九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

学位論文審査報告

吉田，冬樹

古川，満彦

藤浦，隆次

山崎，誠司

他

https://doi.org/10.15017/17396

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 17 (4), pp.443-452, 1996-03-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

学位論文審査報告

氏　名（本籍）　吉田冬樹（群馬県）
学位記番号　総理工博乙第231号
学位授与の日附　平成7年9月26日
学位論文題目　分散強化合金の高温変形におけるしきい応力に関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教授　沖　憲典
（副　査）　〃　〃　森永健次
〃　〃　〃　蔵元英一
〃　〃　助教授　中島英治

論文内容の要旨

軽量でしかも耐熱性に優れた材料を得る方法として，比較的軽量で軟らかい金属材料中に硬い粒子を分散させることによって強度上昇を図る粒子分散強化法がある．分散強化法は，結晶粒内の転位の運動を分散粒子によって阻止することにより強化を行う方法であり，この強化法によって得られる強度上昇は，転位が分散粒子間を通過するのに要する応力程度であると考えられる．したがって，分散強化合金の高温強度を正確に予測するためには，転位の粒子間通過機構すなわちしきい応力の発現機構を明らかにすることが必要である．しかし，現在の分散強化合金のしきい応力の発現機構に関する研究では，幾つかのモデルが提案されその精密化などが行われているが，実験結果と対応しないなどの矛盾が生じるなどまだ明らかになっていない点が多い．

本研究は，分散粒子を有するアルミニウム合金を用い，従来しきい応力の基準として用いられてきたオローワン応力の評価法としきい応力の測定法について正確な評価が行われているか否かを調べるとともに，粒界すべりや組織変化の影響を受けない新たなしきい応力測定法の開発を行い，分散強化合金の高温変形におけるしきい応力の発現機構について検討したもので，以下の7章より構成される．

第1章では，本研究の背景と目的および本論文の構成について述べた．

第2章では，母相と粒子の界面構造が整合の場合と非整合の場合の合金について，粒子分布の無秩序性について検討した．その結果，検討した合金については界面の整合性に関係なく，粒子の分布はほぼ無秩序であることを示し，平均粒子表面間距離を求める際に用いられている分散粒子が母相中に無秩序に分散しているという仮定が満されていることを明きらかにした．

第3章では，高温での変形機構がすでに明らかにされている Al-1.5vol％Be 合金を用い，引張試験，応力緩和試験およびクリープ試験を行い，正確なオローワン応力としきい応力の評価の妨げとなっている因子について実験的に調べた．その結果，室温の引張試験より得られた比例限応力や耐力は，分散強化合金に特有な変形初期の大きな加工硬化の影響を受け，オローワン応力を過大評価すること，応力緩和試験から得られる変形停止応力は，微細結晶粒を有する合金では粒界すべりの影響を受けるため正確なしきい応力の測定が困難であること，クリープ試験で得られるしきい応力からでは，オローワン機構とスロロビッツ機構の判別が困難であることなど，オローワン応力としきい応力の正確な評価の妨げとなっている因子を明らかにした．

第4章では，瞬間ひずみに着目した新しいしきい応力の測定法として応力瞬間負荷法を提案し，その有用性を示した．また，この試験によって得られたしきい応力は，負荷時間の経過につれて遷移が生じることを示し，この遷移がしきい応力の発現機構の遷移によって生じることを明らかにした．

第5章では，応力急変試験によって粒界ずべりの影響を受けずにしきい応力の発現機構が判別できる新しい方法を考案し，第4章で述べたしきい応力の遷移が，真にしきい応力発現機構の遷移によるものであることを示した．

第6章では，しきい応力に温度依存性が生じることが報告されている Al-0.7at％Mn 合金により大きな加工を加え，さらに焼きなましを行うことによって析出粒子をより安定化させた試料について，応力瞬間負荷試験を行い，しきい応力の温度依存性の有無について調べた．その結果，しきい応力には温度依存性が無く，その発現はスロロビッツ機構によることを明らかとした．さらに，本章ではスロロビッツ機構によってしきい応力が発現する場合について，転位の粒子からの離脱が熱活性化過程で起こる場合の活性化エネルギーを理論的にもとめ，しきい応力に温度依存性が生じる可能性について検討した．その結果，分散粒子の大きさ

が実用分散強化材に含まれている程度の大きさの場合にはしきい応力には温度依存性が生じないことを示した．

第7章では，本研究で得られた主要な結果を総括して示した．

論文調査の要旨

軽量かつ耐熱性に優れた材料を得る方法として，比較的軽量で軟らかい金属材料中に硬い粒子を分散せることによって強度上昇を図る粒子分散強化法がある．この強化法は結晶粒内の転位の運動を分散粒子によって阻止することに基づいており，得られる強度上昇は転位が分散粒子間を通過するのに要する応力程度である．したがって，分散強化合金の高温強度を正確に予測するためには，転位の粒子間通過機構，すなわちしきい応力の発現機構を明らかにすることが必要である．しかしながら，従来の分散強化合金のしきい応力の発現機構に関しては，幾つかのモデルが提案されているが，実験結果と対応しないなど，未だ不明な点が多い．

本研究は，分散粒子を有するアルミニウム合金を用い，従来しきい応力の基準として用いられてきたオローワン応力の評価法ならびにしきい応力の測定法についての評価の当否を調べるとともに，粒界すべりや組織変化の影響を受けない，しきい応力の新たな測定法の開発を行い，分散強化合金の高温変形におけるしきい応力の発現機構について検討したもので，以下の結果を得ている．

(1) 母相と粒子の界面構造が整合な場合と非整合の場合の合金について，粒子分布の秩序性を検討し，界面の整合性には関係なく粒子の分布はほぼ無秩序であることを明らかにしている．この結果は，従来平均粒子表面間距離を求める際に用いられている，分散粒子が母相中に無秩序に分散しているという仮定の妥当性を裏付けるものである．

(2) 高温での変形機構が明らかにされている Al-1.5vol％Be 合金を用い，引張試験，応力緩和試験およびクリープ試験を行い，オローワン応力としきい応力の正確な評価の妨げとなっている因子を実験的に調べている．その結果，室温の引張試験より得られた比例限応力や耐力は，分散強化合金に特有な変形初期の大きな加工硬化の影響を受け，オローワン応力を過大評価すること，応力緩和試験から得られる変形停止応力は微細結晶粒を有する合金では粒界すべりの影響を受けるため，正確なしきい応力の測定が困難であること，クリープ試験で得られるしきい応力からではオローワン機構とスロロビッツ機構の判別が困難であることを明らかにしている．

(3) 瞬間ひずみに着目した新しいしきい応力の測定法として応力瞬間負荷法を提案し，その有用性を示すとともに，この方法によって得られたしきい応力は負荷時間の経過につれて遷移が生じること，この遷移がしきい応力の発現機構の変化によって生じることを明らかにしている．

(4) 応力急変試験によって，粒界すべりの影響を受けず，しきい応力の発現機構が判別できる新しい方法を考案し，(3)のしきい応力の遷移が真にしきい応力発現機構の遷移によるものであることを明らかにしている．

(5) しきい応力に温度依存性が報告されている Al-0.7at％Mn 合金に対して，加工と焼きなましによって析出粒子をより安定化させ，応力瞬間負荷試験を行った結果，しきい応力には温度依存性が無く，その発現はスロロビッツ機構によることを明らかにしている．さらに，転位の粒子からの離脱が熱活性化過程で起こる場合の活性化エネルギーを理論的に求め，実用材に含まれている程度の大きな分散粒子の場合にはしきい応力に温度依存性が生じないことを裏付けている．

以上要するに，本論文はしきい応力を正確に測定でき，しかもしきい応力の発現機構をも判別できる応力瞬間負荷法を考案し，この方法を用いて分散強化合金の高温変形におけるしきい応力の発現機構を解明したもので，金属材料学および材料強度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）　古　川　満　彦（福岡県）
学位記番号　総理工博乙第232号
学位授与の日附　平成7年9月26日
学位論文題目　Al_2O_3-TiC-TiO_2 系複合材料の開発
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　森　永　健　次
（副　査）　〃　〃　沖　憲　典
〃　〃　〃　小野寺　龍　太

論文内容の要旨

先端技術を支えている新技術の一つとしてファイン

セラミックスが期待されている．しかし，セラミックス材料の構造用材料としての利用は，金属材料に較べ靱性が劣るため，期待されたほど伸びていない．

本論文は，高強度，高靱性の Al_2O_3 基材料の開発を目的とし，それを達成するために熱間加圧焼結法を用いて行った研究の成果をまとめたものである．

第2章では，本研究に用いた装置の特性と材料特性評価法を一括して述べたものである．

第3章では高密度，かつ，高強度の Al_2O_3 焼結体を得るための熱間静水圧焼結法について述べた．先ず，ホットプレス法により Al_2O_3 の焼結を行い，焼結時に使用する黒鉛型が Al_2O_3 の焼結に与える影響について検討した．その結果，MgO を添加した Al_2O_3 の焼結において，1773K 以下のホットプレス温度においても，Al_2O_3 焼結体の極表面に異常成長した結晶粒層がみられた．焼結体表面からCの拡散距離は3～10 μm であった．これらの異常層を除去した焼結体では，その中心部と周辺部の物性値に差異はみられず，均質な焼結体であることが知られた．しかし，ホットプレスにより得られた Al_2O_3 材は，その結晶粒のC軸が加圧方向と平行に並ぶことから，ホットプレスの加圧方向に垂直な面と平行な面とでは曲げ強度に異方性が認められた．

Al_2O_3 原料としては，高純度で微細なものが望ましく，これらの粉末を用いてホットプレスした焼結体の結晶粒は微細で均一であり，硬さ H_RA93.5，曲げ強度 580～730MPa という高強度を有していた．

次に HIP 法による Al_2O_3 の焼結について述べた．すなわち，HIP を行う時に用いるカプセルとして Ti 皮膜について検討し，HIP 法により得られた焼結体の特性について述べた．焼結体の結晶粒子に選択配向性はみられなく，硬さ H_RA は94～95，曲げ強度740～780Mpa と高強度の焼結体が得られた．

第4章では，Al_2O_3 焼結体の特性をさらに向上させることを意図して，第2相成分として高融点，高硬度で熱伝導性のよい TiC を選び，Al_2O_3-TiC の複合体について検討した．Al_2O_3 と TiC との混合粉末の焼結は難しいため，焼結促進剤として TiO_2 を用いた Al_2O_3-TiC-TiO_2 系の熱間加圧焼結について述べた．TiO_2 は Al_2O_3 と TiC の双方に固溶し，Al_2O_3，TiC 間の焼結促進を果たしていることを確認した．TiC の添加は Al_2O_3 の粒成長抑制と分散強化の役割を果たし，得られた焼結体は高密度，高強度，かつ，高靱性であった．

第5章では熱間加圧焼結法で得られた緻密で高強度の Al_2O_3 基焼結体の諸性質について述べた．まず焼結体の表面粗さが強度に及ぼす影響，強度のばらつきに及ぼす焼鈍の効果，Al_2O_3 への（TiC＋TiO_2）添加による破壊靱性向上と熱衝撃抵抗の効果とトライボロジについて検討し，Al_2O_3-TiC-TiO_2 材料が構造用材料として適していることを明らかにした．焼結体の表面加工のために与えられた表面疵は強度に大きな影響を与える．この人工疵の悪い影響は焼鈍によってかなり小さくなる．これは表面加工などによって焼結 Al_2O_3 の表面に残された疵や微視的き裂が焼鈍によってその形状を変えたり，残留応力の解放も認められ，これらのことが強度のばらつきを減少させた原因であると考えられた．Al_2O_3-TiC-TiO_2 系複合材料の破壊靱性は Al_2O_3 単相材に比べて40～70％大きいことがわかった．この破壊靱性の向上は TiC 粒子分散によるクラック偏向機構とマトリックス Al_2O_3の粒成長抑制の相乗効果によるものと考えられた．

Al_2O_3 の高温強度は組成と製造法の影響を大きく受けるが，高温強度は 1200K あたりから低下し始める．しかし，常温で強度の高いものは高温でも高く，ホットプレス材および HIP 材は高温域での使用において，有効であることを示した．

次にホットプレス Al_2O_3 および Al_2O_3-TiC-TiO_2 系複合材料の集合組織に注目し，結晶配向性とトライボロジとの関係について検討した結果，ホットプレスした Al_2O_3 は，Al_2O_3 粒子のC軸が加圧方向に平行に配列する傾向があり，この配向は加圧方向に平行な面と垂直な面とで異なる耐摩耗性を与えることがわかった．すなわち，加圧方向に垂直な面は平行な面よりも摩耗が大きいことがわかった．また，ホットプレスでも TiC 分散型 Al_2O_3-TiC-TiO_2 系複合材料は Al_2O_3 結晶粒子の配向性が少なく，大きな摩耗異方性も認められないことがわかった．Al_2O_3 に（TiC＋TiO_2）を添加することにより，熱衝撃抵抗の向上がみられた．これは電気比抵抗率および高温で熱伝導度の改善によるところが大きいと考えられた．

Appendix において，上述の研究から得られた知見より，工業的応用として，切削工具，MHD 発電の絶縁壁，薄膜磁気ヘッド用基板への利用について検討し，Al_2O_3-TiC-TiO_2 系複合材料が切削工具および薄膜磁気ヘッド用基板材料としてすぐれていることについて

述べた.

論文調査の要旨

新素材として注目されたファインセラミックスは，機能性セラミックス分野では順調に実用化されているものの当初期待された構造用セラミックス分野への実用化には大きな発展はなく頭打ちの状態である．この原因はセラミックスの靱性の欠除にほかならない.

本研究は比較的安価に高純度原料が入手可能な Al_2O_3 について，高靱性化の研究を系統的に行い最終的には高靱性 Al_2O_3-TiC-TiO_2 系複合材料の開発に到ったものである．本研究で得られた知見は以下の通りである.

(1)まず最初に Al_2O_3 単独でどこまで高靱性化できるかを検討している．すなわち，アルミニウムアルコキシド法により合成した Al_2O_3 粉末に対し，ホットプレス法（HP 法）による Al_2O_3 焼結体を調査している．その結果 HP 法では数 μm の炭素との反応層と数十μm の Al_2O_3 異常成長層が表面にできること，およびその層を排除した内部試料も硬度，強度ともにプレス方向に対し，配向性を示すことを確認している.

(2)さらに熱間静水圧焼結法（HIP 法）による高強度靱性 Al_2O_3 の開発を試みている．特に HIP 法にかける前の予備焼結体をクロール法により Ti でケーシングを行い，閉気孔のみならず開気孔の消滅を試み，理論密度の Al_2O_3 焼結体の開発に成功している．この方法で作成した Al_2O_3 焼結体は HP 法に比較して，異方性のない曲げ強度 780MPa と優れた特性を示したものの，破壊靱性値は 3.5MPa $m^{1/2}$ で，目標の 5MPa $m^{1/2}$ に到達せず，HP 法，HIP 法で作成しても Al_2O_3 単独の焼結体では限界があることを見い出している.

(3)次に高靱性化の為，複合材料の開発を試みている．Al_2O_3 との複合材として，密度，熱膨張係数，機械的性質から，TiC が最適であることを見い出している．さらに Al_2O_3-TiC 複合材料には添加剤が必要であることを指摘し，TiO_2 が最も優れた添加剤であることを見い出し，その役割を詳細に検討している．その結果，TiO_2 は Al_2O_3，TiC 双方に固溶し，Al_2O_3 と TiC の複合化の際の界面の焼結性を高める作用があること，および TiO_2 の添加量は $TiO_2/TiC+TiO_2=0.1$ が最適であることを見い出している.

(4)さらに本複合材料を $Al_2O_3-(TiC+TiO_2)$ 擬二元系として，$(TiC+TiO_2)$ を 0 ～60wt％の組成域での機械的性質を系統的に研究している．その結果，靱性値は $(TiC+TiO_2)$ 添加量に伴って直線的に増加し，Al_2O_3 40wt％－$(TiC+TiO_2)$ 60wt％では破壊靱性値 6MPa $m^{1/2}$ に到達すること，およびこの高靱性化のメカニズムがクラックリフレクションであることを確認している.

(5)上記で開発した Al_2O_3-TiC-TiO_2 系の複合材料は高強度高靱性の上に耐磨耗性（磨耗量が従来の Al_2O_3 の1/10以下）にも優れていることを見い出し，この特性を生かして，切削工具，MHD 発電チャネルの絶縁壁，薄膜磁気ヘッド用基板などへの応用を試み，実用化に成功している.

以上要するに本論文は，高強度，高靱性 Al_2O_3 焼結体の開発を系統的に行い，複合化の必要性を明らかにするとともに Al_2O_3-TiC-TiO_2 系複合材料の開発に成功したもので，材料強度学，材料化学及びセラミックス工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る.

氏　名（本籍）	藤浦隆次（福岡県）
学位記番号	総合理工学乙第233号
学位授与の日附	平成7年9月26日
学位論文題目	APPLICATION OF SYNTHETIC MESOPHASE PITCH AS A PRECURSOR FOR HIGH GRADE CARBON MATERIALS （合成メソフェーズピットの高品位炭素材料科前駆体としての応用ら関する研究）
論文調査委員	
（主　査）	九州大学　教授　持田　勲
（副　査）	〃　〃　西村幸雄
〃	〃　〃　蔵元英一

論文内容の要旨

芳香族オリゴマーを構成成分とする炭素質メソフェーズピッチは，次世代高機能炭素材料の前駆体として期待され，活発な研究開発が進められている．従来，メソフェーズピッチは石油残渣やコールタールを原料として製造することが追求されてきた．最近，高純度の芳香族炭化水素を原料に弗化水素/三弗化硼素（HF/BF_3）を触媒として重合する方法によって，高収

率でしかも原料モノマー，重合条件の選択により，軟化点，溶融粘度，芳香環積層，酸化反応性等，液晶物性を自由に制御できる廉価なメソフェーズピッチが開発された．今後，本合成ピッチの商業生産により炭素線維をはじめとする各種炭素材料の研究は大いに進展すると期待される．

本研究では，この優れた特性を有するメソフェーズピッチを炭素繊維強化炭素複合材料（C/C コンポジット）のバインダーあるいは高密度炭素材料用原料として利用する方法ならびにその性能について調べた．

本論文は全体で8章から構成されている．

第1章は，炭素質メソフェーズの概念，これ迄のメソフェーズピッチについての研究，HF/BF_3 共存下での芳香族炭化水素の非脱水型縮合によるメソフェーズピッチの調製とその構造・物性・応用について概説し，本研究の位置付け・目的・アプローチを記した．

第2章では，一連のナフタレン系合成ピッチについて，炭素化比率・溶融流動性・熱安定性・酸化反応性の観点から C/C コンポジット用バインダーとしての性能を評価し，本合成ピッチの優位性を実証した．さらに，本合成メソフェーズピッチの粘度—温度曲線は，C/C コンポジット製造プロセスにおけるバインダーの要求特性を規定した "PROCESSING WINDOW" のあらゆる領域に対応可能であることを示した．

第3章では，合成ピッチをバインダーとする自己融着性炭素繊維プリプレグの調製を検討し，C/C コンポジットの効率的製造法の新しい可能性を提示した．合成メソフェーズピッチは，優れたバインダーとしての性能，すなわち，炭素繊維プリフォームに対する高含浸性・高酸化安定性・高炭化収率を示すことを実証するとともに，プリプレグの自己融着特性は，メソフェーズピッチ構成分子の熱的縮合あるいは酸化による架橋重合によって制御可能であることを明らかにした．

第4章では，合成メソフェーズピッチ粉に適正な酸化処理を施すことによって調製した自己融着性炭素が，高密度炭素材料の成型原料として優れた特性を発現することを実証した．この自己融着性炭素の圧縮成型・常圧焼成によって製造される炭素成型体の機械的物質・光学組織に及ぼす酸化条件の影響を明らかにし，さらに，成型原料としての自己融着性炭素に求められるバランスのとれた溶融流動性と熱硬貨的性質の発現に対するメソフェーズピッチの酸化の役割について考察した．

第5章では，メソフェーズピッチの熱的改質によっても，高密度炭素材料用原料として優れた性能を有する自己融着性炭素が製造可能であることを実証するため，窒素雰囲気下 753K で2時間の熱処理により調製した自己融着性炭素から，均質で微細なモザイク組織を具備する高密度かつ高強度の黒鉛材を製造した．また，黒鉛成型体の物質と熱処理条件との関係を系統的に把握するとともに，熱処理されたメソフェーズピッチ中の特定成分（ピリジン不溶/キノリン可溶な成分）が溶融着能に重要な役割を演じていることを明らかにした．

第6章では，炭素ならびに黒鉛成型体の機械的物性に及ぼす熱処理メソフェーズピッチの粒度の影響を究明し，粒度分布の制御によって黒鉛成型体の一層の高性能化を達成した．粒子間接着・均一収縮が達成できることが，粒度分布制御による成型体の嵩密度向上の要因であることも明らかにした．

第7章では，ジニトロナフタレン（DNN）を用いたメソフェーズピッチの硬化処理によって，成型原料に適した自己融着性炭素が低温かつ短時間で調整できることを見い出した．黒鉛成型体の嵩密度・曲げ強度・圧縮強度・光学組織に対する DNN 添加量の影響を明らかにし，さらに，メソフェーズピッチ改質における DNN の科学的役割について，生成物の構造解析を通して考察を加えた．

第8章では，本論文の成果を総括し，結論を記述した．

論文調査の要旨

炭素複合材料，高密度高度強度炭素材料は高機能材料として注目され，高性能を発現する原料および製造法についての研究が広く行われている．

本研究は，芳香族化合物を原料に HF/BF_3 を触媒として製造されたオリゴマーメソフェーズピッチをさらに熱処理あるいは酸化処理して炭素複合材料用粘結剤および自己焼結性炭素粒子を調整し，その処理過程における化学変化ならびに炭素材料としての機能発現機構を調べたものであり，以下のような成果を得ている．

1．一連のナフタレン系合成メソフェーズピッチについて炭素化収率，溶融流動性，熱安定性，酸化反応性を調べ，炭素複合材料用粘結材として，これらの特性が調和した優れた材料となることを示している．

2．合成メソフェーズピッチを炭素繊維プリフォームに含浸し，熱処理あるいは酸化処理を施すことにより，自己融着可能な炭素繊維プリプレーグが調製出来ることを明らかにし，積層圧密炭素化により優れた2次元複合材料が製造できることを見出している．合成メソフェーズピッチの粘結材料としての優れた特性を利用した，炭素繊維炭素複合材の新規で簡便な製造法を提案している．

3．合成メソフェーズピッチ粉を適正な条件で酸化不融化処理することにより，成型後粘結材なしで融着接合する高密度炭素材原料を製造できることを見出している．酸化物の構造解析から，焼成時の融着接合収縮に影響する成分を特定し，酸化によるこの成分の形成過程を明らかにしている．

4．合成メソフェーズピッチ粉を熱処理により高密度強度炭素素材原料を製造できることを見出している．この熱処理ではメソフェーズピッチの発泡が大きいため，多段熱処理あるいは薄膜熱処理等発泡を抑えた処理法を提案している．

5．合成メソフェーズピッチをジニトロナフタレンと熱処理することにより脱水素縮合反応を進め，低温かつ短時間で自己融着性炭素粉を製造できることを見出した．ジニトロナフタレンの添加量による炭素化後の光学的異方性組織も制御できることを明らかにしている．

6．熱処理メソフェーズ粉の粉度分布が，成型体の機械的強度に及ぼす影響を検討し，粒度を3～5 μm にそろえることにより，粒子接着，均一収縮の結果として説明している．一方，炭素粒子は光学的異方性を示すが，成型体内ではランダムに配列されており，高い黒鉛化度と高強度とが当時に発現していることは注目される．

以上要するに，本研究は合成メソフェーズピッチを高性能の粘結材ならびに自己融着性炭素粒子とするための処理法ならびに炭素繊維ピッチプリプレーグ製造法を提案し，炭素成型体の高強度発現のための要件を明らかにするとともに，その基礎となる化学を解明したもので，現在，商業化が進められていることから，これらの成果は有機工業化学，炭素材料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）　山崎誠司（福岡県）
学位記番号　総理工博乙第234号
学位授与の日附　平成7年9月26日
学位論文題目　ソルビトール誘導体の会合・ゲル化挙動に関する研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　竹下　齊
（副　査）　〃　〃　田代昌士
〃　〃　〃　今石宣之

論文内容の要旨

油性ゲル化剤は，化粧品や食品の増粘剤，流失した原油の回収剤，また，廃油等の固型剤として，幅広い領域で使用されている．光学活性の両親媒性化合物の集合状態に関しては，主に，顕微鏡的手法を用いて検討が行われている．らせん状集合体の形成と形態に関しては，多くのことが明らかにされている．しかしながら，複雑な機構とモルホロジーを説明するには，らせん構造体内での個々の分子の配列や溶媒との関係がなお一層，明確にされなければならない．あわせて，分子会合において働く相互作用について，解析することが望まれる．本研究では，ジベンジリデン-D-ソルビトール（D-DBS）のゲルの高次構造とゲル中における D-DBS の分子の配列について検討し，得られた結果をまとめたもので7章からなっている．

第1章は序論で，現在使用されているゲル化剤の紹介と現在まで知られている光学活性な両親媒性化合物の形成する構造と分子配列に関する研究の現状，および，問題点について概観した後，本研究の意義と目的について述べた．

第2章では，D-DBS の高次構造および分光学的方法から D-DBS の分子配列について推察した．まず，光学活性体とラセミ体のゲル形成能と構造の違いから，ゲル化剤の光学活性が会合体形成に重要であることを見出した．会合構造に関しては，光学活性体とラセミ体の IR の比較から，会合に水酸基及びアセタール酸素の関与を確認した．また，ベンゼン環の配向性に関しては，ゲル形成過程の UV スペクトルにおいて淡色効果が認められたことから，ベンゼン環が平行配向であることが判明した．CD スペクトルから，会合体中において D-DBS の光学活性を増幅する構造を形成していることがわかった．電子顕微鏡観察の結果とあわせて，ゲル中において，D-DBS はラセン様の会合

構造を形成していることが判明した.

第3章では，溶媒の極性変化の D-DBS の分子配列およびゲルの高次構造への影響について検討した．まず，溶媒の極性が変化することにより，D-DBS がゲル中で形成する構造が変化することを見出した．各溶媒における限界ゲル化濃度の熱力学的検討から，水素結合の状態が異なる3つの状態が存在することが判明した．各溶剤中のゲルの IR スペクトルの水酸基の比較から，溶媒の極性の増加に伴い，溶媒と D-DBS の相互作用は大きく異なり，また，D-DBS 間の水素結合が弱くなることを見出した．CD スペクトルから，会合体中において D-DBS の光学活性を増幅する構造が，溶媒の極性の増加により，弱くなっていることが判明した．これらの結果から，D-DBS が形成する会合体の構造は溶媒の極性の増加により，規則性が乱れることが判明した.

第4章では，D-DBS のエチレングリコールゲルのゲルの安定性について相平衡図から考察した．相平衡図において，ゲル—等方性液体への転移とゲル—結晶相転移点が存在することを見出した．偏光顕微鏡観察から，透明なゲル中において，等方性の相と球晶の相が共存していることがわかった．ゲルの構造については，室温，減圧下における電子顕微鏡観察から，球晶間の構造がエチレングリコールを保持していることが判明した．凍結状態における観察から，保持する構造はネットワーク構造であることがわかった．また，結晶中において，D-DBS の結晶は中心から外側に向かって成長していた．ゲルから析出させた結晶中において，リボン様のラセン構造が認められた．このことから，ゲルは準安定相であり，また，結晶中で D-DBS の光学活性を反映する構造を形成することを見出した.

第5章では，D-DBS/エチレングルコールゲルの D-DBS 濃度変化による力学的性質と分子配列との相関について検討した．D-DBS 濃度の増加に伴い，2種類のゲルの形態を形成することが判明した．この変化点はゲルの光学的性質と相関があった．また，CD と UV スペクトルの解析から，D-DBS の分子配列の変化に起因していることがわかった.

第6章では，D-DBS/エチレングリコールゲルの温度変化によるゲルの特性と分子配列との相関について検討した．D-DBS ゲルの力学的特性と偏光下における投下率の温度依存性から，60℃付近に変化点が認められた．また，熱分析で，80℃に転移が観測された．CD と UV スペクトルから低温側の転移点は，会合体の緩みに対応し，高温側の転移は水素結合の切断による会合体の解裂によるものと考えられる.

第7章では，1～6章の結論をまとめ，油性ゲル化剤の将来の展望について述べた.

論文調査の要旨

油性ゲル化剤は，化成品の増粘剤，廃油や流失原油の固形化回収処理剤等に，幅広い領域で使用されている．これら機能物質の物性は親水性及び親油性の官能基をもつ化合物を分子間で会合凝集させるとき，一定の秩序を持って発達するネットワーク構造に依存する．従って，会合を支配する分子の構造因子を解明することは学問的にも実用的にも重要なことである．構造因子解析の単純化にはジアステレオマーの数を減らすことが必要で，屢々，光学活性体として得られる天然物が用いられる．この観点から，代表的な光学活性化合物である糖類は酸素以外にヘテロ原子を含有しないので，それらから誘導される両親媒性化合物について研究することは環境負荷の少ない材料開発の観点からも重要である．因に，これら化合物の会合凝集状態は，従来，主に顕微鏡的手法を用いて検討されることが多かったが，複雑な機構とモルホロジーを理解するには，分子レベルの知見を与える現代的な手法が望まれる．本研究はこのような背景のもとに，ジベンジリデン-D-ソルビトール（D-DBS）を構成成分とするゲルの高次構造とゲル中における D-DBS の分子の配列とを分光学的測定を含む新技法によって解析検討したもので以下に示す様な注目すべき知見を得ている.

1)　D-DBS の分子配列および高次構造を分光学的に解析し，光学活性体とラセミ体のゲル形成能と高次構造の違いから，ゲル化剤の立体構造が会合体形成に重要であることを見出した.

2)　光学活性体およびラセミ体の会合構造を，フーリエ変換赤外吸収（IR）スペクトルで比較して，会合に関与する水酸基及びアセタール酸素を特定した．また，ゲル形成過程の紫外吸収（UV）スペクトルに淡色効果が認められることから，ベンゼン環が平行に配向していることを解明した．更に，円二色性（CD）スペクトルから，D-DBS の会合体が光学活性を増幅する様な秩序性の高い構造を形成していることを示した．これら，すべての知見に矛盾のない会合構造として，D-DBS のゲルがラセン様の会合構造を形成している

ことを導いた．この結果は電子顕微鏡観察と一致した．

3) 溶媒の極性が変化すると，D-DBS の分子配列および形成ゲルの高次構造が変化することを見出した．極性の異なる溶媒における限界ゲル化濃度について，熱力学的検討を加え，水素結合の差によって3つの状態が存在することを示した．幾つかの溶剤中のゲルの IR スペクトルの水酸基の比較から，溶媒の極性の増加に伴い，溶媒と D-DBS の相互作用は大きくなり，また，D-DBS 間の水素結合が弱くなることを見出した．CD スペクトルから，会合体中において D-DBS の光学活性を増幅する構造が，溶媒の極性の増加により，弱くなっていることが判明した．これらの結果から，D-DBS が形成する会合体の構造は溶媒の極性の増加により，規則性の乱れが起こることを解明した．

4) 相平衡図から D-DBS のエチレングリコールゲルのゲルの安定性を考察し，ゲル—等方性液体への転移の他に，ゲル—結晶相転移点が存在することを見出した．偏光顕微鏡観察から，透明ゲルが，室温，減圧下にいおて，ネットワーク構造を保持することを示した．また，球晶状態では，D-DBS の結晶は中心から外側に向かって成長し，ゲルから晶出した結晶中にリボン様のラセン構造の存在が認められた．このことから，準安定相ゲルが結晶化すると，D-DBS の立体構造に依存した秩序性を発達させることを示した．

5) D-DBS/エチレングルコーゲルの D-DBS の濃度を変化させた時の力学的性質を検討し，D-DBS 濃度の差によって形成される2種類のゲルの相変化点付近の CD スペクトルと UV スペクトルによる解析から，これらの特異点はともに D-DBS の分子配列の変化と関連していることを示した．

6) D-DBS/エチレングルコールゲルの温度特性と分子配列の関係を検討し，D-DBS ゲルの力学的特性と偏光下における透過率の温度依存性から，CD スペクトルと UV スペクトルから観察される60℃付近の低温側の転移点は会合体の緩みに対応することを示した．また，熱分析で観測される，80℃の転移は水素結合の切断による会合体の解裂によることを示した．

以上，要するに本論文は生体に馴染みがよく，かつ環境負荷の少ない，広い極性領域の溶剤に利用可能な油性ゲル化剤を開発したもので，その成果は有機合成化学，構造化学，界面化学上，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）　中　西　康　二（福岡県）
学位記番号　総理工博乙第235号
学位授与の日附　平成7年11月27日
学位論文題目　光学活性フシコッカン型およびドラベラン型ジテルペノイドノ合成研究
論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　竹　下　　齊
（副　査）　〃　〃　金　政　修　司
〃　〃　〃　香　月　　勗

論文内容の要旨

テルペノイドは天然に最も広く分布している有機化合物で，その誘導体の多くは生物界で様々な生理的役割を果たしている．これらのテルペノイドの中で，フシコッカン骨格を有するテルペノイド（5-8-5員三環性テルペノイド）が1960年以降に菌類，苔類，海藻類，高等植物，昆虫など広範な生物界から単離，構造決定された．これらのテルペノイドはその中央に，一般に合成し難い8員環を配置することと共に，縮環部をはじめ制御すべき不斉炭素を多数有するなど，合成化学的にも興味ある構造であることから，幾つかの意欲的なグループにより，中員環の合成手法および縮環部位などの立体制御法に焦点を当てた研究が続けられてきた．

また，これら，5-8-5員三環性テルペノイドの生合成前駆体として生体内には5-11員二環系の誘導体が存在すると考えられてきたが，事実，種々の苔類や菌類，海藻などから発見される様になり，ドラベランと命名されている．その生体における生理学的意義が注目されている一方で，これらの合成は，立体配座が固定し難い11員環を含むため，更に困難である．

本論文は，以下に示す様にこれらフシコッカン型ジテルペノイドと，ドラベラン型ジテルペノイド骨格を有する天然物の一般的合成法の開発について研究し，実際に，数種の天然物の全合成に成功した結果について述べたものである．

すなわち，アセトピルビン酸メチルとイソプレンの光付加体から効率的に導かれる炭素五員環系モノテルペノイドである，イリドイドの二量化によって，フシコッカン系骨格を，イリドイドと鎖状モノテルペノイ

ドのゲラニル誘導体との縮合によりドラベラン系骨格を形成し，その後官能基変換により天然物へ導くと言う手法を確立して，多様な官能基や不斉中心を有する天然物の合成を達成した．

本論文は6章からなり，第1章では，本研究の意義やその背景について詳細に述べた．

第2章では，まず光化学的に誘導されるイリドイド誘導体の光学分割，及び，その官能基変換を行った．得られた光学活性イリドイドシントンは，二塩化クロムを用いるホモアリルアルコール合成法により，高収率でカップリング体に導いた．その生成物の立体化学は分光学的に決定することができた．さらに，縮重的Cope転位反応によって，8員環形成に必要な酸素官能基を導入調整し，さらに，得られる環化前駆体の立体化学を決定することによって，天然物誘導に選択すべきイリドイドシントンの絶対構造を特定した．

第三章では，前述の環化前駆体から導かれるジアール体を，低原子価チタンによる分子内還元的カップリング反応によって，8員環を形成し，フシコッカン骨格を構築した．8位，9位に水酸基を有し，C6，C7，C11酸素の立体配置がフシコクシン型に一致しているなど，目的としたフシコクシンHに対応する環化体を得ることに成功した．この様に，一般的には生成困難な8員環誘導体が，一挙に構築されたことは，2つの五員環によって，コンフォーメーションの自由度が減少しているという，イリドイド二量化法の利点によるものであり，C6，C7，C11炭素，及び，C14炭素の立体配置はイリドイドシントンの選択により変更可能であるという，戦略的な柔軟性と併せて，有用であった．このことにより，種々のフシコッカン型天然物合成への適用性が確立された．

第四章では，苔類から単離されているジテルペノイド（フシコギガントン，フシコギガントエポキシド等）の共通の生合成的前駆体の可能性がある，フシコッカジエンを合成し，生体反応類似の酸素化によっては，これら天然物に導くことができるか否かを検討した．フシコッカジエンは，2,3-ジエン体と2,5-ジエン体の混合物として存在するが，その各々の異性体の一重項酸素酸化によって，一段階で，2,3-ジエン体からフシコギガントンAとフシコギガントエポキシドが，2,5-ジエン体からフシコギガントンBが合成されたことから，上述の生成経路が実証された．さらに，フシコギガントンエポキシドBと命名すべき化合物を確認し，その天然における存在の可能性を指摘した．この結果，フシコギガントンAからアナデンシンへの変換が既に達成されていることから，近縁の苔類の代謝産物である．アナデンシンの形式全合成をも達成したことになる．これら四つの天然物に関する全合成の達成は，同時に，フシコギガントンBを始め，単離時に未確定であったこれら天然物の立体化学が最終的に決定されたことを意味する．

第五章では，ドラベラン型ジテルペノイドの合成について述べた．前述の通り，光学活性イリドイド誘導体と官能基を整備したゲラニル誘導体の二塩化クロムによる縮合後，酸素官能基をアルデヒドに導いて，低原子価チタン試薬による還元的縮合により，一挙に11員環を形成することに成功した．この方法により，エピクラビュジオールAの合成に到達した．この際，サラシ粉を用いる，主鎖上の二重結合を側枝位置へ高収率かつ選択的に異性化する新しい簡便な鍵反応を開発した．

最後に，第六章で本研究を総括したが，有用な官能基を配したモノテルペノイドシントンの活用によるフシコッカン型，及び，ドラベラン型天然物の短段階合成の達成は，今後，関連分野の研究の進展に貢献できるものと期待される．

論文調査の要旨

テルペノイドといわれる天然物は，最も広く生物界に分布する二次代謝産物であるが，近年，その生理活性が注目される様になって，にわかに重要性が増してきた．特に，天然界には微量しか存在しない化合物や，生体内で一時的に存在する不安定化合物も，分析手段の発達に従って，化学的な研究対象になり，大きな進歩が齎されている．更に，苔類や海藻などから得られる成分は陸上の高等植物から得られる化合物とは，対掌体の関係にあるものが多く，それらの生理生物活性の研究は，陸上の植物由来の誘導体とは独立に遂行する必要がある．この様な背景の下に，天然物の全合成研究は，単に，化合物の最終的な構造確認に留まらず，天然界からの供給が困難な貴重誘導体を物性解析のために供給すると言う意義と目的をも持っている．

本研究において，著者は，光学活性フシコッカン型ジテルペノイドの骨格豪勢に有用な，イリドイド二量化法を確立し，その応用として，苔類の代謝産物であるフシコッカジエンの全合成及びその一重項酸素酸化

による，微量不安定天然物，フシコギガントエポキシド類，フシコギガントン類を合成し，更に，その生合成の前駆体とみなされ，同じく苔類から得られているドラベラン型ジテルペンの骨格合成並びにその天然物誘導体，エピクラビュジオールの合成を達成したもので，以下に示す様な注目すべき知見を得ている．

1)　汎用性の高い C_{10} シントンであるイリドイドの光学分割法を確立した．

2)　効果的な5-8-5-員環縮合三環系化合物の一般的骨格合成法を確立した．

3)　低原子価クロムを用いる，立体障害の大きい4級炭素に関する立体選択的なC-Cボンド形成法を開発した．

4)　中員環形成法として優れた低原子価チタンを用いて，立体選択的な還元的8員環形成，ならびに11員環形成法を確立した．

5)　フシコッカジエンを一重項酸素酸化し，穏やかな生体反応類似条件下の変換によって，フシコギガントンおよびフシコギガントエポキシド類の全合成に成功した．この際，天然界からは未単離であった微量成分をフシコギガントエポキシドBと命名し，その検出と合成的同定によって，天然物としての存在を証明した．

6)　光学活性イリドイド及び官能化ゲラニル誘導体の低原子価クロムを用いる縮合及び低原子価チタンを用いる環化により，ドラベラン骨格の効果的な構築法を開発した．

以上，要するに本論文は立体配座の固定し難い中員環化合物の骨格構築に新機軸を見出し，生理活性天然物の大量供給の道を開いたもので，その成果は有機合成化学，有機構造化学，動的天然物化学，植物化学分類学上，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．