着挙動にともなう  $T_c$  の変化方向が大きく異なっていた。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$  については、 $x \geq 0.5$  では酸素含量の減少により  $T_c$  は上昇したが、 $x < 0.5$  では酸素含量の減少により  $T_c$  は逆に低下した。さらに、これら2212相試料系では、 $T_c$  を最も高くする最適酸素含量、すなわち最適ホール濃度の状態があることを見いだした。特に、 $x=0.8$  の試料では  $y=8.15$  の時が最適酸素含量であった。Heあるいは $\text{O}_2$ 中、種々の温度でゼーベック係数を測定した結果、これらの挙動はTPDによる酸素の脱着挙動とよく対応しており、酸素含量変化にともなうキャリア濃度の変化があることがわかった。Sr/Ca組成比を変えた場合でも大きなキャリア濃度の変化が見られた。さらに、 $T_c$  が極大となるようなキャリア濃度の状態が存在することを見いだした。

第5章では2223相 (Pb添加) および2212相 (Pb添加, 無添加) 試料について、酸素含量、変調構造、および超伝導特性との相関について調べた。Pbを添加した2223相, 2212相試料では、いずれも酸素含量の減少にともない変調周期が伸び、その変化はいずれも可逆的で、酸素を吸収させると元の値に戻ることがわかった。一方、Sr/Ca組成比を変化させた2212相試料の変調周期は、Pb添加系とは逆に酸素含量の減少にともない小さくなった。また、Ca組成 ( $x$ ) を増加させた場合でも変調周期が小さくなった。一方、 $c$ 軸長と変調構造周期との相関は少なく、変調構造周期はBi-O層内の過剰酸素の影響を直接受けて変化するものと考えられる。また、変調周期変化の  $T_c$  への直接的な影響は、ほとんどないことがわかった。

第6章では本研究の成果を総括した。

## 論文調査の要旨

Bi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超伝導体は、臨界温度 ( $T_c$ ) が高く、資源的な面などに問題がない元素で構成されていることから、次世代超伝導体として期待されているが、まだ歴史が浅く、基礎的にも工学的にも多くの研究課題を抱えている。その一つが、本系のような欠陥ペロブスカイト型構造を持つ酸化物にしばしば見られる酸素不定比性で、これは超伝導特性そのものにも深く関わっている。本研究は、この問題に焦点をあてたもので、ピスマス系酸化物が比較的温和な条件下で可逆的に少量の酸素を脱着する現象を見出し、これを手がかりに、2223相 ( $T_c=110\text{K}$ ) および2212相 (80K) の2つの超伝導相について、酸素不定比性およびそれが物性や構造におよぼす影響を詳細に追究している。本論文で得られた主な成果はつぎの通りである。

(1) X線的に純粋な  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_y$  組成の2223相が、構成金属硝酸塩の混合水溶液の蒸発乾固 (350℃) → 仮焼 (820℃, 12時間) → 加圧成型体の焼成 (845℃, 60時間) という3段階熱処理によって得られることを明らかにし、新しい高純度合成法を提案している。また、仮焼段階での2212相手の生成率が高いほど焼成段階での2223相の生成率が増すことを明らかにし、2223相が2212相を経て生成することを確認している。

(2) 上記の組成の2223相をヘリウム気流中で昇温すれば構造破壊を伴わない酸素の脱離が300~600℃の間で起こり、このあと酸素を加えて昇温すれば酸素の再吸着が100~350℃の間で起こることを見出すとともに、これに関与する酸素量が約0.05mol-酸素原子/mol-試料という少量であることを明らかにしている。また、これとよく類似した酸素の可逆的な脱着が2212相でも起こることを、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.8, 1.0$ ) および  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $x=0, 0.8$ ) の7つの組成の試料について明らかにしている。

(3) このように少量の酸素の脱離によって、 $T_c$  が大きく変動することを直流磁化測定により明らかにしている。すなわち、酸素脱離とともに、2223相では  $T_c$  が111Kから96Kへ下降すること、一方、2212相では上記7つの試料によって挙動が異なり、 $T_c$  が上昇するもの ( $x < 0.5$ ) と上昇のち極大を経て下降す

るもの ( $x \geq 0.5$ ) があることを見出し, Tc から見て最適な酸素含量が存在するという重要な知見を得ている。また,  $x=0$  の 2212 相の Tc が酸素脱離によって 96K という高い値に到達するという注目すべき事実を見出している。

(4) Pb を含まない 2212 相試料について, Bi および Cu の平均価数を化学滴定により調べ, 異常原子価は Bi, Cu いずれにも見られるがその程度は Bi において 3 倍も大きいことを見出し, 可逆的に脱吸着する酸素が主に Bi の異常原子価の生成と関係した過剰酸素に由来することを明らかにしている。また, 100°C でゼーベック係数 (Q) を測定し, 酸素脱離とともに Q が負の値から正の値まで変化するが, 試料によらず Q がほぼ 0 になる脱離量で Tc が最高値をとるという注目すべき事実を見出し, キャリア濃度の変化が Tc と深く関わっていることを明らかにしている。

(5) 2223 相, 2212 相いずれの試料の結晶構造についても, 酸素脱離によって主に c 軸長が膨張する挙動を示すが, Tc はこのように一貫した挙動を示さないことから, c 軸長と Tc との間には直接の相関がないという結論を得ている。また, 電子線回折あるいは X 線回折により超格子構造を観測・解析して, 変調構造周期およびそれと酸素脱離との関係を詳細に明らかにし, 変調構造が Bi-O 層内に導入された過剰酸素に由来するとするモデルによく適合することや, 変調構造周期と Tc との間には一義的な関連がないなどの知見を得ている。

以上要するに, 本論文は, ビスマス系酸化物超伝導体の一部の酸素が比較的温和な条件下で可逆的に脱吸着されることを見出し, これによって生ずる酸素の不定比性ならびにそれと Tc や他の物性値および構造との関係を詳細に調べることにより, 超伝導特性や機構に関連した種々の基礎的知見を得たものであり, 物理化学, 無機固体化学, 材料工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) に値するものと認められる。

氏名 (本籍) 辻 剛 志 (大阪府)  
 学位記番号 総理工博甲第131号  
 学位授与の日附 平成5年3月26日  
 学位論文題目 ハロゲン置換トロポロン類の分子内プロトン移動に関する研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 西村 幸雄  
 (副査)                    〃                    竹下 齊  
                               〃                    小川 禎一郎  
                               〃                    荒井 弘通

#### 論文内容の要旨

化学反応の制御を行うためには, 反応に対するポテンシャルエネルギー面について解析を行う必要がある。トロポロンは七員環と O-H...O の分子内水素結合を有する分子である。水酸基のプロトンはプロトントンネリングにより二つの酸素原子の間を移動し, トロポロンには二つの互変異性体構造が存在する。このようなトロポロンの分子内プロトン移動反応に対するポテンシャルエネルギー面の解析は, 系が比較的簡単であることから, かなり詳しく行われてきた。

一方, トロポロンの七員環に様々な置換基を置換した誘導体についての, ポテンシャルエネルギー面に関する研究例はわずかである。置換基によるポテンシャル面の形状の変化とプロトンの動きとの関係を解析することは, プロトントンネリングの機構を解明するための有用な情報を与える。

本論文は Cl および Br 原子を置換したトロポロン誘導体に対して, 超音速ジェット分光法を用いた研究を行った結果を報告するものであり, これらのハロゲン原子がどのような機構によりポテンシャルエネルギー面の形状を変化させるのかを, 分子が孤立, 冷却された条件において解明することを目的としている。本論文は以下の 8 章より構成される。

第 1 章では, トロポロンの分子内プロトン移動に関する分光学的研究の概要, および本研究の目的, 意義について述べた。

第 2 章では, プロトントンネリングに対する説明を行うとともに, 測定を行った蛍光スペクトルからどのようにしてプロトンの動き, およびポテンシャル面の形状が見積もられるのか, 解析方法とその理論的裏付けを行った。

第 3 章では, 本研究で使用した超音速ジェット分光装置について制御法等に対する説明を行った。

第 4 章では, プロトン移動に関して対称な 5 位に置換を行った, 5-プロモトロポロン (5BTR-h), 5-クロロトロポロン (5CTR-h) の蛍光スペクトルを測定し, 解析を行った結果について述べた。両方の分子の蛍光

励起スペクトルにおいてトンネリング分裂が観測された。S<sub>i</sub> 状態のトンネリング分裂幅は、5BTR-h が 17 cm<sup>-1</sup>、5CTR-h が 24cm<sup>-1</sup> であり、5BTR-h ではトロポロン (TRN-h) (20cm<sup>-1</sup>) よりも減少していたのに対し、5CTR-h では増加していた。これらの結果に対してハロゲン原子の電子電子的性質が水素結合距離に対して与える影響を考慮して説明を行った。S<sub>i</sub> 状態においては、水素結合に対する Br 原子や Cl 原子の電子吸引効果がπ電子共役による電子供与効果によって相殺されることが示唆された。

第5章では、置換基効果の置換位置依存性について解析を行うために酸素原子に最も近い3位および7位に置換を行った3,7-ジクロロトロポロン (37DCTR-h) と3,7-ジプロモトロポロン (37DBTR-h) の蛍光スペクトルを測定した結果について述べた。S<sub>i</sub> 状態のトンネリング分裂幅は37DCTR-h において46cm<sup>-1</sup>、37DBTR-h において1cm<sup>-1</sup> 以下であった。37DCTR-h において速いプロトン移動が起こっていることから、第4章において示唆されたS<sub>i</sub> 状態における電子供与効果がCl原子においては特に顕著であり、かつ、酸素原子との距離が減少した場合効果は増加することが示された。一方、37DBTR-h においてはBr原子の電子吸引効果またはBr原子と酸素原子との間の立体障害によりポテンシャル障壁が増加していることが示唆された。

第6章では、プロトン移動に関して非対称な3位と4位にそれぞれ置換を行った3-クロロトロポロン (3CTR-h)、4-クロロトロポロン (4CTR-h) について解析を行った結果を述べた。これらの分子の蛍光励起スペクトルにはトンネリング分裂は観測されず、プロトンは局在化していることが明らかになった。これはポテンシャル面が大きく非対称化したことによると考えられる。さらに第6章では、本研究において測定を行った分子の面外振動モードν<sub>26</sub>に対する解析を行い、基準座標がS<sub>i</sub> 状態において変化していることを明らかにした。

第7章では、ハロゲン置換トロポロン類の電子エネルギー、および幾何構造を半経験的分子軌道計算によって求めた。ポテンシャル障壁の幅についての計算結果は実験結果を合理的に説明した。

第8章では総括として本研究の成果を述べた。

## 論文調査の要旨

水素結合は、化学、物理学及び生物学における基本的な現象である。分子内水素結合型分子のプロトン移動は、プロトン移動レーザーや情報記憶素子開発の可能性と関連した重要な研究課題である。このような機能を有する分子内水素結合型分子を設計するには、その機能発現の機構を明らかにし、実際の支配因子が何であるかを知る必要がある。

本論文は、典型的な分子内水素結合型分子であるトロポロンのハロゲン置換体について高分解能スペクトルを測定し、それらの平衡構造、ポテンシャル、分子内水素結合の特性やプロトン移動のダイナミクスを研究したもので、主な成果は次の通りである。

1. 超音速ジェット法を用いて孤立分子状態をつくりだし、選択励起法として知られているレーザー分光法により、孤立分子条件下に振動構造が分離された蛍光励起スペクトルの測定に初めて成功している。

2. プロトン移動により等価な互変異性体を生成するモノ及びジハロゲノ置換体においては、3,7-ジプロモトロポロンを除いて、振電バンドが二重に分裂して観測されることを見出している。バンド強度の温度依存性から、振電バンドの分裂は主として第一電子励起状態 (S<sub>i</sub> 状態) におけるプロトントンネリングによるものと結論し、O-H...O 座標軸上のポテンシャルは、トロポロンと同様に、基底状態 (S<sub>0</sub> 状態)、S<sub>i</sub> 状態とも対称二重井戸型であることを明らかにしている。

3. 5-クロロトロポロンと5-プロモトロポロンのプロトントンネリング速度の比較から、S<sub>i</sub> 状態においてハロゲン置換基の電子供与性の影響が顕著に現れることを明らかにしている。このことより、ハロゲンの電子的効果がS<sub>0</sub> 状態とS<sub>i</sub> 状態で異なり、S<sub>i</sub> 状態におけるプロトントンネリングがハロゲノ置換基の電子供与能と求引能の相対的寄与の差により決まることを導いている。

4. 3-または4-ハロトロポロンでは、トンネリング分裂が観測されないことから、これらの化合物のO-H...O 座標軸上の二重井戸ポテンシャルは非対称化し、超音速ジェット条件下 (~5K) ではより安定な互変異性体のポテンシャルに水酸基プロトンが局在していると結論している。さらに、S<sub>0</sub> 及びS<sub>i</sub> 状態について半経験的分子軌道計算により互変異性体のエネルギーを計算し、実験結果を合理的に説明することに成

功している。これらの結果と前項2の知見は、トロポロンを  $C_{2v}$  対称性と仮定したときの分子の対称性とプロトントンネリングの相関関係を議論することを可能にしたもので、分子内水素結合型の機能分子を設計する上で有用な指針を与えている。

5. 3,7-ジクロロトロポロンは、 $S_1$  状態において速いプロトントンネリングを示し、その速さはトロポロンの2倍以上である。これは、7位にもう1個の塩素原子を置換することにより、3-クロロトロポロンの非対称ポテンシャルが対称二重井戸ポテンシャルに変化すると共に、トンネリングに対する加速効果が現れることを示した興味深い結果である。

6. 3,7-ジプロモトロポロンと、トンネリング分裂を示すトロポロン置換体の励起蛍光スペクトルの振電構造の著しい差は、3,7-ジプロモトロポロンにおける2個の臭素原子と  $O-H\cdots O$  キレート部との立体的反発に起因し、プロトントンネリングに対して分子の平面性が重要であると指摘している。

以上要するに、本研究は、ハロゲン置換トロポロン類の振電バンドの構造・帰属並びにプロトントンネリングのダイナミクスについて、超音速ジェットレーザー分光法を用いて明らかにしたもので、分光学、光化学、分子反応動力学、及び工業物理化学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。



氏名(本籍) 野村正文(鹿児島)  
 学位記番号 総理工博甲第132号  
 学位授与の日附 平成5年3月26日  
 学位論文題目  $\alpha$ -ヘテロ酢酸誘導体の共役付加反応における立体選択性の研究  
 論文調査委員  
 (主査) 九州大学 教授 金政修司  
 (副査)       "       " 小林宏  
               "       " 田代昌士  
               "       " 香月 昶

## 論文内容の要旨

有機化合物は主として炭素原子で構築された骨格を有するが故に、炭素-炭素結合を形成する分子骨格構築法は、有機合成化学上最も基本的で重要な反応であ

る。炭素-炭素結合の形成は、通常、エノラートのような電子過剰型分子(ドナー)と電子不足型分子(アクセプター)との間で行われることが多い。最近、反応部位に置換基をもつエノラートとやはり反応部位が置換されたアクセプターとの付加反応が注目を浴びている。この反応で新しく生成するキラル中心を立体選択的に構築できれば、天然物のような複雑な有機分子の合成法として非常に有用な手段が提供されるからである。

カルボニル化合物をアクセプターとして用いるアルドール反応については、遷移状態などの反応の本質的な性質までは明らかにされている反面、比較的低活性の $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物をアクセプターとして用いる Michael 付加反応の選択性に関する系統的研究は、最近やっと始まったばかりである。リチウムエノラートを用いる Michael 付加反応に対して提唱された Heathcock の遷移状態モデルでは、リチウムイオンがアクセプターのカルボニル酸素に配位した8員環状構造が考えられている。このモデルは、多くの反応結果を説明できることから広く受け入れられつつあるが、まだ解決すべき問題点が多数残されている。

8員環状遷移状態を検証しつつ、Michael 付加反応の立体選択性を決定する主要な因子を明らかにする目的で、 $\alpha$ -ヘテロ酢酸誘導体のリチウムエノラートをドナーとした Michael 付加反応を計画した。この基質は、リチオ化に際し、リチウムイオンの $\alpha$ -ヘテロ原子への分子内配位により、Z-エノラートを優位に生成すると予想される。また、遷移状態において、1-オキサリルアニオンと等電子的なエノラートとアクセプターとの間に HOMO-LUMO 軌道相互作用が働いたため、プロピオン酸誘導体のリチウムエノラートの反応とは異なる選択性を示すと期待される。本論文は、これら $\alpha$ -ヘテロ酢酸誘導体のリチウムエノラートと $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物との Michael 付加反応の立体選択性について研究した結果をまとめたもので、5章から成る。

第1章は緒論で、本研究の目的および意義について述べた。

第2章では、 $\alpha$ -アルコキシ酢酸誘導体のリチウムエノラートを用いた $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物への Michael 付加反応について述べた。 $\alpha$ -アルコキシ酢酸エステルおよびアミドの速度論支配条件下でのリチオ化反応は、 $\alpha$ 位のアルコキシル部分が嵩高い場合

を除いて、高選択的にリチウム Z-エノラートを生成する。その  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物に対する Michael 付加反応は syn 選択的に進行する。特に、N,N-ジメチル-2-メトキシアセトアミドのリチウムエノラートの反応は、高 syn 選択的である。また、Michael 付加/シクロプロパン化連続反応に基づけば、 $\alpha$ -アルコキシ酢酸誘導体の Michael 付加反応で観察された syn 選択性は、速度論支配下での反応の結果であると考えてよい。ここで観察された選択性は、Heathcock の環状遷移状態モデルから予想されるものとは逆であり、リチウムイオンの分子内配位による特異なエノラート構造に起因するエノラートとアクセプター間の HOMO-LUMO 軌道相互作用が、立体選択性を決定する主要因であると結論した。極性溶媒である HMPA の添加が Michael 付加体の立体選択性に顕著な変化を示さない点も注目に値する。

第3章では、 $\alpha$ -アミノ酢酸誘導体のリチウムエノラートをドナーとする Michael 付加反応について述べた。N-メチルアミノ酢酸誘導体からは専らリチウム Z-エノラートが生成するが、エステルエノラートの反応が高い anti 選択性を示すのに対し、アミドエノラートの反応は syn 選択的である。この選択性の逆転現象は、リチウムイオンの分子内配位力が基質構造に依存し、遷移状態におけるリチウムイオンの位置が異なるためとして合理的に説明できた。さらに、N,N-ジアルキルアミノ酢酸誘導体のリチウムエノラートの Michael 付加反応は、 $\alpha, \beta$ -不飽和エステルに対して高い syn 選択性を示す。例外的ではあるが、ケイ皮酸誘導体をアクセプターとする N,N-ジアルキルアミノ酢酸アミドの Michael 付加反応の選択性は、熱力学的に支配されることを見いだした。

第4章では、キラルな基質を用いる不斉 Michael 付加反応について述べた。まず、アキラルなリチウムエノラートとキラルなアクセプターとの不斉 Michael 付加反応として、メトキシ酢酸アミドのリチウムエノラートと  $\beta$  位にジオキソラン不斉補助基をもつアクリル酸エステルとの反応では、ほぼ単一の付加体を得られる。その  $\gamma$ -ラクトン誘導体の X 線結晶構造解析による絶対配置の決定から、アクセプターの si(C $\beta$ ) 面が選択的に反応したことを明らかにした。次に、キラルなオキサゾリジン不斉子から誘導したプロピオン酸アミドのリチウムエノラートを用いる不斉 Michael 付加反応は、 $\alpha, \beta$ -不飽和エステルアクセプターに対

して高い選択性を示す。この Michael 付加反応の選択性が極性の低い反応溶媒中で著しく低下すること、同じ不斉子を有するメトキシ酢酸アミドの反応の選択性が極めて低いことなどから、溶媒分子の配位したリチウムイオンの嵩高さが、これらの不斉 Michael 付加反応の不斉収率と立体選択性を決定する重要な因子であると結論した。

第5章は、第2章から第4章までの総括である。

## 論文調査の要旨

炭素-炭素結合形成反応は、有機合成化学の基本をなす重要反応である。特に、反応部位に置換基をもつドナー分子およびアクセプター分子間の反応で新たに生成する立体配置を制御する手法は、天然物のように複雑な有機分子の精密合成に有用であるため近年精力的な研究が展開されている。リチウムエノラートの  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物に対する共役付加反応は、一般的な炭素-炭素結合形成反応でありながら、反応の遷移状態、立体選択性を支配する主要因子、反応の動力学・熱力学などの基本的性質がほとんど明らかにされていない。本論文は、この背景の下に、ヘテロ置換基をもつ酢酸誘導体のリチウムエノラートと  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物との共役付加反応における立体選択性を調べ、共役付加反応の遷移状態を考察した結果をまとめたもので、主な成果は次のとおりである。

1. アルコキシ酢酸エステルおよびアミドの速度論支配条件下でのリチオ化では高選択的にリチウム Z-エノラートが生成し、その  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物に対する共役付加反応は syn 選択的であることを見いだした。特に、メトキシアセトアミドのエノラートの反応における syn 選択性は極めて高く、選択性は、極性溶媒である HMPA の添加で殆ど変化しなかった。

2. この syn 選択性は通常の Z-エノラートが示す anti 選択性とは逆であることに基づき、リチウムイオンが分子内配位した U 型構造のエノラートとアクセプターとの間に働くフロンティア軌道/キレーション相互作用が、特異な立体選択性を発現させる主要因であることを示した。

3. N-メチルアミノ酢酸エステルおよびアミドから生成するリチウム Z-エノラートの反応は、それぞれ、高い anti および syn 選択性を示したが、この基

質構造による選択性の逆転は、上述のフロンティア軌道/キレーション相互作用支配下での遷移状態におけるリチウムイオンの分子内配位力が、基質構造に依存して変わる結果であるとの合理的な説明を与えた。

4. 一方、嵩高いアミノ基をもつ N,N-ジアルキルアミノ酢酸誘導体のリチウムエノラートの共役付加反応は、ドナー基質のエステルあるいはアミド構造の如何に拘わらず、 $\alpha, \beta$ -不飽和エステルに対して極めて高い syn 選択性を示すことを見いだした。

5. アクセプターとしてケイ酸誘導体を用いた時は、N,N-ジアルキルアミノ酢酸アミドの共役付加反応の選択性が一部熱力学支配されることに基づき、リチウムエノラートの共役付加反応の立体選択性を決める一要因として、反応の平衡支配性を考慮すべきであると指摘した。

6.  $\alpha$ -メトキシ酢酸アミドのリチウム Z-エノラートと、 $\beta$ 位にジオキソラン不斉補助基をもつキラルなアクリル酸エステルとの高 syn/1k 選択的不斉共役付加反応を達成し、高度に酸素官能化された光学活性カルボン酸の有用な合成法を開発した。反応で選択されたジアステレオ面と不斉収率を、上述のフロンティア軌道/キレーション相互作用支配下での遷移状態を適用して合理的に説明した。

7. オキサゾリジン不斉子から誘導したプロピオン酸アミドのリチウムエノラートと  $\alpha, \beta$ -不飽和エステルとの不斉共役付加反応は、高い anti/1k 選択性を示すことを見いだした。この反応の選択性が溶媒の極性に依存すること、同じ不斉子を有するメトキシ酢酸アミドの反応の選択性が極めて低いことなどから、溶媒分子の配位によって嵩高くなったリチウムイオンと不斉遮蔽基との立体相互作用が、反応の不斉収率と選択面を決定する重要な因子であると結論した。

これらの成果は、立体選択的共役付加反応の遷移状態に関して重要な新知見を加えたもので、有機合成化学、不斉合成方法論、有機反応化学上価値ある業績である。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 苑田 晃 成 (熊本県)  
 学位記番号 総理工博甲第133号  
 学位授与の日附 平成5年3月26日  
 学位論文題目 含フッ素テトラアリアルホウ酸イ

オンによって疎水性溶媒中に可溶化されたアルカリ金属イオンの反応性の研究

#### 論文調査委員

(主 査)	九州大学 教授	小林 宏
(副 査)	〃	田代 昌士
	〃	荒井 弘通
	〃	入江 正浩

#### 論文内容の要旨

本論文において、高脂溶性安定アニオン種の分子設計を行い、各種の含フッ素テトラアリアルホウ酸イオンを合成して、その特性を明らかにすると共に、疎水性溶媒中へイオン対の形で可溶化したアルカリ金属イオンの特異的挙動を明らかにした。

従来、アルカリ金属塩は疎水性有機溶媒に溶解させることは、その高い親水性のため困難であったが、上述の脂溶性安定アニオン種を用いてアルカリ金属イオンをトルエン、ジクロロメタン等の溶媒和能の小さい疎水性溶媒中に可溶化させることに成功し、さらにこの特異的な環境下におけるアルカリ金属イオンの挙動を明らかにした。

従来、溶液状態にあるカチオン種はいわゆる溶媒和錯イオンの状態にあり、このものの挙動をカチオン種のそれとして観測していた。これに対して、溶媒和能の小さい疎水性有機溶媒中に可溶化されたカチオン種は、周囲の微小環境と相互作用が無視できるほど小さく、いわゆる“裸の”状態にあって、カチオン種固有の特徴をを発現することが期待される。

本研究においては、色素とアルカリ金属イオンの反応によって誘起される色素類の吸収スペクトルの変化を用いて、疎水性溶媒中に可溶化された金属イオンの反応性を定量化することを検討した。

研究成果を7つの章に分けて論述する。第1章では、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸イオンよりも脂溶性が高く、テトラキス[3,5-ビス(1-メトキシ-2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル]ホウ酸イオンよりも安定な含フッ素テトラアリアルホウ酸イオンを分子設計し、様々な含フッ素置換基を有するテトラフェニルホウ酸イオン誘導体を得た。この合成反応において、中間体からホウ酸塩を合成する最終段階を詳細に検討し、金属-ハロゲン交換法を応用することによって、再現性

よく、高収率でホウ酸塩が得られる反応条件、及び操作法を開発した。また、導入した含フッ素置換基の構造とホウ酸塩の脂溶性、及び耐酸性との関係を検討し、ペルフルオロイソプロピル基のような、分岐構造を有し、電子求引効果の大きい置換基が、高い脂溶性と化学的安定性を与えることを明らかにした。

第2章では、疎水性溶媒中に可溶化されたアルカリ金属イオンの反応性を評価に用いたアリールアゾ基を有するスピロピラン型色素の合成について述べた。また、合成原料、中間体となったベンゾスピロピラン型色素、新たに合成した化合物の NMR スペクトルを高磁場装置で測定することにより、従来帰属されていなかった芳香環部の水素及び炭素核の NMR シグナルの帰属を決定した。

第3章から第6章では、アゾベンゼン型色素、ベタイン型色素、スピロピラン型色素、トリフェニルメタン型色素を用い、色素類の吸収スペクトル変化より、疎水性溶媒中に可溶化されたアルカリ金属イオンの求電子能について述べた。

アゾベンゼン型色素との反応においては、従来、知られていなかったイオン対-双極子相互作用による吸収スペクトル変化を観測し、厳密な意味でのハロクロミズムを例証した。

ベタイン型色素との反応においては、各種有機溶媒中におけるアルカリ金属イオンの求電子能の評価を吸収極大波長のシフトにより定量化することの可能性を示したが、同時に、この場合、溶媒中の微量水分の影響を大きく受けるため、再現性ある評価法を確立するためには溶媒中の含水量の制御が重要であることを明らかにした。

スピロピラン型色素との反応では、ジクロロメタン溶液中において、アルカリ金属イオンが炭素-酸素結合を切断する Lewis 酸性を有することを明らかにし、さらに、開環生成物である双極性メロシアン体をイオン対形成により安定化し、疎水性溶媒中におけるスピロピラン型色素の互変異性平衡の制御の可能性を例示した。

上述の Lewis 酸的挙動は、トリフェニルメタン型色素との反応においても観測され、アルカリ金属イオンは炭素-塩素結合を切断して、安定炭素カチオン種を発生できること、およびカチオン型中間体と脂溶性ホウ酸イオンとのイオン対の形で安定に保持できることを示した。

第7章では、合成化学的手法を用いて、前章までに明らかにしたアルカリ金属イオンの Lewis 酸性を評価した。すなわち、Lewis 酸によって炭素陽イオン種が発生し、このカチオン中間体がアリル化される反応系を用いた。含フッ素テトラアリールホウ酸イオンによってジクロロメタン中に可溶化されたナトリウムイオンは、室温、中性の穏やかな条件で、この反応を触媒量で進行させることを明らかにした。この反応系においても反応条件が複雑に影響するので、ナトリウムイオンの求電子性に及ぼす対アニオンの効果を評価することは困難であったが、適当な基質を選べば、有機合成反応を用いたアルカリ金属イオンの求電子性の相対評価が可能であることを示した。

以上、本論文では脂溶性、化学的安定性に優れた含フッ素テトラアリールホウ酸イオンを用いることにより、疎水性溶媒中に可溶化したアルカリ金属イオンの反応性を各種色素の変色効果を利用して明らかにし、通常の溶媒系では観測することのできなかったアルカリ金属イオンの Lewis 酸性を明らかにした。

## 論文調査の要旨

真空中の孤立のアルカリ金属イオンについては、その特性に関する多くの知見が蓄積されているが、溶液状態にあるアルカリ金属イオンは一般に極性溶媒分子により強く溶媒和を受けており、溶媒和鎖イオンとして挙動するために金属イオンそれ自体の反応性を観測することができていない。溶媒和能の低いハロメタン類や芳香族系の疎水性溶媒中には通常アルカリ金属塩は溶解せず、このことが非溶媒和アルカリ金属イオンの有機反応を溶液状態において実現することを不可能にしていた。

本論文において著者は、多数個のフッ素置換基で修飾した嵩高いテトラアリールホウ酸イオン型の高脂溶性安定陰イオン種を合成して、各種の疎水性有機溶媒にアルカリ金属イオンを可溶化することに成功し、溶媒和の低い状態にあるアルカリ金属イオンの反応性を明らかにすると共に、その特徴的な反応性を有機合成反応に応用して、以下の注目すべき成果を得ている。

1. 先に知られていたテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸イオン (TFPB) よりも更に高い脂溶性の期待できる各種の直鎖型及び分枝型含フッ素アルキル基置換テトラアリールホウ酸型陰イオン種を合成し、分枝型置換基を有するペルフルオ

ロインプロピル誘導体において、TFPB に匹敵する耐酸性を達成すると共に、ハロメタン及びフロソ型有機溶媒に対して TFPB の 10~100 倍に及ぶ溶解度の向上に成功している。

2. 前項のテトラアリアルホウ酸型陰イオン種の合成において、中間体である多フッ化アルキル置換アリアルヨウ化物からのグリニアル試薬の調製は、置換基の強い電子求引効果のために従来極めて困難であったが、単純なアルキルグリニアル試薬を開始剤として微量添加する方法を応用して多フッ化アルキル置換アリアルグリニアル試薬を再現性良く好収率で調製することに成功している。

3. 前項で調製されたグリニアル試薬と三フッ化ホウ素との反応に際して、目的物収率の極端な低下が反応系中に残存する微量の金属マグネシウムに起因することを明らかにして、反応操作法の改善を行い、多フッ化アルキル置換テトラアリアルホウ酸型陰イオン種合成上の難点を解決している。

4. 含フッ素テトラアリアルホウ酸イオンを用いて疎水性有機溶媒中に可溶化されたアルカリ金属イオンがアゾ色素に対してハロクロミズム現象を誘起することを見だし、さらにアゾ色素の置換基効果及び溶媒効果の検討によって、このハロクロミズムがアルカリ金属イオンと色素分子とのイオン-双極子相互作用を主要因とすることを確認している。

5. 疎水性有機溶媒中に可溶化されたアルカリ金属イオンがトリフェニルメタノールの炭素-酸素結合及びトリフェニルメチル塩化物の炭素-塩素結合を開裂して、共にトリフェニルメチル型炭素陽イオン種を生成することから、疎水性溶媒中におけるアルカリ金属イオンの Lewis 酸性を証明している。

6. アルカリ金属イオンの Lewis 酸性を、ジクロロメタン中におけるスピロピラン型化合物のピラン環炭素-酸素結合の開裂によっても例証しているが、この場合にはさらに、開環生成物である双極性メロシアンン体が、その正負両イオン部位において、それぞれ、テトラアリアルホウ酸イオン及びアルカリ金属イオンとイオン対を形成して疎水性溶媒中で安定化することを見だし、疎水性媒体中においてスピロピラン類の互変異性平衡の制御が可能であることを例示している。

7. ジクロロメタン中において、触媒量の含フッ素テトラアリアルホウ酸アルカリ塩の存在下にベンズアルデヒドジメチルアセタールがアリルトリメチルシラ

ンと反応してアリル付加体を定量的に与えることを見だし、疎水性溶媒中に可溶化されたアルカリ金属イオンの Lewis 酸触媒によりメトキシベンジル型炭素陽イオン種を中間に生成して進行するアリル付加反応の触媒サイクルを証明している。

以上、要するに本論文はペルフルオロアルキル基の特性を活用して高脂溶性の嵩高い安定陰イオン種を合成し、陰イオン種の脂溶性並びに化学的安定性に対するペルフルオロアルキル基の効果を解析すると共に、これらの陰イオン種を用いてアルカリ金属イオンを疎水性有機溶媒中に可溶化することにより求電子種としての特徴的な化学的性質が発現することを検証したもので、その成果は有機合成化学、物理有機化学上、価値ある業績である。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 鈴木 寛(東京都)

学位記番号 総理工博甲第134号

学位授与の日附 平成5年3月26日

学位論文題目 双環性ヘテロ環化合物ジオキソフロ [3,2-b]ピロールの反応性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代 昌 士

(副査) 〃 〃 齋藤 省 吾

〃 〃 〃 小林 宏

〃 〃 〃 金政 修 司

## 論文内容の要旨

ヘテロ環化合物は、染料、医薬品などの有機工業化学において重要である。またヘテロ環化合物は、環開裂によって官能基に変換でき、開環・再閉環により他のヘテロ環境に変換できる等のことから、有機合成中間体として重要である。二つのヘテロ環が縮環した含窒素双環性ヘテロ環化合物であるジオキソフロ [3,2-b]ピロールは、分子内にイミン、ケトン、ラクトンなどの求核試薬に活性な部位を持つため、求核試薬に対する反応位置の選択性に興味を持たれると同時に、分子内に複数の官能基を有するため反応に伴う環変換が期待される化合物である。

上記の観点から、本研究では、ジオキソフロ [3,2-b]ピロールと窒素系求核試薬との反応を試み、

反応部位の選択性及び求核反応に伴う環変換について検討を加えた。

第1章は緒言であり、本研究の背景と意義について述べた。

第2章では、ジオキソフロ[3,2-b]ピロールの官能基に対するヒドラジン類の反応性を検討し、ヒドラジン類はケトンよりもラクトン環と優先的に反応することを明らかにした。すなわち、抱水ヒドラジンとの反応において、室温下ではヒドラジノ-ヒドラゾン体が選択的に得られ、一方、エタノール加熱環流下ではヒドラゾン体とヒドラジノ-ヒドラゾン体との混合物が得られた。フェニルヒドラジンは室温下ではラクトン環が攻撃してヒドラジド体を与え、加熱下ではケトン及びラクトン環の両方と反応したヒドラジノ-ヒドラゾン体を与えた。ヒドラジノ-ヒドラゾン体は加熱により一分子のヒドラジンが脱離しラクトン環を再生したヒドラゾン体を与えた。このように、ヒドラジンはケトン及びラクトン環を速やかに攻撃したが、ヒドラジンより不活性なフェニルヒドラジンは、まずラクトン環と反応し、次いでケトンと反応した。この選択性をジオキソフロ[3,2-b]ピロールのフェニル基の立体障害で説明した。さらに反応性の低いベンゾイルヒドラジンは130℃という厳しい条件下でのみ反応してヒドラゾン体を選択的に与えた。ヒドラジノ-ヒドラゾン体は、クロロホルム中ではアゾ型とヒドラゾン型の混合物、ジメチルスルホキシド中ではアゾ型のみで存在するためソルバトクロミズムを示すことを見出した。

第3章では、ヒドロキシルアミンとの反応で合成したジオキソフロ[3,2-b]ピロールオキシムの構造決定とその Beckmann 反応による環変換について検討した。ジオキソフロ[3,2-b]ピロールとヒドロキシアミンより (Z)-オキシム体を高収率で得、これをピロリジンで処理して (Z)-オキシム-アミド体に変換した。このジオメトリーは X 線構造解析により決定した。さらに (Z)-オキシム-アミド体をシリカゲルカラムクロマトで処理して異性体の (E)-オキシムアミド体を得た。これらオキシム体の Beckmann 反応を行い、(Z)-オキシム体からは、縮環部の結合の開裂による開環・再閉環を経由した環変換生成物であるシアノピロリノン体を、一方 (Z)-及び (E)-オキシムアミドからは、縮環部結合の開裂による開環体を得た。オキシム体の Beckmann 反応は、分子内に多数の官能基を持つシアノピロリノン類を合成できる興味深い反応で

ある。

第4章ではアンモニアとの反応を検討し、2H-イミダゾール類の新規な合成法を見出した。すなわち、メタノール中50℃でジオキソフロ[3,2-b]ピロールとアンモニア水溶液とを反応させ、2分子のアンモニアがケトンとラクトン環を攻撃し、続いて縮環部の結合が解裂して環変換した生成物である4-ベンゾイル-5-フェニル-2H-イミダゾール体を得た。X 線構造解析より、2H-イミダゾール環はほぼ平面であるが、二つの C=N 結合は共役していないことが明らかとなった。イミダゾール誘導体の X 線構造解析はこれまで 1H 及び 4H-イミダゾールにおいて知られているが、2H-イミダゾール誘導体ではこれが初めてである。

第5章ではアミン類との反応を検討し、ジオキソフロ[3,2-b]ピロールが多置換ピロリン、ピロール誘導体の有用な合成中間体であることを見出した。ジメチルアミン水溶液との反応において、ジメチルアミンは、求核試薬ではなく塩基触媒として作用して縮環部結合の開裂・環変換を惹起し、ベンゾイルヒドロキシピロリン体を与えた。この化合物は硫酸処理により容易に脱水し、対応するベンゾイルピロール体を与えた。一方メチルアミン水溶液及び環状二級アミン類との反応ではラクトン環が選択的に反応したアミド体を得られた。アミド体をエタノール加熱環流下には有機塩基で処理することにより、アミドピロール体へ変換した。更にジオキソフロ[3,2-b]ピロールと環状二級アミン類との反応をエタノール加熱環流下で行い、one-pot でアミドピロール体を合成する方法を開発した。このようにジオキソフロ[3,2-b]ピロールはアミン類との反応で容易にピロリン及びピロール誘導体へ変換されることが明らかになった。

第6章では本研究で得られた成果をまとめ、総括とした。

## 論文調査の要旨

ヘテロ環化合物は、環開裂によって新たな官能基に変換でき、また開環・再閉環により他のヘテロ環骨格に変換できることから、有機合成化学上重要である。二つのヘテロ環が縮合した双環性構造をもつジオキソフロ[3,2-b]ピロール体は、分子内にイミン、ケトン、ラクトンなどの求核試薬に活性な複数の官能基を有するため、多様な環変換反応の期待される化合物である。ヘテロ環化合物の骨格変換は、これまで主に単環のヘ

テロ環を対象として研究されて来たが、双環性化合物に関する研究は少ない。著者は、3a, 5, 6a-トリアリールジオキソフロ [3, 2-b] ピロール体と窒素系求核試薬との反応及びこの反応に伴う環変換について研究し、以下に記す注目すべき結果を得ている。

1. ヒドラジン類はトリフェニル置換ジオキソフロ [3,2-b] ピロール体のケトンよりもラクトン環と優先的に反応することを明らかにし、この官能基選択性を縮環位のフェニル基の立体障害により合理的に説明している。

2. ヒドロキシルアミンとの反応で得たジオキソフロ [3,2-b] ピロール-(Z)-オキシム体を Beckmann 反応条件下で処理すると環変換したシアノピロリン類が生成することを見出している。本法は、多数の官能基をもつピロリン類の新規な合成法である。また、ジオキソフロ [3,2-b] ピロールの (Z)-及び (E)-オキシムアミド体を同様の条件下で処理し、上述した環変換反応の中間体に対応する開環体を得ている。

3. アンモニア水溶液との反応では、2分子のアンモニアがジオキソフロ [3,2-b] ピロール体のケトン及びラクトン環を攻撃し、続いて縮環部の結合が開裂して環変換が起こり、2H-イミダゾール体を与えることを見出している。この反応は、これまで合成例の少ない非対称 2H-イミダゾール類の合成法として興味深い。また、2H-イミダゾール体の X 線構造解析より、2H-イミダゾール環はほぼ平面であるにも拘わらず、環内の二つの C=N 結合はそれぞれ孤立していることを明らかにしている。1H-及び 4H-イミダゾール類の X 線構造解析はこれまで知られているが、2H-イミダゾール類ではこれが初めての例である。

4. ジオキソフロ [3,2-b] ピロール体との反応でジメチルアミンは、塩基触媒として作用して縮環部の開裂・環変換を惹起し、ヒドロキシピロリン体を与えることを見出している。この反応は多置換ピロリン体の新規な合成法として有用である。

5. 室温下環状二級アミン類との反応で得たラクトン開環体をエタノール中加熱環流下有機塩基で処理し、アミドピロール体へ変換できることを見出している。更に、ジオキソフロ [3,2-b] ピロール体と二級アミン類との反応を加熱下に行って、one-pot でアミドピロール体を合成する方法を開発している。

以上要するに本論文は分子内に複数の官能基を持つ 3a, 5, 6a-トリアリールジオキソフロ [3,2-b] ピロール

体と窒素系求核試薬との反応の官能基選択性の検討及び環変換によるピロリン類及びピロール類の新規な合成法の開発を行ったものであり、ヘテロ環化学、有機合成化学上、価値ある成果である。

よって、本論文は、博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。

氏名 (本籍) 池崎 洋次 (熊本県)

学位記番号 総理工博甲第135号

学位授与の日附 平成5年3月26日

学位論文題目 1,2,5-チアアジアゾール環の還元反応を利用するポリアミノ芳香族化合物の合成

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代 昌士

(副査) 〃 〃 竹下 齊

〃 〃 〃 齋藤 省吾

〃 〃 〃 金政 修司

## 論文内容の要旨

芳香族アミン類は、染料、農薬、医薬、高分子等の工業中間体として汎く使用され、有機化学工業における重要な基礎化合物の一つである。従って、芳香族アミン化合物に関する研究は現在まで多くなされてきた。しかし、これまでの研究は大部分がモノ及びジアミノ誘導体に限られており、多数のアミノ基をもつ芳香族ポリアミン化合物については、有用な合成法が開発されていないため、反応性、物性、機能性等のすべての面において未開拓のまま取り残されているのが現状である。本研究では、芳香族テトラアミン類の新規な合成法の開発を目的とし、1,2,5-チアアジアゾール環が縮環した一連の芳香族化合物の合成とそれらの還元反応を系統的に検討した。

第1章は緒言であり、本研究の背景と意義について述べた。

第2章では 4-プロモベンゾビス [1,2,5] チアアジアゾールの求核置換反応を検討し、アルコール類との反応によりメトキシ、エトキシ、ペンチルオキシ、イソプロポキシ、フェノキシ、アリルオキシ、及びアリルヒドロキシル置換体、また環状アミンとの反応によりピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、及び N-メチルピペラジノ置換体を合成した。またプロモ体とヒド

ロキシルアミンとの反応により高収率でヒドロキシル体を合成した。さらにシアン化銅との反応によりニトリル体を得、このものを加水分解してカルボン酸体を得た。

第3章ではベンゾビス[1,2,5]チアジアゾール-4,5-キノンを合成し、その反応性について検討した。4-ヒドロキシベンゾビス[1,2,5]チアジアゾールのクロム酸酸化では環開裂したジカルボン酸体が生成したが、プロモ体の硝酸酸化では目的のキノン体が得られた。キノン体をN,N-ジエチルヒドロキシルアミンで還元して4,5-ジヒドロキシ体を得、ついでヨウ化メチルで処理して4,5-ジメトキシ体を合成した。キノン体は、ベンジル酸転位により環開裂したカルボン酸体を与えた。

第4章では5-及び5,6-置換ベンゼン-1,2,3,4-テトラアミン類の合成について検討した。塩酸-ジオキサン混合液中スズ粉末を用いてベンゾビス[1,2,5]チアジアゾール類を還元し、5-ヒドロキシ、5-メトキシ、及び5,6-ジメトキシベンゼン-1,2,3,4-テトラアミンを安定な塩酸塩として得た。5,6-ジヒドロキシテトラアミン体はキノン体の還元により合成した。メトキシ基より大きいアルコキシ誘導体では、還元反応は進行したものの、反応溶媒に対する溶解性が向上したためテトラアミン塩酸塩の単離は出来なかった。カルボン酸体の還元反応では、脱炭酸反応が併発し無置換体を得られた。ピペリジノベンゾビス体の還元反応では、無置換、ヒドロキシ及び環状アミノ置換テトラアミン体の混合物が得られた。ヒドロキシ置換体は、ピペリジノベンゾビス体が加水分解後に還元されて生成したものと推察した。

第5章では1,2,5-チアジアゾール環の縮環したナフトレン、イソキノリン、及びキノリン体を合成した。すなわち、 $N_4S_4$ との反応で、 $\alpha$ -ナフトール類は2個の1,2,5-チアジアゾール環が縮環したナフトビス体を、 $\beta$ -ナフトールはナフト体のみを与えた。この生成物選択性をナフトール類のケト-エノール互変異性に因ると推察した。上述の知見に基づき、種々のナフトレンジオール類との反応により、縮環位置の異なるナフトビス体を合成した。ヒドロキシキノリン、イソキノリンとの反応でも同様に、 $\alpha$ -ヒドロキシ誘導体からはビス[1,2,5]チアジアゾロイソキノリン及びキノリンが、 $\beta$ -ヒドロキシキノリン体からは[1,2,5]チアジアゾロキノリンが得られた。また4,7-ジプロモナフトビス[1,2,5]チアジアゾールの求核置換反応によりジメ

トキシ体、ジアリルオキシ体、及びアリルオキシ体を得られたが、いずれも低収率であり、ジプロモナフトビス[1,2,5]チアジアゾール体のプロモ原子はプロモベンゾビス体のそれに比べ求核剤に対する反応性に乏しいことを明らかとした。

第6章ではナフトビス[1,2,5]チアジアゾール、ビス[1,2,5]チアジアゾロイソキノリン、及びビス[1,2,5]チアジアゾロキノリンの還元反応について検討した。ナフト[1,2-c:5,6-c']及びナフト[1,2-c:7,8-c']ビス[1,2,5]チアジアゾールを塩酸-ジオキサン混合液中スズ粉末で還元し、1,2,5,6-及び1,2,7,8-ナフトレンテトラアミンをそれぞれ塩酸塩として得た。

同条件下ナフト[1,2-c:3,4-c']ビス体の還元反応では、一個のアミノ基が脱離した1,2,3-ナフトレントリアミンが生成した。一方、ナフト[1,2-c:3,4-c']ビス体のヘテロ類縁体であるビス[1,2,5]チアジアゾロイソキノリン及びビス[1,2,5]チアジアゾロキノリンは、上述した還元反応条件下でアミノ基を脱離することなく、5,6,7,8-イソキノリントテトラアミン及びキノリントテトラアミンを与えた。この違いはナフト体のテトラアミノ化された芳香環の電子的要因に基づくものと考察した。ナフトトリス[1,2,5]チアジアゾール体の還元反応では、一個のチアジアゾール環が還元されたジアミン体が生成した。

第7章では本研究で得られた成果をまとめ、総括とした。

## 論文調査の要旨

染料、農薬、医薬、高分子などの工業中間体として汎く使用され、有機化学工業における重要な基盤化合物の一つであるモノ及びジアミノ芳香族化合物に関する研究は現在まで多くなされてきた。しかし、3個以上のアミノ基をもつポリアミノ芳香族化合物については、有用な合成法が開発されていないため、反応性や物性の解明、機能性化合物としての応用などの面においては諸問題が未解決のまま取り残されている。

本論文は、1,2,5-チアジアゾール環が還元的に隣接ジアミンへ変換できることに着目して、一連の1,2,5-チアジアゾール環縮合化合物の合成及びそれらの還元によるポリアミノ芳香族化合物の合成を系統的に研究したもので、以下に述べる注目すべき結果を得ている。

1. 4-プロモベンゾビス[1,2,5]チアジアゾールとア

ルコール類及び環状アミン類との反応によって種々のアルコキシル及び環状アミノ置換体を合成し、2個の1,2,5-チアジアゾール環のためプロモ原子は求核置換反応に対し活性であることを明らかにしている。

2. 従来合成が困難であったベンゾビス[1,2,5]チアジアゾール-4,5-キノンを合成している。すなわち、4-ヒドロキシベンゾビス[1,2,5]チアジアゾールのクロム酸酸化では目的のキノン体が更に酸化的に環開裂したジカルボン酸の生成を避けられないが、4-プロモ体の硝酸酸化により、目的のキノン体を得ることに成功している。

3. 塩酸-ジオキサン混合液中スズ末を用いるベンゾビス[1,2,5]チアジアゾール類の還元により、5-位に酸素官能基をもつベンゼン-1,2,3,4-テトラアミン類及び5,6-ジ置換ベンゼン-1,2,3,4-テトラアミン類を初めて合成している。また、同反応条件下でピペリジノベンゾビス[1,2,5]チアジアゾール体は加水分解及び引き続く還元反応によって5-ヒドロキシベンゼン-1,2,3,4-テトラアミノベンゼン体を与えることから、この化合物がエナミン性を有することを明らかにしている。

4. 種々のナフトール類、ナフタレンジオール類、ヒドロキシキノリン類、及びイソキノリン類と  $\text{N}_2\text{S}_4$  との反応で、 $\alpha$ -ヒドロキシル体は主に2個の1,2,5-チアジアゾール環が縮環した化合物を、一方 $\beta$ -ヒドロキシル体は1個が縮環した化合物のみを与えるという興味深い生成物選択性を見出している。この生成物選択性に対してナフトール類のケト-エノール互変異性に基づく合理的な説明を与えている。

5. 上述した還元反応条件下ナフト[1,2-c:3,4-c']ビス[1,2,5]チアジアゾールは一個のアミノ基が還元的に脱離したナフタレン-1,2,3-トリアミンを与え、一方ヘテロ類縁体であるビス[1,2,5]チアジアゾロイソキノリン体及びビス[1,2,5]チアジアゾロキノリン体は、アミノ基を脱離することなく、イソキノリントトラアミン及びキノリントトラアミンを与えることを見出している。この反応性の違いをポリアミノ化された芳香環の電子的特性に基づいて合理的に説明している。

以上要するに本論文は一連の1,2,5-チアジアゾール環縮合化合物の合成とそれらの還元反応によるポリアミノ芳香族化合物の新規な合成法を開発したものであり、ヘテロ環化学、有機合成化学上、価値ある成果である。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値する

ものと認める。

氏名(本籍) 崔 応 涉 (中国)  
 学位記番号 総理工博甲第136号  
 学位授与の日附 平成5年3月26日  
 学位論文題目 Studies on the Photocycloadditions Directed to the Natural Product Syntheses (天然物の合成を指向した光環状付加反応の研究)

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 竹下 齊  
 (副査) 〃 〃 稲津 孝彦  
 〃 〃 〃 持田 勲  
 〃 〃 〃 金政 修司

#### 論文内容の要旨

近年、有機合成化学における光環状付加反応の価値はますます高く、数々の成果が得られている。就中、天然有機化合物の合成の分野においては、この方法によって始めて多くの高歪み化合物など特異な環系をもつ誘導体が合成できる様になった。特に、エノール化した $\beta$ -ジケトンとオレフィンとのプロト光付加体は、生成する環の歪みと $\beta$ -ヒドロキシケトンの部分構造に由来する高い反応性によって、1,5-ジカルボニル化合物に環開裂することから、引き続き化学変換によって、光化学的に、四員環以外の環系を構築することができるが利点である。特に、2,4-ジオキソペンタン酸メチルは共役二重結合誘導体とも[2+2]環状付加体を生成する特徴がある。

また、光化学反応においては、光励起して生ずる反応活性種の寿命が短いことから、反応に関与する相手の成分を過剰量用いなければならないと言う一般的な制約がある。この制約を緩和する方法として、同一分子中に2個の反応部位を組み込み、反応のエントロピー項由来の効果を改善することが提案されている。新たな一般的光環状付加反応のシントンとして、不飽和カルボニル化合物とジケトンとの縮合で得られる2-アルケニル-6-メチル-4H-1,3-ジオキシン-4-オン類を設計した。

これら2つの方法は共に、反応部位以外に官能基をもち、後続する化学変換が多様性をもつと言う利点がある。本論文はこの観点から、光環状付加反応を天然

物の合成に応用した知見をまとめたもので、6章からなっている。

第1章は、序論で本研究の背景と意義を述べた。

第2章では、本研究の遂行に当たって未解決で残されていた、複数の官能基誘導体の選択的官能基変換法を検討した結果を述べた。この中で、イソプレン及びその合成等価体と2,4-ジオキソペンタン酸メチルの光環状付加体の化学変換によって、2,3,4,4-官能基置換シクロヘキセノンの簡便合成法を見いだした。この方法によると、初めに得られる官能基の種類がすべて異なることから、以後の化学変換に際し、反応部位の識別、選択、保護が容易にできる特徴があり、実際に、フキ科植物の香氣成分、あるいは苦味成分のセスキテルペノイドである、バクケノリド類の全合成に共通の中間体となる基本骨格を構築した。

第3章では、種々の不飽和カルボニル化合物とジケテンとの縮合によって、2-アルケニル-6-メチル-4H-1,3-ジオキシン-4-オン類を合成し、光環状付加反応を行った経緯を示した。分子間反応における $\beta$ -ジケテンの光付加反応では生成物の付加の選択性は専ら、電子論的支配を受けて定まるとされているが、このシントンによる分子内反応における選択性は電子的要因のみならず、分子の反応点以外の立体効果も無視出来ないことが判った。更に、そのような立体構造上の特徴はプロトン核磁気共鳴スペクトルの化学シフトに反映し、構造解析に際して、有用な知見を与えた。更に、分子間反応においては立体障害のために複雑な結果を与える四置換二重結合も円滑に反応し、このシントンによる分子内反応の利点が示された。また、プロト付加体の環開裂変換誘導法として、酸触媒によるソルボリシスの過程と共に金属水素化物を用いる還元的な開環-再開環過程を開発して、酸化度と環員数の異なる脂環誘導体の作り分けに新しい方法を開発した。

第4章では、特に、1-ヘキセン-5-オンとジケテンから得られる2-(3-ブテニル)-2,6-ジメチル-4H-1,3-ジオキシン-4-オンの分子内光付加反応を述べた。分子間反応においては電子密度の低いモノ置換オレフィンと共役カルボニル化合物との光付加反応に対して反応性が低い。然し、この場合は円滑に生成物を与えることが判り、分子内過程の優位性が示された。しかも、生成物の光付加の選択性は通常電子論的予想とは逆の生成物のみを与えた。明らかに、この場合には分子

内の非結合部位の立体効果及び小員環特有の環の歪みの効果によって反応経路が逆転したものと理解される。

第5章では、以上の知見を基に、分子内光環状付加反応をカノコソウ (*Valeriana officinalis*) から得られたシステカロン系セスキテルペノイドであるバレラノンの全合成に適用し、目的を達成したことを述べた。バレラノンは立体配座が固定しないシステカロンに属し、環接合部が共にメチル化されて、四級炭素となっているため、核磁気共鳴スペクトルの解析が困難で、その構造決定の過程で多くの論議を呼んだ化合物で、その全合成もまた、極めて困難とされていた。事実、従来の合成例においては、多くの段階に立体化学的な精密制御が必要であった。本研究においては、分子内光環状付加反応によって、目的物の構造に合致したカゴ型の四員環中間体を経るので、中間段階で立体化学の配慮を要しない利点がある。実際に、2,3-ジメチルブタジエンとメチルビニルケトンのDiels-Alder付加体にジケテンを作用させて得られる2,6-ジメチル-2-(3,4-ジメチル-3-シクロヘキセニル)-4H-1,3-ジオキシン-4-オンを出発物として、立体選択的にバレラノンの全合成を達成した。

第6章は結論で、以上の成果を纏め、将来での展望を述べた。

## 論文調査の要旨

近年、有機合成化学において、光環状付加反応が有効であることが認められ、数々の成果が得られている。中でも、天然有機化合物を中心とする高歪み化合物の合成の分野における成果は極めて多い。著者は本論文において、複数の官能基をもつ誘導体の一般的な合成法の開発を目的として、反応部位以外に二重結合官能基をもつ共役ジエンと $\beta$ -ジケテンとの分子間光環状付加反応、及びマスクされた官能基としてのヘテロ環状化合物の分子内光環状付加反応を研究し、以下に記す注目すべき成果を得ている。

1. 複数の官能基を有する誘導体の選択的官能基変換法を検討して、イソプレンと2,4-ジオキソペンタン酸メチルの光付加体から、ポリ官能基置換シクロヘキセノンの簡易合成法を開発した。この方法によって、新たに、フキ科植物のセスキテルペノイド系代謝産物であるバクケノリドの基本骨格構築法を開発した。

2. 短寿命励起活性種の関わる光化学反応を合成化学的に応用する際の制約を緩和軽減する方法として、

天然物の合成に適する一般的分子内光環状付加反応のシントンを新たに開発した。即ち、不飽和カルボニル化合物とジケテンとの縮合から得られる種々の 2-アルケニル-6-メチル-4H-1,3-ジオキシン-4-オン類が分子内光環状付加反応を起こし、合成化学上有用な環状化合物を与えることを見いだした。

3.  $\beta$ -ジケテンの分子間光付加反応では生成物の付加の選択性が専ら、電子論的支配を受けて定まるのに対し、分子内反応の場合には、付加の選択性は電子的要因のみならず、小員環特有の環の歪みの効果及び非結合部位の立体効果が重要であることを明らかにした。更に、分子間反応においては立体障害の為に複雑な結果を与える四置換二重結合も円滑に反応するなど、分子内過程の優位性を示した。

4. ある種の立体構造を持つカゴ型化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトルにおける特徴的な化学シフトと立体配座との関係を解析し、カゴ型分子の構造解析に有用な指針を示した。

5. それらの光付加体の環開裂変換法として、酸触媒によるソルボリシ的な開裂過程と共に、金属水素化物を用いる還元的な閉環-再開環過程を開発して、同一の付加体から酸化度と環員数の異なる脂環誘導体を作り分ける新方法を開発した。

6. 特に、1-ヘキセン-5-オンとジケテンから得られる 2-(3-ブテニル)-2,6-ジメチル-4H-1,3-ジオキシン-4-オンは反応部位が電子密度の低いモノ置換オレフィンであるにも拘わらず、円滑に生成物を与えた。この事は電子密度による反応性の制約を分子内過程を用いることによって克服できることを示したものである。

7. 分子内光環状付加反応をカノコソウ (*Valeriana officinalis*) から得られたシステカロン系セスキテルペノイドであるバレラノンの全合成に応用し目的を達成した。このものは2つの環接合部の炭素が共にメチル化されて四級であるために、互いに平衡関係にある配座異性体の間の優位異性体の予測が困難な化合物群に属している。これを分子内光環状付加反応に続く短段階の化学変換によって立体選択的に合成したことは顕著な成果と言える。

以上、要するに本論文は光環状付加反応を利用して、セスキテルペンなどの天然物の効果的な全合成を達成したもので、その成果は有機合成化学、天然物化学上、価値ある業績である。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 鬼村 謙二郎 (山口県)  
 学位記番号 総理工博甲第137号  
 学位授与の日附 平成5年3月26日  
 学位論文題目 配座制御に基盤をおく複素環系不斉制御分子の創製研究

論文調査委員  
 (主査) 九州大学 教授 金 政 修 司  
 (副査) 〃 〃 竹 下 齊  
 〃 〃 小 林 宏  
 〃 〃 香 月 勲

### 論文内容の要旨

近年の有機合成化学の重要研究課題の一つに、決められた立体配置の分子骨格を正確に構築できる信頼性の高い合成方法論の導出がある。特に、人体、植物体内のような細密なキラル環境の中でキラルな有機分子が果たす役割の重要性が識認されるに伴い、キラリティーの決まった分子構造をつくり分ける、ひとランク難度の高い精密合成が要求され始めている。

不斉合成には不斉制御子による効率的な不斉反応場の構築が不可欠である。従来の殆どの不斉合成反応例では、不斉制御子部位と反応部位間の配座を金属補助剤などを用いて固定化することにより、効率的な不斉誘導を達成してきた。しかし、金属の存在が反応進行の妨害となる不斉反応ではこの種の不斉制御子は使えないので、分子自らがもつ特徴ある構造規制要素を駆使して、効率的な不斉反応場を構築できる不斉制御子の設計が必須となる。本論文は、アミド結合の配座制御に基盤をおく新規複素環系不斉制御分子の創製研究を行った結果をまとめたもので、5章から成る。

第1章は緒論で、本研究の目的および意義について述べた。

第2章では、アミド結合の配座制御に基盤をおく新規複素環系不斉制御分子として、 $C_2$ 対称性 2,2-ジアルキルイミダゾリジンおよび 4-キラル 2,2-ジアルキルオキサゾリジンを分子設計し、設計思想と合成およびそのアクリルアミド誘導体の配座解析について述べた。アクリルアミド誘導体の温度可変  $^1H$  NMR スペクトルに基づく配座解析によれば、2位がメチル基で

置換されている場合、4位にフェニル、ベンジル、ジフェニルメチル基などのような遮蔽置換基が存在しても、アミド連結結合部位はほぼ独占的に *syn/s-cis* 配座を占めている。しかし、4位にイソプロピル、9-フルオレニル基のような嵩高い遮蔽置換基が導入されると、アミド結合の *syn/anti* 配座比は大きく低下する。さらに、4位にベンジル系遮蔽置換基をもつアミド誘導体では、アクリロイル基プロトンの化学シフト値を基にして、4位置換基のアクリルアミド基に対する立体遮蔽の効率を見積もることができる。すなわち、この系の基底状態における立体遮蔽効率をその磁氣的遮蔽で評価することができる。5位へのメチル基の導入は4位ベンジル置換基の分子運動を規制するので、アクリロイル基への遮蔽効率を著しく向上させる。2位の置換基としてはメチル基とペンタメチレン基とで大差がない。

第3章では、第2章で創製した複素環系不斉制御子の双極性環状付加反応における有用性を調べる目的で、ニトリルオキシドおよびシリルニトロナートとの不斉反応を検討した結果を述べた。C<sub>2</sub>対称性2,2-ジメチル-4,5-ジフェニルイミダゾリジンおよび2,2-ジメチル-4-フェニルオキサゾリジンのアクリルアミド誘導体とベンゾニトリルオキシドとの反応では、ほぼ同程度のジアステレオ選択性が観察された。生成物の構造決定に基づいて、反応の遷移状態にはアミド連結結合の *syn/s-cis* 配座が関与し、ニトリルオキシドは4位遮蔽置換基の反対側のジアステレオ面を攻撃したと結論できる。キララなオキサゾリジンアクリルアミド誘導体を用いたニトリルオキシド環状付加反応におけるジアステレオ選択性は、5位に2つのメチル基を導入すると著しい選択性の向上が見られたことも含めて、配座解析と磁氣的遮蔽に基づく立体遮蔽解析の結果とよく一致している。4-ベンジル-2,2,5,5-テトラメチル誘導体を用いた反応での選択性は93:7に留まったが、磁氣的遮蔽の程度がほぼ同じである4-ジフェニルメチル誘導体では100%の選択性を達成できた。2位にメチル基より大きい置換基を導入することは好結果を与えない。さらに、シリルニトロナートとの反応における選択性は、遮蔽効率の低い4位フェニル誘導体でむしろ高く、遮蔽効率の高いジフェニルメチル誘導体で低い結果に終わった。

第4章では、2,2-ジメチル-4-フェニルオキサゾリジン不斉制御子の双極性環状付加以外の反応における

有用性を調べる目的で、不飽和アミド誘導体への不斉共役付加反応、アミド誘導体から誘導したリチウムエノラートの不斉アルキル化反応について検討した結果を述べた。リチウムエノラートの不飽和アミド誘導体への共役付加反応の選択性は低く、最高でも86:14に留まったが、ドナーとしてキュプラートをを用いた反応では100%の選択性が達成できた。この反応で選択されたジアステレオ面はニトリルオキシド環状付加の場合と同一であることと、観察された高い選択性を基にして、アミドカルボニル基のイオン化を伴わない1,5-不斉誘導の遷移状態を提唱した。ついで、オキサゾリジンのアミド誘導体から発生させたリチウムZ-エノラートを用いたアルキル化反応においては、嵩高いアルキル化剤を用いると選択性が高く、最高95:5のジアステレオ選択性を得ることができる。アミドの *syn* 配座を保ったままアミドエノラートに変換されたとした場合、反応に与かったジアステレオ面は4位遮蔽置換基の反対側の面であった。

第5章は、第2章から第4章までの総括であり、2,2-ジ置換イミダゾリジンおよびオキサゾリジン不斉制御子は、(1)不飽和アクリルアミド誘導体を親双極子として用いる不斉双極性環状付加反応、(2)ドナーとしてキュプラートを用いる不斉共役付加反応、および、(3)アミド誘導体をリチウムエノラートに導いた後での不斉アルキル化反応などにおいて、極めて高い水準の不斉収率を達成できる点で、有機合成化学上有用であると結論した。

## 論文調査の要旨

キラリティーの決まった分子骨格を精密合成することのできる信頼性の高い不斉合成方法論の導出は、近年の有機合成化学の重要研究課題の一つである。高効率的不斉誘導を達成するには、効率的な不斉反応場を構築することが不可欠であり、従来、不斉制御部位と反応部位間の配座を金属補助剤などを用いて固定化し、ジアステレオトピックな遷移状態を区別する手法が用いられてきた。しかし、金属種の存在自体が反応を阻害する場合には、この種の不斉制御子の利用は大きく制約される。そこで、分子固有の特性に基づく構造規制要素を用いる新規な不斉制御分子の設計が必要となる。この背景の下に、本論文は、アミド結合の配座制御に基盤をおく複素環系不斉制御分子の創製と、その有機合成化学における有用性を調べた結果をまと

めたもので、主な成果は次のとおりである。

1. 2,2-ジ置換イミダゾリジンおよびオキサゾリジンのアクリルアミド誘導体は、4位がフェニル、ベンジル、ジフェニルメチル基などのような嵩高い遮蔽置換基で置換された場合でも、アクリルアミド基はほぼ syn/s-cis の単一配座として安定化されるとの観察に基づき、これらの複素環が配座制御を利用して空間的に空いた不斉反応場を構築できる優れた不斉制御分子であることを示した。

2. 4位にベンジル系遮蔽置換基をもつオキサゾリジンのアクリルアミド誘導体の温度可変  $^1\text{H}$  NMR スペクトルデータから syn/anti 配座異性体比と磁氣的遮蔽効率の情報を同時に読み取り、MM2 分子力場計算からの最安定配座構造の情報をも併せて解析した結果、4-ジフェニルメチルおよび 4-ベンジル-5,5-ジメチル誘導体が、一連のオキサゾリジンのアクリルアミド誘導体の中で最も優れたキラリ基質であるとの結論に導いた。

3. 4位にベンジル系遮蔽置換基をもつオキサゾリジンのアクリルアミド誘導体を用いたニトリルオキシド環状付加反応におけるジアステレオ選択性は、前項で述べたスペクトル測定による配座解析および分子力場計算の結果とよく一致し、実際、4-ジフェニルメチル誘導体を用いた反応では 100% の不斉収率を達成している。さらに、この反応において新生するキラリティーは、オキサゾリジン不飽和アミド誘導体の基底状態における安定配座から確実に予測できることを示して、これらの不斉制御分子の合成化学的利点を明らかにした。

4. リチウムエノラートを求核試剤として用いたオキサゾリジン不飽和アミド誘導体への共役付加反応のジアステレオ選択性が低いことは対照的に、キュブラートを用いた 1,5-不斉誘導反応では 100% の選択性を達成することができた。求核試剤の違いによる選択性の顕著な差異はアミドカルボニル基の遷移状態における分極の程度と密接に関係し、キュブラートの共役付加反応がアミドカルボニル基の分極をほとんど伴わない遷移状態を経て進行するとの結論に導いた。

5. オキサゾリジンアミド誘導体のリチウム Z-エノラートを用いるアルキル化反応は、嵩高いアルキル化剤を用いた時には満足できる選択性 (95:5) を示す事実に基づき、オキサゾリジン不斉制御分子を利用する不斉反応において、アミド連結結合の配座制御によ

る剛直な遷移状態の生成が必ずしも高選択性達成のための必要条件ではないと結論した。このことは、オキサゾリジン不斉制御子の不飽和アミド誘導体のみならず、アミドエノラート誘導体が汎く不斉反応に利用できることを意味し、この不斉制御分子の合成化学的有用性を指摘した。

これらの成果は、不斉合成反応の分野に新生面を拓いた点で、有機合成化学、有機反応化学、天然物有機化学上価値ある業績である。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 朴元柱(韓国)  
 学位記番号 総理工博甲第138号  
 学位授与の日附 平成5年3月26日  
 学位論文題目 レーザー蛍光法によるプロセシングプラズマ中の粒子挙動に関する研究

#### 論文調査委員

(主査)	九州大学	教授	村岡克紀
(副査)	〃	〃	西村幸雄
〃	〃	〃	宅間董
〃	〃	〃	前田三男

#### 論文内容の要旨

プラズマを用いた材料加工で、プラズマの熱エネルギーを利用した固体材料の高速精密切断や溶接、微粒子生成などに加えて、最近では低気圧グロー放電を用いた薄膜堆積、エッチングや材料の表面改質がクローズアップされてきた。これらは、材料表面が接するのがプラズマ状の気体だけであることからドライプロセスと呼ばれ、半導体プロセスにおけるドライエッチングやイオンスパッタリングによる薄膜作製など、現在の半導体産業にとって必要不可欠な産業技術として定着している。現在までのこれらのドライプロセス機器の開発は、放電現象が複雑なため、放電パラメーターを変化させたとき得られる薄膜や微細加工結果を対比させる経験的手法がとられてきた。しかし、このいわばプラズマをブラックボックス的に扱うアプローチに限界が見え始め、放電パラメーター・プラズマ・形成物質を系統的に扱う必要が生じてきている。

本論文で取り上げようとしている課題は、低気圧グロー放電を用いたプロセシングプラズマ中の粒子挙動

の解明に関するものである。そのため、プロセッシングプラズマ中の中性粒子の計測法としてきわめて優れたレーザー蛍光法を駆使して、形成物質の性能に本質的役割を果す因子を抽出することを目指したものである。ここで対象とする放電形式はアルゴンガス中の RF マグネトロンスパッタリング及びシランガス中の RF プラズマ CVD である。

本論文は、その研究の結果をまとめたものであり、5 章よりなる。

第 1 章は、現在の産業界において放電プラズマがさまざまな分野で応用されている中で、特に機能性薄膜・新素材作製に利用されている低気圧グロー放電を用いたプロセッシングプラズマの担う役割について述べ、その学問的体系化が要請されている背景と、そこで中性粒子挙動の把握の必要性、及び本研究の意義と要約について述べた。

第 2 章では、本研究で用いたレーザー蛍光法について、その原理と本研究にとって必要な適用条件をまとめた。鉄原子の速度分布計測に対しては、まず原子のスペクトル拡がりを決める要因を整理し、スパッタリング雰囲気中では、鉄原子のスペクトル拡がりはその運動によるドップラー拡がりであることを示し、レーザー蛍光法により速度分布が計測可能であることを示した。次いでその測定のためにレーザーが満たすべき条件を明らかにした。シランプラズマ中のプラズマ CVD における水素原子計測のための二光子励起レーザー蛍光法については、二光子励起に必要な高出力紫外レーザー光によるプロセスガスの解離が最も大きな問題となることを指摘し、また蛍光信号から水素原子密度を決定する原理と測定精度を示した。

第 3 章では、RF マグネトロンスパッタリングにより放出された鉄原子のプラズマ中での輸送過程を明らかにした結果について述べた。まず、測定に用いるレーザー光のスペクトル幅、飽和パラメーターを示し、同計測法による速度分布の計測精度を明らかにした。次いで、種々のガス圧下で、電極からの距離をパラメーターに鉄原子の速度分布を測定し、スパッターされた直後の鉄原子は鉄原子の表面結合エネルギーを用いてトンブソンの式より導かれるのにはほぼ等しいエネルギー分布を有しているが、それが電極から離れるかまたは高ガス圧になるにつれて、徐々に変化して行く様子を示した。その結果は、各条件下での鉄原子の平均自由行程を基準として統一的に整理できることを示

し、鉄原子の速度分布がプラズマ中で変化していく過程は、中性ガスとの衝突による熱化であるとして説明されることを初めて示した。

第 4 章では、シランガスを用いた RF グロー放電プラズマ中の水素原子密度計測への二光子励起レーザー蛍光法の適用について述べた。ここでは、二光子励起のために大出力のレーザーを用いることから、レーザーによるガスの解離が問題となる。それが無視できる実験条件を決定するために、観測位置のレーザーフルエンスを大きく変化させた観測が必要であり、まずそれを行う際の異なる条件下で得られる信号を取り扱う方法について述べた。次いで、水素ガス、シランガスを対象にレーザーフルエンスを変化させてプラズマを発生させた場合と発生させなかった場合とで蛍光観測を行った。水素ガスの場合には、本実験のレーザーフルエンスの範囲ではレーザー光によるガスの解離はないが、シランガスの場合にはプラズマを発生させない場合でも信号が観測された。レーザー波長を掃引して得られる信号強度のプロファイルから、それは水素原子からのものであることを示し、次いでそのレーザーフルエンスに対する依存性から、レーザー光によるガスの解離の影響を無視できる最大のレーザーフルエンスを一般的に決定する方法を求めた。その条件を満たすうえで電極間の水素原子密度分布を計測し、十分な S/N で水素原子密度分布が計測可能であることから、本計測法は同プラズマ中の水素原子密度計測へ適用可能であることを示した。なお、その実験により本実験条件下 (20W, 15mTorr) では両電極間の水素原子密度分布は一様であることを初めて示した。

第 5 章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめるとともに、将来への展望を述べた。

## 論文調査の要旨

グロー放電によりプラズマを形成し、そのプラズマ中の電子により供給ガスを解離および電離させて基板と作用させたり、イオンによりターゲット物質をたたき出して基板に堆積したり、さらには基板を加工・改質する方法はプラズマプロセッシングと呼ばれる。現在では半導体産業を支える不可欠の技術となり、またアモルファス太陽電池や超伝導膜等のような今後の機能性薄膜作成のために重要な役割を果すことが期待されている。ところが、それらプロセスの最適化には、放電電極形状・寸法、電気入力や、ガスの種類・圧力等

を変えて得られる薄膜性能を対比させる経験的手法がとられてきた。これにはいくつかの原因があり、まずそのような方法でも実用化に耐える物質が得られてきたことが大きい。更には、プラズマ現象が複雑な非線形系を構成しており、一つ一つのパラメータの変化から複合状況を予測する線形的ないし系統的アプローチが困難であることが大きかった。特に、深針法やプラズマからの放射光の分光法といった、そのデータをプラズマ量と関連づけるのが困難な測定法しかなかったことも適切なアプローチを困難にしてきた。

ところが、集積度を上げるために加工精度を向上させる必要が生じてきたことや、堆積薄膜の性能を上げたり経時変化を小さくする必要から、より高度のプラズマプロセッシングが求められるにつれて、従来からの試行錯誤的手法の限界が認識され、系統的アプローチへの要求が高まった。しかし異なる作用を行わせるプラズマ生成を広放電条件下で行うものについて、一つの視点からとらえることは不可能である。そこで、目的に対して支配的因子を予測して抽出し、それが放電条件によってどのように変化するか注目し、それと形成薄膜との対比を考える必要が生じてくる。

本論文は、プラズマプロセッシングのうち堆積プロセスとして現在でもすでに広く用いられ、また将来の可能性が大きい RF (Radio Frequency) スパッタリングとプラズマ CVD (Chemical Vapour Deposition) について、形成薄膜の機能に大きな影響を与えていると考えられる粒子挙動に着目して、レーザー蛍光法を駆使して現象を明らかにした研究をまとめたもので、以下の成果を得ている。

(1) RF プラズマ中でターゲットから放出された粒子の速度分布を狭帯域レーザーを波長スキャンして測定する際に、レーザー励起の飽和による見かけ上のスペクトル広がり (パワーブロードニング) の程度を評価している。その結果、スパッター粒子速度分布プロファイルの半値幅を15%以内の歪みで測定するためには、レーザーフルエンスは飽和フルエンスの27倍までは許される事を示している。

(2) RF スパッタリングによる形成薄膜は、放電条件のうちガス圧の影響が大きいことが知られている。すなわち、堆積膜の機能性は目的に応じてガス圧のある値が最適になり、また膜の一様性はガス圧の上昇とともに向上し、堆積速度は低下する。これは、スパッター粒子が放電ガスにより散乱されて、エネルギーお

よび方向性への影響を受けるためではないかと考えられてきたが、直接的な測定データがなかった。本研究では、レーザー蛍光法を用いてスパッター粒子の速度分布を直接測定した結果、(i) ターゲットから測定位置までの距離を固定し、ガス圧を変えると、ガス圧の低い時は物質の表面結合エネルギーをパラメータとするトンプソン分布により表現される速度分布を示すがガス圧上昇とともに室温のマックスウェル分布へ徐々に移行すること、(ii) 同一ガス圧でターゲットから測定点までの距離を離していくと、ターゲット近傍のトンプソン分布から室温のマックスウェル分布に移行することを明らかにしている。(i)、(ii)の結果をターゲットから測定点までの距離  $d$  と、スパッター粒子の放電ガスとの衝突による平均自由行程  $\lambda$  で整理し、トンプソン分布からマックスウェル分布への遷移が  $d/\lambda \sim 1$  で起ることを初めて示している。

(3) プラズマ中の水素原子密度の絶対値を二光子レーザー蛍光法測定データとレート方程式とを対比させることにより求め、それが $\pm 50\%$ 以内の精度で決定できることを示している。

(4) 太陽電池用のアモルファスシリコン薄膜形成のために、シランガス中の放電が用いられている。シランプラズマに対して、二光子レーザー励起のためのフルエンスの大きいレーザー光を照射すると、レーザーによりシラン分子を解離して水素原子を生成し、それを二光子励起した蛍光信号が観測されることを見出している。そこで、レーザー照射による解離の影響のない条件を一般的に導き、それぞれの条件下でのレーザーフルエンスの上限  $(F_L)_{\max}$  を与えている。

また、アモルファスシリコン形成の典型的な放電条件下で、 $(F_L)_{\max}$  以下のフルエンスで測定を行い、電極間の水素原子密度分布を求めている。

以上要するに、本研究はレーザー蛍光法をプロセッシングプラズマの計測に適用する条件を検討し、またそれを用いて堆積プロセッシングプラズマ中の粒子挙動を明らかにしているものであり、プラズマ工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認められる。

~~~~~

氏名(本籍) 李 根 善(韓国)  
 学位記番号 総理工博甲第139号  
 学位授与の日附 平成5年3月26日  
 学位論文題目 遠心加速度場における希薄混合気  
 の火炎挙動に関する研究

## 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小野 信 輔  
 (副査)       "       "       松尾 一 泰  
               "       "       城戸 裕 之  
               "       "       速水 洋

## 論文内容の要旨

内燃機関の燃焼改善のため、近年希薄燃焼の実現に向けての努力がなされている。混合気形成方法や点火方法の改善は言うまでもないが、燃焼促進のために旋回流を利用するための多くの研究が行われてきている。

高効率実現のためには燃焼の促進が重要な課題であるが熱損失も極力少なくしなければならない。スワールを用いて火炎挙動を制御できればこれらの要求を満たす高効率燃焼の実現が可能となる。これは一般に燃焼室の中央で点火すれば実現できるわけであるが、スワールの回転速度が大すぎると半径方向へ伝播する火炎が減速し、場合によっては消炎することもある。また、偏心した位置で点火された火炎は遠心加速度による対流運動によって燃焼室中央に移動し同様な過程をたどる。いくつかの研究で、エンジン燃焼室内のスワールは剛体渦の速度分布になることが知られているが壁面が固定されているため壁面摩擦による乱れの影響も加わって複雑な現象となっている。遠心加速度が層流火炎に及ぼす影響についての研究もあるが火炎広がり減速過程やその程度についてはなお不明な点が多い。

この研究は、遠心加速度が火炎挙動に及ぼす影響を、剛体渦装置を使って、様々な角度から調べ、火炎発達と燃焼促進を最適化する可能性の追求のために行った基礎的研究の結果をまとめたものである。

第1章では、エンジン燃焼室あるいは燃焼器において利用されるスワールの挙動及びそこでの燃焼特性についての従来の研究を調査して、本研究の主題である遠心加速度の影響の問題として取り扱うことのできる研究を取り上げてみた。その結果をもとに本研究の従来の研究に対する位置づけを明らかにし、この論文でまとめる内容の範囲を示し、研究の目的について述べ

た。

第2章では、本研究を行うために、とくに考案した研究装置と実験方法について述べた。この装置では、固定壁の中を流体が旋回運動するのではなく、容器全体が中の流体とともに回転するので静止系からみれば剛体渦となっており、火炎発達による2次流れを別にすれば境界層や乱れの影響を除いて遠心加速度の影響だけを分離して調べることができる。

第3章では、遠心加速度場における火炎挙動の光学観測結果を述べた。本剛体渦装置によって実機なみの遠心加速度を与えることは困難なので低燃焼速度の混合気を用いて遠心加速度の影響が現れやすい条件で検討した。

その結果、燃焼室中心で点火された火炎は半径方向に対称的に伝播して行くが回転角速度、 $\omega_i$ の大きさによって火炎伝播が減速し、場合によっては火炎伝播が停止し、消炎することを明らかにした。また、偏心位置で点火された火炎は伝播につれて火炎面の一部分が燃焼室壁面に接触して消滅するが、遠心加速度が大きくなると火炎塊は伝播しながら燃焼室中心方向に移動する。対流運動によって生じる2次流れのため火炎の広がり挙動は複雑になるが燃焼室中心に到達してからは、対流運動によって生じた乱れ火炎面は層流化現象のため、次第に中心点火火炎と同様な火炎伝播形態となり、減速及び消炎経過をたどることを明らかにした。さらに偏心複数位置で点火した場合も影響の現れる条件は異なるものの同様な経過となることがわかり、中心対称火炎の減速、消炎機構が基本的に重要であることを明らかにした。

第4章では、中心対称伝播火炎の減速及び消炎機構について検討した結果を述べた。

まず、火炎伝播に大きな影響を及ぼす火炎性質について検討し、 $\omega_i$ が一定の場合には燃焼速度の小さい火炎で、特に予熱帯が厚い火炎が火炎域での擾乱を受け易くなることを明らかにした。また、火炎構造に影響する熱拡散率  $a$  と反応分子の分子拡散率  $D$  の関係について調べ、 $a > D$  の場合には伝播阻害を受けにくいメタンの希薄混合気のように  $a < D$  の場合には影響が顕著になることを明らかにした。このような検討結果から火炎域が擾乱を受ける火炎前面の流れについて検討した。その結果、燃焼による火炎膨張によって外周方向へ移動した未燃気体が外周部気体に引きづられてせん断流れが生じることを実験及び角運動量保存

を仮定した理論解析から明らかにし、中心付近の既燃部分の流体と未燃域の流体との間に相対運動を生じることによる未燃気体への熱移動の助長が火炎伝播抑制の主な原因と考えられることを明らかにした。

第5章では、点火位置が異なる場合の火炎挙動を詳細に検討した結果について述べた。また、光学観測結果に加えて燃焼圧力の解析によってその挙動を一層明らかにした。とくに偏心位置で生じた火炎の対流運動速度とその結果生じる2次流れに依存した火炎速度の比がある一定値以上になると消炎が現れることを明らかにした。また、燃焼圧力計測によって2次元的観測火炎の3次元的広がり の推定から火炎の合体、壁面による消滅時の挙動をより詳細に明らかにした。さらに、伝播阻害による消炎時間は光学観測結果からも圧力測定結果からもほぼ一致し、光学観測による火炎伝播の停止、消炎時には燃焼率がほぼ0となっていることが分かり、消炎半径の計測値が妥当なことを確認した。

第6章は総括で、本研究で明らかになったことを要約してまとめを行った。

## 論文調査の要旨

火花点火機関の高効率化のために希薄混合気燃焼方式の実現に向けて多くの努力がなされてきており、混合気の形成方法、点火の方法、旋回流動（スワール）の利用方法など燃焼促進の観点からも多くの検討が行われてきている。

希薄燃焼方式においては、もともと燃焼速度の遅い火炎を取り扱うことになるので燃焼の促進は重要な課題であるが同時に熱損失の低減もはかる必要がある。とくにスワールによって燃焼促進をはかる場合にはこの点に留意しなければならない。実機におけるスワール回転速度はエンジン回転速度の数倍あり、その回転流れ場での遠心加速度は数百Gから千Gに達し、スワール中の火炎は、乱れによる燃焼域の拡大の他に遠心加速度の影響を受けて複雑な挙動を示すことになる。

本論文はスワールを用いて火炎の挙動を制御し、熱損失の少ない燃焼促進による高効率実現のための基礎研究として、とくに遠心加速度あるいは火炎に相対的な回転流れ場が火炎伝播挙動に及ぼす影響について検討した結果をまとめたものである。

実機燃焼室では、固定された静止壁に囲われた空間で混合気がスワール運動しているために壁面摩擦の影響を受けることや、吸入時の乱れの影響などのため火

炎の挙動は複雑なものとなるが、スワールの周方向平均速度分布はほぼ剛体渦的になることが多い。著者はこのことに着目して、燃焼容器を回転させる方法で剛体渦をつくって混合気の回転の影響だけを分離することによって、その火炎伝播への影響について様々な角度から調べている。

著者はまず、回転する燃焼室の中心から発達する層流火炎について低燃焼速度の混合気を用いて検討し、半径方向へ対称的に伝播する火炎が回転速度の大きさによって火炎伝播の減速が現れ、場合によっては消炎することを見いだしている。また回転流れ場においては、火炎が生じる位置によらず火炎塊が遠心加速度の影響を受けて中心に移動し火炎伝播の減速・消炎過程が現れることを明らかにしている。

ついで著者は、中心対称火炎の減速・消炎過程が基本的に重要であるとしてその機構について検討している。性質の異なるさまざまな火炎について実験的に調べ、火炎の厚さ、燃焼速度、混合気の熱拡散速度と燃焼反応の不足成分の分子拡散速度との相対関係が大きく作用することを明らかにしている。さらに火炎発達にもなって現れる相対流れについて解析し、火炎域と未燃域に回転速度差が生じることを実験的、理論的に明らかにして、その境界に生じるせん断流れが火炎伝播の減速・消炎の主原因の一つであることを示している。また、乱れ火炎伝播の減速過程には既燃域と未燃域の密度差に基づく成層化現象が大きく関与していることを指摘しその現象の観測に成功している。

さらに著者は、火炎塊の対流運動と火炎の広がりとの関係して火炎伝播の減速・消炎の程度は火炎の発生位置によって異なってくることに着目してその条件について検討している。その結果、対流運動によって燃焼室中央へ移動した火炎が中心対称伝播形態になるときの直径ができるだけ大きい方が望ましいことを明らかにしている。また、偏心位置で発生した火炎の対流運動速度と火炎の広がり速度の比がある値を超えると消炎が現れることを示し、消炎限界に対する燃焼の早さとスワール回転速度の相似関係を見いだしている。さらに、光学観測に加えて燃焼圧力変化を解析してこれらの火炎挙動を一層明らかにしている。すなわち、複数火炎の合体や燃焼室外周壁面での火炎の消滅過程などをより詳細に検討して、外周壁からある距離はなれたところで複数個の火炎を発生させることで火炎の減速を回避し、熱損失の低減をはかることができる可能

性を示唆している。

以上要するに、著者は本論文において、エンジン燃焼室のスワール中の火炎挙動について遠心加速度の影響だけを分離する方法で調べた結果、スワール自身による火炎発達への阻害作用が存在することを見だし、点火方法と関連させたスワール利用による初期火炎制御の多角的検討によって最適燃焼実現のための指針を与えたものでその成果は燃焼工学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) デイラオ カルメロ オスメニア  
(フィリピン)

学位記番号 総理工博甲第140号

学位授与の日附 平成5年3月26日

学位論文題目 Theoretical Study on Tubulent Film Condensation of Pure and Mixed Vapors inside a Vertical Tube (純蒸気及び二成分混合蒸気の鉛直管内乱流膜状凝縮に関する理論的研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 藤井 哲  
(副査) 〃 〃 尾添 紘之  
〃 〃 本田 博司  
〃 〃 福田 研二

## 論文内容の要旨

蒸気圧縮式熱変換（ヒートポンプ・冷凍）システムにおいて、二種類以上の冷媒を混合した多成分混合冷媒は、システムの性能を向上させる、システムの運転状態を適性圧力範囲に維持するなどの可能性があるので注目されている。そして、その伝熱特性の解明はシステムの要素機器（凝縮器及び蒸発器）の最適設計法を確立する上で重要な課題である。

凝縮に関する従来の理論的研究は、純蒸気鉛直平板上での層流自由対流膜状凝縮に関する Nusselt の理論（1916年）に始まり、純蒸気や多成分混合蒸気が平板上、円管上、水平及び鉛直管内で凝縮する場合について数多くなされている。しかし、鉛直管内凝縮の研究の大部分は、流れが層流の場合、あるいは蒸気速度が比較的速い乱流の場合に限られており、蒸気速度と

重力の影響が共に重要となる乱流共存対流凝縮に関する知見はほとんど得られていない。

本論文は、純蒸気及び二成分混合蒸気が鉛直平滑管内で膜状凝縮する場合について理論解析を行い、凝縮液膜の熱伝達、鉛直管内の圧力分布、蒸気コア及び凝縮液膜内の物質伝達の基本特性の解明を試みたものである。

第1章では、純蒸気及び二成分混合蒸気の鉛直管内凝縮並びに流下液膜に関する従来の研究を概説し、問題点を明らかにした。そして、本論文の意義、目的及び構成を示した。

第2章では、まず、過熱二成分混合蒸気の鉛直平滑管内での膜状凝縮に関する基礎式、境界条件及び気液界面での適合条件を示した。ついで、理論解析の際の凝縮液膜及び蒸気相における管軸方向運動量、エネルギー及び低沸点成分質量の保存式の取扱い方法、並びに理論解析に用いる凝縮液膜の渦粘性係数に関する三つのモデル（1.層流モデル、2.二層モデル、3.Karman の三層モデル）について記述した。

第3章では、第2章で示した基礎方程式を数値的に解くための方法及び手順を詳述した。

第4章では、過熱純蒸気 HCFC22 が共存対流凝縮する場合について理論解析と実験との比較を行った。局所壁面熱流束の実験値に比して、液膜が層流であるとした解析結果は低い値、液膜が Karman の三層モデルに従うとした解析結果は高い値をとること、及び二層モデルにおける渦粘性係数のパラメータ  $a_0$  を蒸気レイノルズ数の関数として与えた解析（以下二層モデルによる解析と呼ぶ）結果は実験値と非常によく一致することを示した。ついで、二層モデルによる解析により、蒸気バルク温度は凝縮終了点まで飽和温度よりも高いこと、蒸気クオリティは凝縮器入口近傍で熱平衡クオリティに比して低く、下流に行くにつれて熱平衡クオリティに近づくこと、蒸気質量速度が約 200～500kg/(m<sup>2</sup>s) の範囲では蒸気流による気液界面せん断力及び液膜に作用する重力のいずれも無視できないこと、液膜の熱伝達特性は鉛直平板上の共存対流凝縮熱伝達に関する上原らの実験式では表せないことを示した。

第5章では、第4章の二層モデルのパラメータ  $a_0$  の極限值（蒸気レイノルズ数が零の場合）を求めるために、蒸気流による気液界面せん断力が液膜に作用する重力に比して無視できる場合の飽和純蒸気の凝縮を

取り扱った。adの極限值を9とすれば、二層モデルの解析結果は、純蒸気 CFC113 及び CFC11 の鉛直平板上の凝縮に関する上原らの実験結果と±10%程度の差異で一致することを示した。

第6章では、蒸気流による気液界面剪断力に比して液膜に作用する重力が無視できる場合の過熱純蒸気 CFC113 の凝縮に関して、理論解析と Goodykontz と Brown の実験との比較を試みた。そして、彼らの実験結果を整理して得られた気液界面剪断力の実験式を用いた二層モデルによる解析結果は、液膜の熱伝達特性に関して、実験結果と±20%程度の差異で一致すること、また、用いる気液界面剪断力の実験式によっては、解析結果は実験結果とまったく異なる傾向となることを示した。

第7章では、50mol% HCFC22+50mol% CFC114 混合冷媒が共存対流凝縮する場合について取り扱った。局所壁面熱流束に関して、第4章における二層モデルを混合冷媒の液膜に適用した解析結果は実験結果とよく一致すること、Karman の三層モデル及び層流モデルによる解析結果は、それぞれ実験結果に比して高めの値及び低めの値となることを示した。ついで、凝縮液膜内の物質拡散係数を無限大（液膜内の濃度分布はない）とした解析結果は二層モデルによって物質拡散係数を求めた解析結果とよく一致することを示した。さらに、混合冷媒の凝縮特性（蒸気、気液界面及び液の温度、壁面の熱流束、凝縮質量流束の管軸方向分布など）について考察した。

第8章では、第7章までの結果をもとに、純蒸気及び二成分混合蒸気が強制対流凝縮、共存対流凝縮、及び自由対流凝縮する場合について、液膜の熱伝達特性を予測するための半実験式を提案した。半実験式による予測値と実験値との差異は±10%程度であった。

第9章では、本論文の主な成果をまとめた。

### 論文調査の要旨

混合媒体の採用によって蒸気圧縮式熱交換システムの性能向上をはかることを目的とした基礎的研究が十数年来活発に行われてきたが、最近地球環境保全のために、代替フロン候補の一つとして新混合媒体を用いたシステムの開発が一層緊急を要する課題となった。本研究はこのシステムの構成要素の一つである管内凝縮器に関連するものである。

著者は純成分蒸気及び二成分混合蒸気が鉛直平滑管

内で乱流膜状で完全凝縮する場合について、熱伝達、物質伝達及び圧力降下に関する理論解析を行った。それは、軸対称現象としてとらえることができるため、比較的厳密な数値解析を行うことができる系であるが、実機には水平管が多く使用されるので、鉛直管についての従来の研究は層流液膜の場合と乱流強制対流凝縮の場合に限られ、実際の現象に対応する乱流の強制・自由共存対流凝縮に関する理論的研究は行われていなかった。

本研究に際し、著者は次の方法をとっている。まず、支配する保存式系を境界層概念を導入して厳密に記述し、二相流の気液界面剪断力に関する実験式を用いて、純蒸気の場合の液膜の解を求め、それから得られる熱伝達特性を実験結果と比較して、新しい乱流モデルを確定する。次にそれを二成分混合蒸気の場合に適用して保存式系を解き、実験結果と比較する。更に、得られた数値解を基にして局所熱伝達係数の整理式を作製する。以下に主な成果を列挙する。

(1) 過熱純蒸気の凝縮の場合について、著者は無次元うず動粘度  $\epsilon_m/\nu$  が次式で表される二層乱流モデルを提案している。

$$\begin{aligned} 0 < y^+ \leq y_s^+ & \quad \text{で} \quad \epsilon_m/\nu = 0 \\ y_s^+ < y^+ & \quad \text{で} \quad \epsilon_m/\nu = (y^+/a_D) - 1 \end{aligned}$$

$$a_D = 9 - \frac{Re^{0.83}}{1.1 \times 10^4} \quad (0 < Re \leq 4.53 \times 10^5)$$

$$a_D = 4.5 \quad (4.53 \times 10^5 < Re)$$

ここに  $y^+$  は冷却面からの無次元距離、 $Re$  は主流蒸気のレイノルズ数である。この  $\epsilon_m/\nu$  の式及び気液界面剪断力に関する植田の式を用いて得られた解は、局所の壁面熱流束、断面平均温度、熱伝達係数に関して、広範囲の蒸気流速にわたる実験結果とよく一致している。また管断面内での相平衡の仮定と熱収支より算出される平衡蒸気クオリティは実験結果とよく一致している。蒸気温度の計算値は過熱状態が管の出口まで持続する事を示し、管入口近くで飽和状態となる実験結果と著しく異なるが、これは、物理モデルにミスト発生が考慮されていないことによると考えられる。

(2) 管入口の蒸気流速が非常に高い場合（マッハ数約0.5以上）には、それに応じた二相流の気液界面剪断力に関する式と上記の  $\epsilon_m/\nu$  の式を用いて解いた結果は、伝熱特性に関する実験結果とよく一致する。

一方、蒸気流速が非常に小さい場合には、上記の式において  $ad=9$  の一定値を与えた解で十分正確な伝熱特性を予測できる。

(3) 二成分混合蒸気の凝縮の場合には、著者は気相側の熱伝達及び物質伝達には静止膜理論の成果を応用し、液膜には上記の  $\epsilon_m/\nu$  の式と気液界面剪断力の植田の式を用いて数値解を求めている。それは壁面熱流束分布については R22+R114 混合蒸気の実験結果とよく一致している。蒸気クオリティ、蒸気温度、熱伝達係数については蒸気流速が低い場合、あるいは管の下端近くで、実験値との差が若干大きくなるが、これは実験値の精度にも再検討すべき問題があると考えられる。更に理論計算においては、液膜内の濃度は気液界面濃度と等しいとみなしてよいことが明らかにされている。

(4) 著者は計算結果より、液膜の熱伝達係数の無次元式を提案している。強制対流凝縮域のヌセルト数  $Nu_F$  はロックハルト・マルチネリパラメータ、二相レイノルズ数及びプラントル数の関数、自由対流凝縮域のヌセルト数  $Nu_C$  はガリレオ数、二相レイノルズ数及びプラントル数の関数になっている。更に、管全体の伝熱特性を表すヌセルト数  $Nu$  は  $(Nu_F^{1.4} + Nu_C^{1.4})^{1/1.4}$  で表される。この式は純蒸気の実験結果を  $\pm 10\%$  の精度でまとめることができる。

そのほか、著者がグラフに示している圧力、剪断力、凝縮質量流束などの軸方向分布は、鉛直円管内凝縮の特性を理解するのに役立つ。

要するに、本論文は新しい乱流モデルの導入によって、純蒸気及び二成分混合蒸気が鉛直管内において乱流膜状で完全凝縮する場合の特性を理論的に解明したものであり、熱エネルギーシステム工学上価値ある業績である。よって本論文は、博士(学術)の論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 莫 雲 (中国)

学位記番号 総理工博甲第141号

学位授与の日付 平成5年3月26日

学位論文題目 Transient temperature-stratified flows (過渡温度成層流に関する研究)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 尾添 紘之

(副査) 〃 〃 藤井 哲  
〃 〃 藤井 丕夫  
〃 〃 宮武 修

## 論文内容の要旨

押し出し流れと完全混合流れは装置内の流動状態の両極限であり、すべての流れはこの両極限の流れの間のどこかにあるとよく考えられている。しかし、これらの流動形態は等温流れに限定されるものである。実際の生産プロセスでは等温流れは非常に限定され、異なった温度の流体の操作がよく行われている。異なった温度の流体が装置内を流れると、重力の影響のため、高温流体が上のみ、低温流体が下のみ流れるという温度成層の流れになる場合がある。例えば、温度成層流は発電所からの温排水にも見られる。

本論文では、ある高温流体が低温流体の存在する直方体容器に流入する場合における温度成層流の過渡特性を数値計算と実験の両面から解明する。

本論文は5章から構成される。

第1章では、本研究に関連する従来の研究を検討し、本研究の意義と目的を明らかにした。

第2章では、縦横比が2の水平方向に細長い直方体容器内の水の温度成層流の置き換わるプロセスの過渡特性に対して、浮力と慣性力の比  $Gr/Re^2$  ( $0 \sim 2323$ ) を変え、二次元層流モデルで数値解析を行った。これより、平均温度が定常平均温度の99%になるのに要する時間である過渡時間を得るとともに、この過渡時間と押し出し流れ時間との比を  $Gr/Re^2$  に対して求めた。

その結果、二種類の流れ、すなわち置き換る流れと置き換わらない流れの領域図を得た。 $Re=100$  では無次元パラメータ  $Gr/Re^2$  が27と132との間で流れの形態が切り替わった。容器内の流れ場と温度場を過渡の速度ベクトル線図、等流れ関数線図と等温線図で示した。

$Gr/Re^2$  が非常に小さい場合、流動場は等温流とほぼ同じ過渡特性を示すが、 $Gr/Re^2$  が増加するとともに過渡特性はより複雑となる。つまり、高温水は入り口の付近で上昇し容器の天井面に沿って速く流れるのに対し、低温水は渦を形成し、下方で長く滞留する。最終的に置き換わった場合には、低温水が高温水に押し出されて等温流れとなる。置き換わらなかった場合には、温度成層流れが長時間容器内に保たれる。計算で得られた流動場は以前の実験結果とよく一致した。

第3章では、三次元流モデルを用い、 $X:Y:Z=$

2:1.5:1の長さ比を持つ水平直方体容器内における空気温度成層流の非定常数値計算を行った。 $Gr/Re^2$ が0~100の間で、低温流体が置き換わる場合と置き換わらない場合の臨界域付近で $Re$ と $Gr$ 数を変化させた。容器内の平均温度と最大速度の応答曲線から容器内空気温度成層流の置き換わる状態を求め、層流領域における $Gr/Re^2$ と $Re$ の相関図を提案した。 $Re$ 数が10, 100及び1000の場合に、それぞれ各時刻における幾つかの断面の速度ベクトル図と等温線図を用い、三次元的な容器内の流れ場と温度場を上述の二種類の流動形態について示した。これより温度成層流が存在する時、二次流れも存在することが示された。

第4章では、高さ10cm, 奥行き15cm, 流れ方向20cmの容器内の空気温度成層流可視化実験を行い、同時に容器内の空気温度応答を熱電対で測定した。例えば $Re=25$ の時、完全混合流としたら3.9分、押し出し流れだとすれば1分で置き換わるはずだが、7[K]の温度差に対応する $Gr/Re^2=1488$ で、温度成層流が17時間経過しても安定に持続し、第3章での置き換わらない流れが実証された。

第5章では本論文の総括を行った。

## 論文調査の要旨

化学工場の装置の設計や操業条件の設定等においては、装置内流動形態として、押し出し流れと完全混合流れの両極限状態を想定することがよく行われているが、これは流動流体が等温流であるという暗黙の前提に立っている。しかし実際の生産プロセスでは等温流はむしろ非常に限定され、例えば低温流体の中に高温流体が入ってくるということはよく起ることであり、この時、温度成層流と言われる流れが発生する。この例として蓄熱槽内の流れとか、発電所からの温排水の流れとかがよく知られている。また、工業的には電気集塵機内や火炉内にも発生している。

著者は直方体容器内の低温流体に水平方向から高温流体が流入する場合の温度成層流の過渡形成特性を数値解析と実験の両面より検討し、以下のような結果を得ている。

(1) 著者はまず高さ $h$ と水平流れ方向長さ $L$ の比が1:2の二次元鉛直断面内の水の温度成層流の過渡形成過程について二次元層流モデルを用いて数値解析を行っている。関連の無次元数はレイノルズ数 $Re$ とグラスホッフ数 $Gr$ である。 $Re=100$ で、浮力と慣性力の比

$Gr/Re^2=0\sim 2300$ の範囲で数値計算している。そして、 $Gr/Re^2$ が27以下では当初存在した低温流が高温流に置き換わる流れ、132以上では、置き換わらない流れになることを見出ししている。この結果は、実験結果とも良好に一致している。すなわち、容器内の低温水の中に高温水がステップ的に水平方向から流入すると、入口近くで高温水は急激に上昇し、容器内の天井面に沿って速く流れるのに対し、低温水は渦を形成し、下方で長く滞留する。 $Gr/Re^2$ が小さい場合には全部高温水に占められるのに対し、 $Gr/Re^2$ が大きい場合には温度成層流が長時間保たれる。またこの二つの流動形態のそれぞれについて、時々刻々の速度ベクトル図、等流れ関数線図、等温線図を示し、過渡特性の詳細を明らかにしている。

(2) さらに三次元層流モデルを用い、高さ、水平流れ方向長さ、横幅の長さの比が1:2:1.5の直方体容器内の空気過渡流動特性の数値解析を行っている。計算条件は $Re=10\sim 2000$ で $Gr=0\sim 2\times 10^8$ の範囲( $Gr/Re^2=0\sim 100$ )で、計63種の条件について第2章で得られた二つの流動形態の遷移域を中心に計算を行っている。そして $Re$ 数と $Gr/Re^2$ 数を座標軸にとった流動様式図を提案している。また二次流れを含めた三次元流動形態を一連の速度ベクトル図、等温線図で表示し、過渡特性を明らかにしている。

(3) 高さ10cm, 水平流れ方向20cm, 奥行き15cmの容器内の空気について $Gr/Re^2=0\sim 1500$ で非定常温度成層流の可視化実験を行うと共に、温度の時間的変化も測定している。そして例えば $Re=25$ ,  $Gr/Re^2=1500$ の場合、置き換わり時間は押し出し流れとすれば約1分、完全混合流れとしても約4分であるが、実験結果によれば、17時間を経過しても安定な温度成層流が形成されたままであることを見出し、数値解析結果を実証している。

以上を要するに本論文は、水や空気の流体流で、異なる温度の流体がステップ的に水平方向から直方体容器内に流入する場合について、流れと温度の過渡特性を実験と数値解析の両面より検討し、第三の基本的流動形態である温度成層流の特性を明らかにしたものであり、熱エネルギーシステム工学上、価値ある業績であり、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 権 五 鳳(韓国)  
学位記番号 総理工博甲第142号  
学位授与の日附 平成5年3月26日  
学位論文題目 並列グラフィックス・マシンの構成方式の研究

## 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 安浦 寛人  
(副査)       "       "       雨宮 真人  
              "       "       "       牧之内 顕文  
              "       "       "       岩間 一雄

## 論文内容の要旨

コンピュータ・グラフィックス(Computer Graphics, 以下CG)とは, モデリング・データから映像を生成する技術であり, その優れた表現力のため, 広く種々の分野で用いられている。

CG処理はその計算量が多いので, 処理アルゴリズムを問わず並列処理が採用されている。特に, 現実感表出に優れる3次元映像生成手法であるレイトレーシング法は, 映像の生成に膨大な時間を要するので処理の高速化が課題になっており, 光線処理の独立性を用いてマルチプロセッサによる並列処理の研究が盛んに行われている。これに伴いマルチプロセッサを構成する要素プロセッサの高速化も重要なテーマとなっている。

レイトレーシング法は光線単位の並列性以外に, 物体空間単位, 時間単位, 命令単位の種々の並列性を有している。本論文ではこれらの並列性に基づいて, マルチプロセッサ, マクロパイプライン, VLIW処理を用いた一層の高速化が期待できる並列レイトレーシング・マシンの構成方式に関して, 体系的にまとめると共に, マシンの構成例を示し, その構成方式の妥当性をシミュレーションによって評価・検証している。

本論文は8章から構成されている。第1章は, 3次元グラフィックスと並列マシンについて述べ, グラフィックス処理と並列処理との親和性について明らかにしている。また, グラフィックス・マシンの構成の際に考慮すべき事項を明確にし, 種々のグラフィックス・アルゴリズム中でレイトレーシング法を本研究で選択した理由について述べている。

第2と第3章では, レイトレーシング・マシンの構成に関する基本事項についてまとめている。

第2章では, レイトレーシング・マシンの性能を最

大限に引き出すために必要なレイトレーシング法の高速化技法について述べている。高速化技法にはソフトウェアによる方法とハードウェアによる方法がある。ソフトウェアによる方法は, 物体と光線の交差判定回数の削減による方法である。また, ハードウェアによる方法は, レイトレーシング法に内在する多様な並列性を用いて, システムを構築して, 交差判定の高速処理を達成する方法である。これらの方式について紹介するとともに, 並列レイトレーシング法を用いたマシンを分類し, そのシステム例を挙げている。

第3章では, 第2章のレイトレーシング法の高速化技法の中で本マシンが採用した項目を列挙し, その選択理由を明らかにしている。これらの選択の妥当性は, 逐次処理による映像生成時間を測定して検証されている。最後に, これらの高速化技法を用いた並列レイトレーシング・マシンのプロトタイプを示している。

第4章から第6章では, 並列レイトレーシング・マシンの要素プロセッサの具体的な実現例に関する研究成果についてまとめている。第4章および5章では, 要素プロセッサの構成を, 第6章では, 詳細設計を示している。

第4章では, レイトレーシング法を物体探索ステージ, 交点計算ステージ, 輝度計算ステージの3ステージに機能分割し, それらをオーバラップ処理する3MPRT(3-stage Macro Pipelined Ray Tracing)アルゴリズムを提案し, このアルゴリズムを用いて, 専用要素プロセッサ3MPPE(3-stage Macro Pipelined Processing Element)を構成している。また, 3MPPEのソフトウェア・シミュレータによる性能評価の結果を示している。性能評価の結果, マクロパイプライン処理により最低1.4~最高1.82倍の性能向上が得られている。

第5章では, まず, 3MPRTマシンの各ステージの負荷の不均衡の割合を知るために負荷を測定し, 3MPRTマシンの各ステージに必要な並列度を決定している。VLIW方式による並列処理を行うために各ステージ・プログラムを分析し, 命令レベルで並列性を調べている。続いて, これらの並列性を基にして, 3MPRTマシンの各ステージの概要設計を示している。最後に, 命令レベルの並列処理を用いた3MPRTマシンのソフトウェア・シミュレータによる性能評価の結果を示している。性能評価の結果, VLIW処理により最低2.08~最高3.87倍の性能向上が得られている。

第6章では、第4章、5章で構成した3MPRTマシンの詳細設計について述べている。3MPRTマシンの詳細設計の際に、各ステージに必要とされるタスクを明確にし、各タスクのステップ数が命令レベルの並列性の導入によって、大幅短縮されることを示している。各ステージは、ほぼ同一構造であり、機能ユニットの数のみ異なる構成となっている。各ステージの設計は同様なVLSIビルディング・ブロックで行っており、制御はマイクロプログラム方式を用いて、各機能ユニットはパイプライン化している。

第7章では、提案した3MPPE方式の妥当性を検証している。高速レイトレーシング法としてよく用いられるオクトリ分割法、ボクセル分割法とここで提案した2階層空間等分割法を比較している。まず、その3ステージ・パイプライン処理法を示し、シミュレーションにより、各々について性能評価を行い、2階層空間等分割法が他の方法に比べて最高19倍高速処理可能であることを示している。

最後に第8章において、本研究をまとめると共に、今後の課題を明らかにしている。

## 論文調査の要旨

レイトレーシングは3次元図形表示の一手法であり、その優れた表現力のため、種々の応用分野で用いられるようになってきた。しかし、処理量が画素数と表示物体数の積に比例するため、膨大であり、並列処理による高速化が課題になっている。レイトレーシングは光線単位、物体空間単位、時間単位、命令単位の並列性を有する。本論文では、これらの並列性に基づいて、マルチプロセッサ、マクロパイプライン、VLIW（超長形式命令、Very Long Instruction Word）処理を用いた並列レイトレーシング・マシンの構成方式に関して、体系的にまとめると共に、斬新な構成方式・機構を提案している。さらに、それらの機構を組み込んだ並列レイトレーシング・マシンの性能をシミュレーションによって評価している。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

(1) レイトレーシングに適用できる3レベルの並列処理、すなわち、i) 光線の処理が独立なことを利用した画素単位のマルチプロセッサ・レベルの並列処理、ii) 1本の光線の処理を3つのステージで機能分割するマクロパイプラインによるプロセッサ・レベル並列処理、iii) 物体探索および交点計算ステージでの

命令レベル並列処理、を組み合わせた斬新なマルチレベル並列システムを提案し、レイトレーシングの高速化を図っている。

(2) 従来主にソフトウェア技法として使われていた高速レイトレーシングを取り入れた新しいハードウェア・レイトレーシング3MPRT (3-stage Macro Pipelined Ray Tracing) を提案し、専用ハードウェア・アルゴリズムによりパイプライン化している。さらに、3MPRTアルゴリズムを直接実装する要素プロセッサ3MPPE (3-stage Macro Pipelined Processing Element) の設計、評価を行い、レイトレーシング専用VLSIチップの実現の可能性を示している。単純な実現に較べてマクロパイプライン処理により、最低1.04倍～最高1.82倍、VLIW処理により最低2.08倍～最高3.87倍の性能向上が可能であることを示している。また、3MPPEの性能は空間分割数に強く依存することを明らかにしている。

(3) 高速レイトレーシング・アルゴリズムの一種である2階層空間等分割法を提案し、同種のアルゴリズムであるボクセル分割法およびオクトリ分割法と比較している。2階層空間等分割法がボクセル分割法より大幅なメモリ削減が可能であることを明らかにし、処理速度も、2階層空間等分割法がボクセル分割法、オクトリ分割法よりは高速であることを示している。特に、2階層空間等分割法を用いたレイトレーシングにおける物体参照の局所性を、シミュレーションにより測定し、CG (Computer Graphics) データには物体参照の高い局所性が存在することを明らかにし、高速レイトレーシングを用いたグラフィックス・マシンにおいてデータ・キャッシュ使用の有効性を示している。

(4) 3DDDA (3-Dimensional Digital Differential Analyzer) はボクセル構造体を探索する一方法である。本論文では3DDDAをハードウェアによって、逐次的に23ステップかかる処理を15ステップに高速化し、さらにハードウェアによる命令レベルの並列処理により4ステップに短縮して、6倍程度の性能向上を達成している。

また、このような性能改善の出来るVLIW型プロセッサ・アーキテクチャの提案を行っている。

以上要するに、本研究はレイトレーシング専用並列マシンに関してそのシステム要求と実現法を明確にするとともに、それらに対するハードウェア/ソフトウェアによる均衡のとれた設計手法を実証的に提示した

もので、情報システム学上寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる。

~~~~~

氏名(本籍) 齊藤 郁雄(熊本県)  
 学位記番号 総理工博乙第177号  
 学位授与の日付 平成5年3月26日  
 学位論文題目 都市環境解析におけるリモートセンシングデータの応用手法に関する研究

論文調査委員  
 (主査) 九州大学 教授 片山 忠久  
 (副査)       "       "       藤井 哲  
               "       "       渡邊 俊行  
               "       "       萩島 哲

### 論文内容の要旨

都市域においては、人口の集中および産業活動の活発化に伴い、緑地の減少、生態系の破壊、ヒートアイランド現象、大気や水の汚染など様々な環境問題が生じてきている。環境問題の解決策を検討するためには、客観的かつ定量的な各種環境情報の入手が不可欠となるが、現状では十分整備されているとは言えない。

本論文は、都市環境解析におけるリモートセンシングデータの応用手法を確立することを目的として、都市環境情報の収集・整理・解析・評価の手法について総合的に検討したものである。

第1章では、研究の目的、関連する既往の研究および本論文の構成について述べた。

第2章では、リモートセンシングデータの解析原理および一般的解析手法について述べ、都市環境解析にリモートセンシングデータを応用する場合の特殊性について論述した。

第3章では、複雑な土地利用形態を有する都市の環境解析に有効な航空機 MSS データの前処理手法として、幾何補正手法と走査方向でのノイズ成分の除去法について検討した。まず、幾何補正手法に関しては、本研究で提案した重複分割内挿法を用いることにより、飛行方向の領域が大きい画像においても連続的で歪みの小さい幾何補正を行えることを示した。次に、走査方向でのノイズ成分は、主に走査方向と太陽光線のなす角  $\theta_{si}$  の変化に伴うバ斯拉ディアンズの変動の影響

であり、光の通過空気量や地物の陰影の影響は比較的小さいことを明らかにした。また、走査角  $\theta_i$  および走査方向と太陽光線のなす角  $\theta_{si}$  を変数とする2次式からなるノイズ成分の除去式を提案し、その効果を検証した。さらに、本章で提案した重複分割内挿法およびノイズ成分の除去式を併用することにより、複数の航空機 MSS 画像を用いて広域画像の作成が可能であることを示した。

第4章では、リモートセンシングの特徴を生かして熊本市および都市内緑地の熱環境と地表面温度分布、土地被覆分布の関係について検討した。その結果、市中心部と郊外の気温差は1980年で早朝約2℃、日中約4℃、1990年で早朝約3℃、日中約5℃であり、高温域は土地開発の進んでいる市南部や東部に広がりつつある状況を明らかにした。植生の被覆率と気温の相関係数は日中で約0.68、早朝で約0.75という結果を得た。さらに、気温観測点周囲の水面・植生の被覆率と気温との関係について調べ、都市域の気温分布形成における土地被覆の影響範囲を明らかにした。また、都市内緑地に対する調査からは、樹木の表面温度が周辺の地表面被覆物より15～20℃程度低く、60m×40m程度の都市内緑地においても2～3℃程度の気温低下を示すという結果を得た。

第5章では、まず、市街地形態を調査し、ランドサット TM データとの関係について検討するとともに、市街地形態モデルを作成し、建物による陰影の分布が TM データに与える影響について検討を行った。その結果、中高層市街地において建蔽率は、エリア内のバンド4、5、6、7の平均と高い負の相関を示し、低層市街地に比べて、エリア内のバンド5の CCT 数値の標準偏差が大きくなる傾向にあることを示した。市街地モデルに対するシミュレーションからは、建物の大きさ、建物の高さおよび建蔽率と放射輝度の関係を明らかにした。

また、市街地エリア画像のテクスチャについて調べ、各エリアの土地被覆状況や市街地形態との関係について比較検討し、重回帰分析による市街地形態の推定を行った。ランドサット TM データの平均および標準偏差を説明変数とした重回帰分析の結果、建物の大きさ、高さ、建蔽率、容積率などの市街地形態の推定値は実態とよく対応しており、リモートセンシングデータから建物などによる立体的な凹凸の情報も抽出可能であることを示した。

第6章では、リモートセンシングデータなどをもとに地域環境の解析・評価の支援を目的としたデータベースを作成し、その応用として、アメダスデータとの併用による気温マップの作成、熊本市の緑環境の解析・評価および国土数値情報土地利用データの更新を行った。気温マップ作成においてはランドサット TM の遠赤外域データを使用して、都市や山間部の日向面、日影面における気温の違いを面的に表現する手法を提案した。緑環境の解析においては、熊本市の近年の緑環境の実態とその減少傾向を明らかにした。また、リモートセンシングデータを用いた国土数値情報土地利用データの更新手法を提案し、それを用いた土地利用データの更新結果から、熊本市における近年の土地利用の変化を明らかにした。

第7章では、各章で得られた知見をまとめて総括とした。

## 論文調査の要旨

現在、都市域においては人口の集中や産業活動の活発化などに伴って、緑地の減少、生態系の破壊、ヒートアイランド現象、大気や水の汚染など様々な環境問題が生じている。このような環境問題への対策を検討する場合、客観的かつ定量的な各種環境情報の入手が不可欠であるが、現状では都市域の環境情報は十分整備されているとは言えない。一方、人工衛星や航空機によるリモートセンシングは、広域の反射・放射情報を短時間に収集できることから、土地被覆をはじめとする環境情報の収集に有効であると考えられる。しかし、リモートセンシングの応用に関する研究の歴史は浅く、特に都市環境解析の分野では、地表面被覆状況や空間構成の複雑さのために、その応用手法は未だ十分に確立されているとは言えない。

本論文は都市環境解析におけるリモートセンシングデータの応用手法を確立することを目的として、その前処理、情報抽出とそれらの高精度化の新しい手法を体系的に検討したものである。以下、順にその成果の概要を述べる。

I. まず著者は航空機 MSS データに含まれる幾何学的歪と走査方向でのノイズ成分についての検討を行い、その補正方法の提案を行っている。(1)幾何学的歪に関しては、ライン方向の領域が大きい画像においても連続的で、誤差の小さな幾何補正を可能とする重複分割内挿法を提案している。(2)走査方向でのノイズ

成分は、主に走査方向と太陽光線のなす角度の変化に伴う散乱光強度の変動によって生じることを明らかにし、その結果をもとにノイズ成分の除去式を提案している。

著者の提案した以上2つの前処理手法は、航空機 MSS データの解析精度の著しい向上と、画像エリアの大幅な拡大を可能にしている。

II. リモートセンシングデータの都市熱環境解析への応用として、熊本市を対象にリモートセンシングデータから土地被覆分布と地表面温度分布を推定し、市域全体および市内小規模緑地の熱環境との関係について調べている。(1)市中心部と郊外の気温差および郊外のスプロールに関し、10年以上の長期間にわたる経年変化を追跡調査し、都市における高温域の拡大を定量的に示している。(2)気温観測点周囲の水面・植生の被覆率と気温との関係について調べ、都市域の気温分布形成における土地被覆の影響範囲を明らかにしている。(3)都市内緑地と周辺の人工的な地表面被覆物の間に生じる表面温度差と気温差との関係を詳細な調査に基づいて定量化している。

III. 都市域では建物等の凹凸による陰影の影響のため、同じ地表面被覆材料であっても陰影の分布状況に応じて見かけの反射率は異なる。このことを利用し、(1)市街地形態の実測調査と市街地モデルに対する陰影の分布状況のシミュレーションにより、市街地形態とランドサット TM データとの関係を明らかにしている。また、市街地エリアにおける「画像の粗さ」、すなわち画像の明るさ、バラツキに関するテクスチャ(texture)指標を抽出し、土地被覆状況や市街地形態との関係について比較検討している。(2)その上で、市街地エリア内の TM データの各バンドの平均と標準偏差を説明変数として、重回帰分析による市街地形態の推定手法を提案している。その手法による建物の大きさ、高さ、建蔽率、容積率などの市街地形態の推定結果は、実際の市街地形態とよく対応していることを示している。

以上の結果は、面的情報としてリモートセンシングデータから、建物高さなどの立体的な情報を抽出しようとする著者の独創的な手法の実用化の可能性を示唆している。

IV. リモートセンシングデータをもとに都市および地域環境の解析・評価の支援を目的としたデータベースを作成し、その応用として、アメダスデータとの併

用による気温マップの作成手法の提案, 緑環境の解析・評価および国土数値情報土地利用データの更新手法の提案を行っている。(1) 気温マップの作成においては, ランドサット TM の遠赤外域データを使用して, 都市の高温化や山間部の日向面, 日影面における気温の違いを面的に表現することを可能にしている。

(2) 緑環境の解析においては, 熊本市を例として近年の緑環境の実態とその減少傾向を定量的に明らかにしている。(3) 熊本市を例としてランドサット TM データを用いて「国土数値情報」の土地利用データを更新し, 地上での土地利用状況の調査結果と良く一致することを示している。

以上要するに本論文は, 都市環境解析におけるリモートセンシングデータの応用に関して, その前処理, 情報抽出およびそれらの高精度化の新しい手法を提案し, その有効性を実証したものであり, 都市環境工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値すると認められる。

氏名(本籍) 鎌倉 勝善(三重県)  
 学位記番号 総理工博乙第178号  
 学位授与の日付 平成5年3月26日  
 学位論文題目 Double-diffusive natural convection induced by lateral heating and cooling (側面から加熱・冷却を行う場合の二重拡散自然対流)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 尾添 紘之  
 (副査) 〃 〃 藤井 哲  
 〃 〃 〃 今石 宣之  
 〃 〃 〃 植田 洋匡

## 論文内容の要旨

重力方向に濃度勾配を持つ溶液系のある側面から加熱し他の側面から冷却すると, 部分的対流が発生し複数のロールができる。そのロール間には水平で鮮明な界面が観察される。この現象は熱と溶質の拡散を同時に伴うので二重拡散自然対流と呼ばれ, 海洋中とか半導体製造プロセスとかにおいても発生すると考えられている。

本論文においては直線的濃度勾配を初期状態とした時, 部分的対流が発生し消滅する過程を実験と数値解

析で検討した。さらにこの現象を詳しく解明するため, 予め等量の水と溶液を上下に重ねた最も単純な2層系対流についても実験と数値解析を行い, 界面現象や物質移動について詳しく検討した。

本論文は8章から構成される。

第1章 Introduction では, 2重拡散自然対流について解説した。

第2章 Historical survey では, 本研究の歴史的背景を簡単に述べた。

第3章 Mathematical method では, 基礎方程式, 無次元数, 境界条件, および数値解析の手法などを解説した。熱と溶質の移動を伴う自然対流の基礎方程式は流れ関数と過度を用いて定式化した。この流れ関数, 過度, 温度, 濃度に関する4つの基礎方程式を有限要素法で解いた。

第4章 Experimental では実験方法を述べた。対流槽は幅が4cm, 奥行きが10cmである。高さについては, 2層系対流では上層と下層は同じ高さでそれぞれ8cmとし, 直線的濃度勾配での実験では液層高さを16cmとした。その装置で温度と濃度の分布および濃度の時間的変化を測定した。さらに流れの可視化の手法により界面の発生・消滅や状態を詳しく観察した。

第5章 Multi-layered convection では, 直線的濃度勾配を初期状態とした場合の実験と数値解析から次のような結果を得た。

(1) 初め系の上端と下端で2つのロールが発生し, その後系全体で等間隔の複数ロールが発生するようになった。

(2) ロール数の減少は, 界面の消失または合体によって行われた。

(3) 浮力比が大きくなると, 対流層はより安定になった。

(4) 1つの層内では, 温度は上部が高く, 下部で低くなった。

(5) 1つの層内では, 温度はほぼ均一となった。

第6章 Two-layer convection では2層系対流の実験と数値解析で, 界面の構造と物質移動について検討した。その結果, 濃度差によりロール間の境界構造の違いがあることが明確になった。また界面の発生からその発達そして消滅過程まで数値シミュレーションを行った。さらに下層から上層への物質移動も調べ, 以下のような結果を得た。

(1) 加熱30℃冷却20℃で濃度差が10kg/m<sup>3</sup>KCl以

下のときは、少し傾いた鋭い1つの界面になった。濃度差が  $20\text{kg/m}^3\text{KCl}$  以上のときは、濃度勾配を持つ中間層ができた。

(2) 温度はそれぞれの層の上方で高く、下方になるに従って徐々に減少し、界面の近くの温度勾配は鋭くなる。

(3) 濃度はそれぞれの層でほぼ均一となる。

(4) 上層の中心部濃度は、時間と共に直線的に増加し、さらに初濃度に関係なく同じ傾きであった。即ち下層から上層への溶質の移動量は濃度差にはほとんど依存しなかった。

(5) 対流層における周期的な濃度分布の乱れは、温度による浮力と濃度による浮力のバランスが崩れたためと推定した。

第7章 Migration of the interface では界面の移動の原因を考察した。その結果、ここで扱った2層系対流の界面の移動は物性値の温度依存性に基づく流れの非対称性であると推定した。その結果次のような結論を得た。

(1) 温度に関する体積膨張係数の温度依存性は界面を上方に大きく移動させる。

(2) 粘度の温度依存性も界面を上方に移動させる。

(3) 拡散係数の温度依存性は界面移動にはほとんど影響しないか、あるいは逆に僅かに下方に移動させる傾向を持つ。

これらの移動は下層の対流において加熱壁面に沿って上昇する流れならびに上層対流の冷却壁面に沿って降下する流れによる侵食の為と推定できる。即ち流れがぶつかる所で削り取りがあり、下の加熱によるものと上の冷却によるものでは加熱の方が強い流れになり削り取りも激しく、その結果上への界面移動になったものと推定した。

第8章 Conclusions and future prospects では、最後のまとめと今後の発展について述べた。

## 論文調査の要旨

流体中で温度や濃度に分布があると、密度の不均一さを招き、重力場においては浮力差による自然対流を生じる。温度あるいは濃度のみが不均一である通常の自然対流に対して、両者の浮力が同時に作用している場合を特に区別して二重拡散自然対流と呼ぶ。このような現象は河川水と海水との混合しているところや、海中で融解している氷山の近くとか、半導体製造プロ

セスにおいても発生しているといわれている。

著者はこの現象を単純化し、直方体容器内の流体を一つの鉛直側壁から加熱し、対向する鉛直側壁から冷却し、他の面は断熱した場合について、実験と数値解析の両面から種々検討した。とり上げた系は、二つに大別できる。一つは上下方向に直線的初期濃度分布を持つ場合であり、もう一つは下半分に一樣濃度水溶液、上半分に水のある二層を初期状態とする場合である。

本論文で得られた主な結果は以下の通りである。

(1) 著者はまず直線初期濃度勾配の場合について、実験と数値解析を行っている。数値解析ではまず有限要素のメッシュ数と生成ロールセルの個数より横(19)×縦(69)メッシュを妥当な組み合わせとし、以後の解析を進めている。数値解析はルイス数  $Le=100$ 、プラントル数  $Pr=6$ 、浮力比  $N=2\sim 20$ 、レイリ数  $Ra=10^4\sim 10^6$  の範囲について行っている。実験は幅4cm、高さ16cm、奥行き10cmの容器で最大濃度  $47.5\text{kg/m}^3$  の塩化カリウム溶液を用い、 $Le=72$ 、 $Pr=6.3$ 、 $Ra=9.23\times 10^7$ 、 $N=13$  の場合について過渡特性を調べている。その結果、側壁の加熱・冷却開始直後に高さ方向に発生した20個以上のロールセルが30時間後に最終的に一つのロールセルになる過程を詳細に写真に記録し過渡状態を明らかにしている。また数値解析により、ロールセルの生成は容器上下端で始まり、ついで中間の高さで次々に発生し、その後ロールセル相互の侵食の結果、ロールセル個数が減少することを見出し出している。

(2) 上下二層の初期層の場合には、それぞれの層内で対流が発生する。著者は、この上下層間の界面の形状について詳しく検討している。その結果、浮力比  $N$  が2.7以下では少し傾いた鋭い一つの界面が形成されるのに対し、 $N$  が5.5以上の場合、濃度勾配を持つ中間層が形成されることを見出し出している。また  $10\text{kg/m}^3$  ( $N=2.7$  相当) の塩化カリウム溶液を用いた場合、上下層は約7時間後に単一層に変ることを見出し出している。また数値解析では  $Ra=10^5$  で、無次元時間  $\tau=2.45$  で単一層に変るまで安定に計算が実施できることを示している。その結果、上層加熱面近く、下層冷却面近くで、温度差による浮力と濃度差による浮力が局部的に逆方向に働くため、濃度分布の乱れ現象が周期的に発生することを見出し出している。また、上層の中心部濃度は、時間と共に直線的に増加し、その増加速度は初期濃度に依存しない、つまり下層か

ら上層への溶質の移動量は濃度差にほとんど依存しないことを見出ししている。

(3) 二層対流の場合に実験的に観察された界面のゆっくりした上方向への移動の原因を検討するため、著者は数値解析を行い、その原因が熱的体膨張係数および粘度の温度依存性にあることを見出ししている。

以上を要するに本論文は、二重拡散自然対流現象について、実験と数値解析の両面より検討を重ね、ロールセルの発生消滅過程やロールセル境界の挙動について新しい知見を得たもので、熱エネルギーシステム工学上価値ある業績であり、よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものであると認められる。

氏名(本籍) 石坂 裕毅 (鹿児島県)

学位記番号 総理工博乙第179号

学位授与の日付 平成5年3月26日

学位論文題目 Generalization and Predicate Invention in Learning Logic Programs (論理プログラム学習における汎化と述語発見)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 有川 節夫

(副査) “ “ 安浦 寛人

“ “ “ 河原 康雄

“ “ “ 古川 長太

## 論文内容の要旨

論理プログラムを対象とした帰納的学習は、1981年の Shapiro によるモデル推論の研究以来、人工知能における重要な課題の一つとして研究が続けられている。特に最近では、帰納的理論プログラミングという形で活発な研究が行われている。そこでは、プログラム節の頭部を推測するためのもっとも基本的な操作として最小汎化の概念が利用されている。また、学習対象の概念を表現するのに必要な補助的な概念、すなわち、述語の発見がもっとも重要な課題の一つとして挙げられている。しかしながら、最小汎化によって節の頭部を推測することの妥当性や、述語発見を伴う学習モデルにおける、学習可能性およびその効率の改善等に関する理論的考察は十分に行われていないのが現状である。

過去の経験を記憶し、それらを適度に汎化することによって新たな問題の解決に利用するという行為は、

学習のもっとも基本的な機能であるといえる。一階言語における語の集合を対象とした適度な汎化の概念は、最小汎化という形で定式化される。本研究では、論理プログラム中の各節が、そのプログラムの最小 Herbrand モデルのある適当な部分集合の最小汎化を頭部とする節によって置換可能であることを示すことにより、最小汎化が目標のプログラムの一部を推測するのに有効であることを示した。さらに、最小汎化の拡張概念である極小多重汎化を利用することにより、原始 Prolog と呼ばれる論理プログラムの部分族が、正の具体例だけから効率的に学習可能であることを証明した。

一般に、論理プログラムは複数の述語を用いて記述される。しかし、主要な概念は、その中の一つの述語によって特徴付けられる。したがって、論理プログラム学習において与えられる具体例はその主要な概念を特徴づける述語に関するものだけに限定するのが自然である。そのような仮定の下では、学習アルゴリズムはその他の補助的な述語を自ら生成する能力を有しなければならない。本研究では、論理プログラムの学習における述語発見の問題を、形式言語学習の枠組で考える。正則言語等の形式言語は、文法や有限オートマトンによって表現される。また、文法や有限オートマトンは極めて制限された論理プログラムによって表現可能である。そのようなプログラムにおける各述語記号は、文法における非終端記号やオートマトンにおける状態に対応する。すなわち、論理プログラム学習における述語生成の問題は、形式言語の学習における非終端記号や状態生成の問題に対応する。本研究では、正則言語の族と単純決定性言語の族に対する学習可能性について考察を行い、目標の正則言語を受理するオートマトンに必要な状態および目標の単純決定性言語を生成する文法に必要な非終端記号を効果的に生成する手法を提案した。さらに、それらの手法を利用した効率的な学習アルゴリズムを開発した。

本研究は、以上述べたような論理プログラム学習における帰納的汎化の応用に関する理論的結果の提示および述語生成を伴う論理プログラム学習に対する新たな手法の提案を行ったものであり、7章からなる。

第1章では、本研究の動機について述べ、機械学習における本研究の位置づけを行った。

第2章では、以下の章での議論に必要な基本的概念および用語の導入を行った。

第3章では、論理プログラムの帰納的学習における最小汎化の適用可能性について考察を行った。導モデル保存的具体化と呼ばれる論理プログラムの等価変換の概念を導入し、プログラムの最小 Herbrand モデルのある適当な部分集合に対する最小汎化が導モデル保存的具体化を導くことを示した。このことにより、最小汎化を用いて節の頭部の推測を行うことの正当性が与えられる。

第4章では、原始 Prolog の族が、最小汎化の自然な拡張である極小多重汎化を用いることによって、正の具体例だけから効率的に学習可能であることを証明した。正の具体例だけから学習可能である論理プログラムの族として、 $k$  節線形論理プログラムの族が知られている。したがって、その部分族に対する効率的な学習を実現するアルゴリズムも与えたことになる。

第5章では、述語生成を伴う論理プログラムの帰納的学習において対処すべき問題点を明確にし、その問題点を克服するためのいくつかの条件について研究した。また、それらの条件を満たすようないくつかの具体的な論理プログラムの族に対して、述語生成を伴う帰納的学習の可能性について議論した。

第6章では、第5章で提案した族の一つである DRLP の族に対する効果的な述語生成の手法を与えた。さらに、その手法を用いることによって、DRLP のクラスが効率的に学習可能であることを示した。DRLP は論理プログラムによる決定性有限オートマンの直接的な表現であるから、正則言語の族が効率的に学習可能であることを証明したことになる。

第7章では、第6章で提案した述語生成の手法を、正則言語の上位族である単純決定性言語族の学習における非終端記号の生成手法に拡張した。また、その手法を用いた学習アルゴリズムによって単純決定性言語の族が効率的に学習可能であることを証明した。

第8章では、本研究で得られた結果をまとめ、今後の課題について述べた。

## 論文調査の要旨

機械学習の基礎理論は、計算論的学習理論と呼ばれ、近年精力的に研究が進められている。本研究は、この計算論的学習理論に関するものである。機械学習における最も基本的な手法は、与えられた一群のデータからそれらの一般形を求める汎化である。この汎化のうち一番特殊なものが最小汎化であるが、これは1970年

に Plotkin が発表して以来、知識情報処理の様々な局面で広く活用されている。また、論理プログラム学習における述語発見は、科学哲学における理論名辞の導入に対応したもので、機械学習をより人間の学習に近づけるために不可欠な概念であり、手法である。

汎化に関しては、これが定理の自動証明や論理プログラミングにおける単一化の代入の逆の操作にあたるため、論理プログラミングの観点からも深く研究されている。また、最近では、機械学習、特に帰納的論理プログラミングにおけるプログラム節の頭部を推測する際の重要な手法として盛んに研究されている。しかし、最小汎化によって節の頭部を推測することの妥当性や学習の可能性、効率等に関する重要な問題が残されていた。また、述語発見に関しては、Muggleton 等が逆導出について盛んに研究している。しかし、述語発見を開始する時期の問題や述語発見を伴う学習モデルにおける学習可能性、その効率等についてはまだ解明されていなかった。

本論文は、こうした汎化と述語発見に関する未解決の問題について、論理プログラムを対象にして計算論的学習理論を展開したもので、以下に示すように多くの重要な成果を得ている。

(1) 論理プログラムの帰納的学習における最小汎化の適用可能性について考察し、導モデル保存的具体化という一種の等価変換を導入している。そして、論理プログラムの最小 Herbrand モデルのある適当な部分集合に対する最小汎化が、導モデル保存的具体化を導くことを示し、それを頭部にもつ節でプログラムの各節を置き換えることができることを証明している。また、最小汎化を使って目標のプログラムを部分的に推測することにも成功している。

(2) 最小汎化の一般形である最小多重汎化とそれが多項式時間で求められることを使って、原始 Prolog という論理プログラムの自然な部分族が正データから多項式時間学習可能であることを証明している。これは、正データから学習可能な論理プログラムの族として知られていた  $k$  節線形論理プログラムの族の部分族で、正データから多項式時間学習可能なものを具体的な形で提示したことにもなっている。

(3) 述語発見を必要とする論理プログラムの帰納的学習において解決すべき問題点を整理して、それを克服するための条件を与え、その条件を満たす論理プログラムの具体的な族を提示し、帰納的学習の可能性

について論じている。

(4) 上で提示した族に対して有効な述語導入のための手法を与え、論理プログラムにおける述語発見の問題を形式言語学習の枠組みで研究している。論理プログラムにおける述語記号が形式言語を定義するオートマトンの状態に対応することに注目し、目標の正則言語を受理するオートマトンに必要な状態を効率的に導入する手法を提案し、述語発見の問題に一つの有用な解決法を与えている。

(5) 上記の手法を、正則言語族の上位の族である単純決定性言語族の学習における非終端記号の導入手法として一般化し、その手法を使った学習アルゴリズムを開発し、単純決定性言語族が効率的に学習可能であることを証明している。これは、計算論的学習理論

における主要パラダイムの1つである MAT (Minimally Adequate Teacher) の意味で学習可能な族を本質的に拡大させたものとして、高く評価されているものである。

以上要するに、本論文は機械学習における汎化と述語発見の問題を論理プログラムを対象にして理論的に考察し、学習における極小多重汎化の重要性を明らかにし、いくつかの効率的に学習可能な族を提示し、さらに述語発見の問題に対する1つの解を述語と形式言語理論における状態や非終端記号と対応付けて与えたもので、情報科学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士(理学)の学位論文に値するものと認める。