

学位論文審査報告

森口, 哲次

磯田, 隆聡

泉, 祐正

高橋, 英一

<https://doi.org/10.15017/17416>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 18 (3), pp.275-282, 1996-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :



学位論文審査報告

氏 名 (本籍) 森 口 哲 次 (福岡県)
学 位 記 番 号 総理工博乙第249号
学位授与の日附 平成8年6月24日
学位論文題目 [2.2]メタシクロファン骨格によ
って構築される特異な反応場にお
ける空間相互作用に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教 授 田 代 昌 士
(副 査) 〃 〃 金 政 修 司
 〃 〃 筒 井 哲 夫

論文内容の要旨

芳香環と架橋鎖で構築された環状化合物をシクロファンと総称するが、これらは小環状シクロファンと大環状シクロファンに分類することができる。そのうち、代表的な小環状メタシクロファン類 (MCP) である [2.2]MCP は、近接した位置に強制的に配向した2つの芳香環の相互作用によってもたらされる特異な反応性を持つことが報告されている。しかし、その詳細な相互作用の解明は未だになされていない。そこで、筆者は、種々の外部位及び内部位置換 [2.2]MCP 類を合成してこれらの反応性及びスペクトル挙動について検討し、渡環相互作用の解明を目的として本研究を行った。

本論文は次の7章からなっている。

第一章は緒論で本研究の背景と目的について述べた。

第二章では先ず、*tert*-ブチル基を保護基とする多段階合成法によりメチル、メトキシ及びヒドロキシ内部位置換 [2.2]MCP を合成し、それらに対し、いくつかの親電子置換反応を行い、渡環相互作用に対する置換基の影響を評価した。

第三章では、先ず親電子試薬の一つであり、その置換基によって反応性を制御可能であるアリールジアゾニウム塩類と、メチル、メトキシ及びヒドロキシ内部位置換 [2.2]MCP との反応性について検討し、対照化合物である通常の置換ベンゼン類と比較して、[2.2]MCP 類は異常に高い反応性を有することを明らかにした。また、これらの反応によって [2.2]MCP 分子には、1つのアゾ基のみが導入されることが判った。

第四章では [2.2]MCP 骨格を有するジアゾニウム塩類の合成及びそのカチオン性について検討した。先ず、[2.2]MCP モノジアゾニウム塩類の合成は、エタノール中、亜硝酸アルキルを用い、テトラフルオロ硼酸塩として単離する方法により行った。次に、[2.2]

MCP ビスジアゾニウム塩類は、水系に於いて、亜硝酸塩を用いて合成した。なお、合成した [2.2]MCP ビスジアゾニウム塩類は不安定で単離困難であるが、その生成の確認は、分解反応の生成物の単離により行った。さらに、合成した [2.2]MCP モノジアゾニウム塩と18-クラウン-6エーテルとの錯形成の安定度定数を求め、対照化合物である置換ベンゼンジアゾニウム塩のそれとの比較から、安定度定数が約10の1程度であることが判った。従って、[2.2]MCP ジアゾニオ基上の正電荷は小さいことが明らかとなった。以上の結果から、[2.2]MCP の反対側の対側の芳香環からの電子供与の効果すなわち電子供与的渡環相互作用が存在することが明らかになった。

第五章では、第四章で合成した、[2.2]MCP ジアゾニウム塩類の反応性について述べた。即ち、[2.2]MCP モノジアゾニウムテトラフルオロ硼酸塩の固体状態での Balz-Schiemann 反応は、ESR 測定より、ラジカル反応であり、さらに、内部位置換基によって生成物が全く異なることが明らかになった。また、他の溶媒中での分解反応では、生成した [2.2]MCP カチオンが溶媒分子と反応し、それぞれ対応する置換体を与えることが判った。

第六章では、前章までに合成した種々の置換 [2.2]MCP 類の NMR 及び電子スペクトル測定を行い、渡環相互作用の検討を行った。先ず、置換 [2.2]MCP 類の NMR 測定から、[2.2]MCP の2つの芳香環の π 電子雲の相互反発及び補填効果が明らかになった。次に、アゾ [2.2]MCP 及び外部位置換 [2.2]MCP 類の電子スペクトル測定から [2.2]MCP の2つの芳香環全体にまたがる π 電子軌道が存在することを明らかにした。さらに、それらの対照化合物との比較から、外部位置換基の空間を通した置換基効果の影響度は直接結合を通した場合に較べて約6分の1程度に減少することを明らかにした。

第七章は第二章から第六章までの総括である。

論文調査の要旨

官能基の反応性を明らかにするためには、それらの置かれている反応の場との関連性を検討することが重要である。

[2.2]メタシクロファン類は高歪み化合物の一つであり、その分子内のベンゼン環がボート型に変形しており、また8, 16位にある内部位の官能基はそれぞれ反対側にあるベンゼン環によって電子的に遮蔽されるなどの特異な反応の場を構築している。従って、多くの有機化学者はこれらの化合物に関心を寄せているが、これらの合成法は必ずしも容易でなく反応性を明らかにする十分な量を得ることは極めて困難であった。そ

ここで、著者は本研究において種々の置換基を持つ [2.2]メタシクロファン類を合成するとともにそれらの親電子置換反応を系統的に検討し、空間相互作用がこれらの反応性に大きく寄与することなどの興味ある知見を得ている。これらを要約すると以下の通りである。

- 1) 13種類の [2.2]メタシクロファン類を合成し、それら構造を各種スペクトル測定により同定した。
- 2) [2.2]メタシクロファン類のニトロ化反応は、従来用いられてきた酢酸や無水酢酸などの極性溶媒の代わりに低極性のジクロロメタンを溶媒として用いると反応が容易に進行し、目的としたニトロ化合物が収率良く得られることを見いだした。
- 3) 上記の反応において、通常の実験条件下ではモノニトロ体のみしか生成しないが、無極性溶媒を用いると、ジニトロ体が生成することを初めて明らかにした。また、反応性が反対側にあるベンゼン環上にある置換基の影響を強く受けることを明らかにした。
- 4) 表記化合物とアリアルジアゾニウム塩との反応は通常のアレーンの反応よりも容易に進行し、モノアゾ体を与えるがビスアゾ体は生成しないことを見いだした。なお、本反応においても反対側にあるベンゼン環上にある置換基の影響を受けて反応性が大きく変化することを明らかにした。
- 5) 外部位にアミノ基が置換した [2.2]メタシクロファン類を原料として、対応するジアゾニウム塩を合成した。クラウンエーテル錯体の安定度定数を測定し錯体の安定性は反対側にあるベンゼン環上にある置換基の影響を受けることを明らかにした。
- 6) このジアゾニウム塩の Balz-Schiemann 反応は対応するフッ素化合物を与えるが、内部位にメチル基を有する基質を用いた固相反応では不均化反応が進行することを見いだした。なお、ESR スペクトル測定により本反応はラジカル中間体を経て進行することを明らかにした。また、本中間体は極めて安定で、冷蔵庫中では長期保存可能であることを見いだした。
- 7) 本研究で用いた [2.2]メタシクロファン類の核磁気共鳴スペクトルの測定から、内部位メチルプロトンのケミカルシフトと外部位置換基の電子的効果との間に相関関係が成立することを見いだした。尚、本効果には加成性が成立することを明らかにしている。
- 8) 先に合成したアゾ体の電子スペクトル測定から、最大吸収波数及びモル吸光係数と置換基の Hammett の置換基定数との間に直線関係が成立することを明らかにした。

以上要するに本論文は、種々の [2.2]メタシクロファン類を合成するとともに、それらの反応性を明らかにしたもので、有機合成化学、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る。

氏 名（本籍） 儀 田 隆 聡（埼玉県）

学 位 記 番 号 総理工博甲第218号

学位授与の日附 平成 8 年 6 月 24 日

学位論文題目 Catalyst Design for the Selective Desulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene (4,6-ジメチルジベンゾチオフェンに対する選択的脱硫触媒の設計)

論文調査委員

（主 査） 九州大学 教 授 持 田 勲

（副 査） 〃 〃 西 村 幸 雄

 〃 〃 若 林 勝 彦

論文内容の要旨

環境保全のため、ディーゼル軽油中の硫黄含量を、現行の 0.2wt% から 0.05wt% 以下に低減する厳しい要求がなされている。現行の軽油脱硫プロセスでは、この水準の脱硫を達成することが難しく、厳しい条件の脱硫では生成油も強い蛍光着色を呈することが問題視されている。こうした背景から軽油の深度脱硫反応、及び触媒開発が急務とされている。

本研究では、既存の脱硫反応条件において、軽油中に含まれる難脱硫性硫黄化合物 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンのデカリン中での反応性を調べ、共存芳香族化合物、硫黄化合物、及び生成硫化水素による反応阻害機構を明らかにし、それに基づき、芳香族化合物の脱硫反応に対する阻害の低減を可能にする、選択的脱硫触媒を設計することを目的とした。

第一章では、有機硫黄化合物の脱硫反応性、反応ネットワーク、モリブデン系硫化物触媒の活性発現機構、活性点構造、脱硫反応機構を概説し、本研究の意義と目的および概要について述べた。

第二章では、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン、4-メチルジベンゾチオフェンを合成し、市販のアルミナ担持 NiMo あるいは CoMo 触媒を用いたデリカン中での脱硫反応を行い、これをジベンゾチオフェンと比較し、反応時間、温度、圧力の影響を調べた。硫黄原子近傍の置換メチル基の増加に伴い、脱硫反応性は減少する。4,6-ジメチルジベンゾチオフェンでは、メチル基の立体障害緩和のため、片側環水素化を経て脱硫する水素化脱硫経路が主反応ルートであり、硫黄原子が直接開裂する直接脱硫ルートは、反応が殆ど進行しないことを明らかにした。また、片側環水素化後の脱

硫反応の活性化エネルギーは、直接脱硫ルートと比較して0.01倍に低下することから、アルキルジベンゾチオフェンは環の水素化により、脱硫ステップが著しく促進されることが示された。

第三章では、市販のアルミナ担持 NiMo 触媒を用いた、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンのデリカン中での脱硫反応中における芳香族化合物の影響を調べた。芳香族添加物の量、芳香族性の増加に伴い、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫反応性は著しく低下し、これが片環水素化の阻害に起因していることを明らかにした。共存芳香族化合物は、脱硫反応と比較して優先的に進行していることから、触媒上での競争反応であることを示した。芳香族化合物の阻害は、反応温度、圧力の変化によっては改善されないが、共存芳香族化合物の水素化により阻害が消失するので、硫黄化合物に対して選択的な水素化能を持つ新規触媒設計の指針を示した。

第四章では、市販のアルミナ担持 NiMo 触媒を用いた、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンのデリカン中での脱硫反応中における共存硫黄化合物、及び硫化水素の影響を調べた。反応中に共存するベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンは優先的に脱硫され、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫反応が遅くなる。添加したベンゾチオフェンが脱硫された後も障害が認められ、生成した硫化水素が、反応の後期において4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの環水素化を低下させていることを見出した。すなわち4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの低反応性が、(1)置換メチル基の立体障害による脱硫活性点への接近の困難さ、(2)共存芳香族化合物、及び生成硫化水素による、片側環水素化の阻害、(3)共存硫黄化合物との脱硫活性点への競争、の3つに起因していることを明らかにした。

第五章では、ナフタレン共存中での4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫反応を促進するため、アルミナ担持 CoMo 触媒への Ru の添加効果を調べた。Ru-CoMo 触媒は、既存の CoMo 及び NiMo 触媒と比較し、共存芳香族化合物の水素化阻害を最小限に抑制して、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫を進めることが可能であることを明らかにした。XPS, XRD, 及び HREM により、(1) Ru の添加は、担体上の Mo 硫化物の凝集を進め、(2) Mo の硫化度が低下する、(3) Ru と Mo は担体上で複合硫化物を形成せずに、独立の硫化物として存在することを見出し、同一担体への担持が活性発現にとって必ずしも最適ではないことを示唆した。

第六章では、ナフタレン共存中での4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの選択的水素化、逐次脱硫スキームを促進するため、アルミナ担持 CoMo 触媒とアルミ

ナ担持 Ru 触媒の物理的混合効果を調べた。混合触媒は、既存の CoMo 及び NiMo 触媒、及び Ru-CoMo 触媒と比較して、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫が促進された。アルミナ担持 Ru 触媒は、芳香族化合物中で4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの環水素化を選択的に進め、メチル基の立体障害を緩和し、この水素化中間体がアルミナ担持 CoMo 触媒上で逐次に進むことを実証した。この結論は、高活性触媒設計の新たな概念を提示した。

第七章では、本研究の結果を要約し、結論を述べた。

論文調査の要旨

環境保全のため、ディーゼル軽油中の硫黄含量を、現行の 0.2wt% から 0.05wt% 以下に低減する厳しい要求がなされている。現行の軽油脱硫プロセスでは、この水準の脱硫を達成することが難しく、厳しい条件の脱硫では生成油も強い蛍光着色を呈することが問題視されている。こうした背景から軽油の深度脱硫反応プロセス、及びそのための触媒開発が急務とされている。

本研究は、既存の脱硫反応条件において、軽油に含まれる難脱硫性硫黄化合物4,6-ジメチルジベンゾチオフェンのデリカン中での反応性を調べ、共存芳香族化合物、硫黄化合物、及び生成硫化水素による反応阻害機構を明らかにし、それに基づき、芳香族化合物の脱硫反応に対する阻害の低減を可能にする、新規な選択的脱硫触媒を設計したもので、以下に示す成果をあげている。

(1) 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン、4-メチルジベンゾチオフェンを合成し、市販のアルミナ担持 NiMo あるいは CoMo 触媒を用いたデリカン中での脱硫反応を行い、硫黄原子近傍の置換メチル基の増加に伴い、脱硫反応性が減少することを見出している。4,6-ジメチルジベンゾチオフェンでは、メチル基による立体障害を緩和するため、片側環水素化を経て脱硫が進行する水素化脱硫経路が主な反応ルートであり、硫黄原子が直接開裂する直接脱硫ルートは、反応がほとんど進行しないことを明らかにしている。さらにアルキルジベンゾチオフェンは環の水素化により、脱硫ステップが著しく促進されることを量子化学的に説明している。

(2) 市販のアルミナ担持 NiMo 触媒を用いた、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンのデリカン中での脱硫反応において、芳香族添加物の量、芳香族性の増加に伴い、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫反応性は著しく低下し、これが片側環水素化の阻害に起因していることを明らかにしている。共存芳香族化合物

の水素化が、脱硫反応と比較して、優先的に進行していることから、触媒上での競争反応であることを示し、この芳香族化合物の阻害は、反応温度、圧力の変化によっては改善されないが、共存芳香族化合物を水素化することにより阻害が消失することから、高活性触媒開発の一つの方針を提案している。

(3) 市販のアルミナ担持 NiMo 触媒を用いた、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンのデカリン中での脱硫反応における硫化水素の影響を調べ、反応中に共存するベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンは脱硫されるものの、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫反応が阻害されることを認めている。このことを、生成した硫化水素が、反応の後期における4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの環水素化を低下させていることと対応させている。すなわち4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの低反応性が、(1)置換メチル基の立体障害による脱硫活性点への近接の困難さ、(2)共存芳香族化合物、及び生成硫化水素による、片側環水素化の阻害、(3)共存硫黄化合物との脱硫活性点への競争、の3つに起因していることを明らかにしている。

(4) ナフタレン共存中での4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫反応を促進するため、Ru-CoMo 触媒を提案し、同触媒と既存の CoMo 及び NiMo 触媒と比較し、共存芳香族化合物の水素化阻害を最小限に抑制して、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫を進めることが可能であることを明らかにしている。一方、(1) Ru の添加は担体上の Mo 硫化物の凝集を進め、(2) Mo の硫化度を低下させ、(3) Ru と Mo は担体上で複合硫化物を形成せずに、独立の硫化物として存在することを XPS, XRD, 及び HREM により見出し、同一担体への担持が活性発現にとって必ずしも最適ではないことを示唆している。

(5) ナフタレン共存中での4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの選択的水素化、逐次脱硫スキームを促進するため、アルミナ担持 CoMo 触媒とアルミナ担持 Ru 触媒の物理的混合効果を調べ、混合触媒は既存の CoMo 及び NiMo 触媒、及び Ru-CoMo 触媒と比較して、4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫を促進することも明らかにしている。アルミナ担持 Ru 触媒は、芳香族化合物中で4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの環水素化を選択的に進め、メチル基の立体障害を緩和し、この水素化中間体がアルミナ担持 CoMo 触媒上で逐次的に進むことを明らかにしている。この結論に基づき、高活性触媒設計の新たな概念を提示している。

以上要するに、本研究は軽油の深度脱硫達成の鍵が、低反応性のアルキルジベンゾチオフェン類の脱硫促進にあり、その低反応性がアルキル基の立体障害にあり、その脱硫は環水素化を進行し、従って共存する芳香族

化合物、硫化水素により阻害される機構を明らかにした上で、この障害を克服する触媒を提案し、その高活性を示したもので、石油化学、触媒化学上、価値ある業績である。よって本研究は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる。

氏 名（本籍） 泉 祐 正（沖縄県）

学 位 記 番 号 総理工博甲第219号

学位授与の日附 平成8年6月24日

学位論文題目 直進流に関する数値解析および実験的研究

論文調査委員

（主 査） 九州大学 教 授 藤 井 丕 夫

（副 査） 〃 〃 今 石 宣 之

 〃 〃 〃 本 田 博 司

 〃 〃 〃 清 水 昭 比 古

論文内容の要旨

流体中に超音波を照射したとき、超音波の振動面に直角方向すなわち音波の伝播方向に、直進流と呼ばれるピーム状の流れが生じる。この現象は超音波の減衰に起因するもので、圧力差等によって生じる通常の流れと異なる特徴を持つ。超音波を照射することにより、流体中に任意の方向に流れを起こすことが可能であり、直進流の特性を定量的に把握できれば、工業上広範な応用が期待される。例えば、密閉容器内の熱および物質移動を直進流により局所的に促進あるいは抑制することの可能性もあり、新規機能物質等の製造プロセスに効果的に利用することが考えられる。これまで、直進流に関して多くの実験的および理論的研究がなされているが、直進流の発生原因である駆動力の定式化に基づいた流動の数値解析はごく最近になって数例報告されているに過ぎない。したがって、直進流を工学的に応用しようとする観点からは、超音波音場すなわち音圧分布および駆動力と直進流の流動特性との間の系統的で定量的な関係が十分に把握されていないのが現状である。

本論文は直進流の流動特性と超音波音場との関係を定量的に明らかにし、この現象の工学的応用を可能にすることを目的として、数値解析と実験を行い、その結果をまとめたものである。

第1章では従来の研究について概説し、その現状と問題点を明らかにし、本論文の意義と目的を明確にした。

第2章では、まず音場解析の基礎式を示し、線形波動方程式の解である Rayleigh の式に基づいて、集束

音源からの音圧分布の数値計算を行った。一方、純水中に集束音源からの超音波を照射したときの音圧分布をハイドロフォンプローブで測定した。計算結果と測定値との比較から、本研究で対象とした程度の強度を持つ集束音源からの音圧分布は、音波の非線形性の影響は小さく、Rayleigh の式から求められることを明らかにした。また、音源の振動速度振幅が印加電圧に比例することを実験的に確かめた。そして、純水のような音波の吸収係数が小さい流体の場合、超音波吸収が音圧分布へおよぼす影響は少ないものの、吸収を考慮した計算値の方が実験値とより良く一致を示した。つぎに、音圧分布と駆動力との間の関係式を導き、駆動力分布を数値計算によって求めた。その結果、音軸方向成分の駆動力がそれに垂直方向の成分に比して1～2桁程度大きく、支配的であることを示した。また、駆動力分布は流体の音波に対する吸収係数に強く依存すること、さらに、集束音源の場合、吸収係数が小さな流体中では駆動力は焦点の近傍で最大となり、吸収係数が大きくなるにつれて駆動力が最大となる位置は音源に近づくことを明らかにした。

第3章では、集束音源から流体中に照射される超音波によって生じる直進流を二次元の Navier-Stokes の式に基づいて数値解析し、音源からの距離による速度分布の変化を詳細に調べた。その際、直進流の駆動力は前章の数値解析で得られたものを用いた。一方、純水および粘度の異なる3種類のシリコンオイルを用いた実験を行い、直進流の速度分布をLDVで測定した。測定結果は数値解析で得られた流動特性とよい一致を示し、流体の粘度および音波に対する吸収係数の違いの影響が明らかになった。その結果、第2章で求めた駆動力の表示式が妥当なものであることを確認するとともに、本数値解析手法により、直進流の2次元的な流動特性の予測が可能であることを確かめた。さらに、音軸上の無次元最大速度と超音波の強さを表す音源の振動レイノルズ数との関係を表す整理式を提案した。この整理式を用いると、流体の粘性および振動子の振動振幅が与えられた場合に、流体中に生じる直進流の最大速度の概略値が推定できる。

第4章では、下向き冷却面からの自由対流とそれに対向する直進流との共存対流について数値解析および実験を行い、直進流が自由対流の流動と伝熱におよぼす影響を検討した。自由対流の強さに対する直進流の相対的な強度を変化させ、また、流体のプラントル数を変えた解析を行い、直進流によって自由対流熱伝達が促進される際の特徴を、流体のプラントル数の影響とともに明らかにした。そして、集束音源からの直進流は鋭いビーム状の流れとなることから局所的な伝熱促進をもたらす、一方、平面音源からのそれは局所ヌ

セルト数分布を一様にする効果を持つことを示した。第5章は本論文の総括である。

論文調査の要旨

流体中に超音波を照射したとき、超音波の振動面に直角方向すなわち音波の伝播方向にビーム状の流れが生じる。この流れは音響流あるいは直進流と呼ばれ、超音波の減衰に起因するものである。圧力差等によって生じる通常の流れと異なり、超音波の強度や方向を変えることで、流体中に任意の方向に流れを起こすことができることに特徴がある。したがって、直進流の特性を定量的に把握できれば、工業上広範な応用が期待される。例えば、密閉容器内の熱および物質移動を直進流により局所的に促進あるいは抑制できるので、新規機能物質等の製造プロセスに効果的に利用できる可能性がある。従来、直進流に関して実験および理論の両面から多くの研究がなされているが、直進流の発生原因である駆動力の解釈についても諸説があり、駆動力の定式化に基づいた数値解析など、流動特性についての定量的な研究は殆ど行われていないのが現状である。

本論文は、直進流の工学的な応用をはかる観点から、超音波場すなわち音圧分布および駆動力と直進流の流動特性との間の定量的な関係を明らかにすることを目的として、種々の影響因子を系統的に変えた数値解析と実験を行い、その結果をまとめたものである。

著者はまず、線形波動方程式の解である Rayleigh の式に基づいて、集束音源からの音圧分布を数値計算により求めるとともに、純水中に集束音源からの超音波を照射したときの音圧分布を詳細に測定している。計算結果と測定値との比較から、本研究で対象とした程度の強度では、音波の非線形性の影響は小さく、音圧分布は Rayleigh の式から求められること、また音源の振動速度振幅が印加電圧に比例することを明らかにしている。一方、音圧分布と駆動力との関係を定式化し、種々の流体に対しての駆動力分布を数値計算によって求めている。その結果、駆動力は流体の音波に対する吸収係数および音波の局所の強度に比例することを確認するとともに、集束音源の場合の音軸上の駆動力分布は、純水のような吸収係数が小さな流体中では焦点近傍で最大値をとり、吸収係数が大きな流体では最大値の位置が音源側に近づくことなどの新しい知見を得ている。

次に、円筒容器内の自由表面を持つ流体を対象に、二次元の Navier-Stokes の式を数値的に解き、底面に置かれた集束音源からの超音波によって生じる直進流の特性を理論的に検討するとともに、純水および粘度の異なる3種類のシリコンオイルについて、直進流の

速度分布を LDV で測定している。そして、数値解析と実験結果との比較から以下の結論を得ている。

- 1) 種々の流体について、測定結果は数値解析で得られた流動特性と非常によく一致する。したがって、本論文で提案した駆動力の表示式は純水および高粘度の流体の広範囲にわたり一般的に適用できる。
- 2) この駆動力を二次元の Navier-Stokes の式の外力項に代入する本数値解析手法により、直進流の 2 次元の流動特性を精度よく予測できる。
- 3) 音軸上の無次元最大速度と超音波の強さを表す音源の振動レイノルズ数との関係は一つの整理式で一般的に表され、流体の粘性、音波に対する吸収係数および振動子の振動振幅が与えられた場合に、流体中に生じる直進流の最大速度の値がこの整理式によって推定できる。

最後に著者は、直進流の熱工学的な応用の例として、下向き冷却面からの自由対流とそれに対向する直進流との共存対流を取り上げ、自由対流の強さに対する直進流の相対的な強度および流体のプラントル数を変化させた解析と実験を行っている。その結果、流れが鋭いビーム状となる集束音源からの直進流は局所的な伝熱促進を可能にすること、また、平面音源からのそれは局所ヌセルト数分布を一様にする効果を持つこと、さらに、プラントル数が大きい流体の場合には直進流の流動特性に追従した温度場が形成されることなど、自由対流熱伝達に及ぼす直進流の影響の詳細を明らかにしている。

以上要するに、本論文は流体中に超音波を照射した際に生じる直進流に関して、音波特性と流れの駆動力との関係を明確にし、直進流の流動特性を定量的に把握するための数値解析法を確立することにより、直進流の工学的応用への手段を提供したもので、熱工学および音響工学に対する寄与が大きい。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) 高 橋 英 一 (福岡県)  
 学 位 記 番 号 総理工博甲第220号  
 学位授与の日附 平成8年7月23日  
 学位論文題目 データフロー解析に基づく関数型言語の並列化コンパイラおよび実装方式に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 雨 宮 真 人  
 (副 査)     〃       〃     安 浦 寛 人  
           〃       〃     長谷川 隆 三  
           〃       〃     速 水    洋

## 論文内容の要旨

近年、科学技術計算、画像処理、データベースや知識処理などの大規模な情報処理のニーズを背景に、並列処理への期待が高まっている。

しかし、並列処理マシンは、ILLIAC IV や CDC 6600 の開発をはじめとして、長い歴史を有しているにもかかわらず、汎用計算機と比較して、商業的に成功を収めたものは必ずしも多くはない。その理由として、ハードウェアの問題もさることながら、計算機を効率的に動作させる方法論の欠如、すなわちソフトウェアの問題が大きいと考えられる。

現在、関数型、論理型やオブジェクト指向など従来型言語のパラダイムにこだわらない並列処理を意識した新しい言語が多数提案されている。

その中で数学的な関数の概念に基づく関数型言語は、セマンティックスが単純明解であり、プログラムの機械的な変換や検証、簡潔明瞭なプログラムの記述を行なう上で種々の魅力的な性質を持っている。特に、関数型言語がもつ参照透明性の性質は、プログラムに内在する並列性のコンパイラによる抽出を容易にする。関数型言語は、アルゴリズムに現れない命令の実行順序や排他制御などの並列制御をプログラマに意識させず、ループなどの特定のプログラムパターンに限らないより広範囲の並列処理を実現する記述手段を提供する。

関数型言語を用いることで、今日広く用いられている C 言語や FORTRAN 言語など従来型言語をベースとした並列言語で問題となる並列処理単位への分割、デバックや修正などの困難さ、互換性の欠如、並列化の対象の制限を解決できる。しかし、記述性や保守性に加え実行効率の議論がなければ並列処理の手段たりえない。

実行効率の議論には、記述、実装、計算機の 3 つの側面があるが、関数型言語についてみると、記述や計算機と比較して、実装に関する研究は商用機上での実装方式がいくつか提案されているものの実用的なものはまだほとんどない。また、実用性の観点からの実行効率の評価やオーバヘッドの分析を行なったものはない。

本研究は、関数型言語に内在するデータ依存性の解析をベースとする言語処理系の構成法を提案し、この言語処理系の実用性を実証することにより、汎用並列処理の手段としての関数型言語の実用性を示すことを目的とする。関数型言語を商用並列計算機へ実装し、実行効率の評価およびオーバヘッドの分析を行うことで、実装の側面からの有効性、問題点を明らかにした。本研究で行ったことは以下の通りである。

1. データ依存解析を基本に据えた新しいコンパイ

ラの構成法を提案し、その具体的構成手法を示した。

2. 関数型言語 Valid を共有メモリ型並列計算機 Symmetry へ実装した。コードスケジューリング方法および関数レベル並列実行の実現方法を提案した。

3. 関数型言語 Valid を分散メモリ型並列計算機 AP1000 へ実装した。コードスケジューリング方法、および関数適用レベルの並列実行、スレッドレベルの並列実行を実現する方法を提案した。

4. 2, 3で提案した並列化コンパイラ実装方式それぞれについて性能を評価し、関数型言語などの非手続き型言語の並列化コンパイラ構成法として十分実用性をもつことを明らかにした。

5. プログラムの意味を変えずに機種依存最適並列化制御を記述する手法を提案し、2の実装における性能評価で、性能を大きく改善できることを示した。

本論文は、7章から構成される。

第1章では、本研究を行う目的とその背景について述べ、これまでに提案されてきた実装方式の問題点を指摘し本研究での関数型言語の実装方式の立場を明らかにする。

第2章では、本研究で対象とした関数型言語 Valid を紹介するとともに、関数型言語に不足していた計算機依存の並列実行最適化手段を Parafunctional とよぶ方法で取り入れることを提案する。

第3章では、並列化コンパイラのフェーズ構成を述べ、その第1フェーズの処理としてターゲットマシンに依存しない中間表現であるグラフの生成までを述べる。第2フェーズ以降の処理については、第5章と第6章において、2種の並列計算機それぞれについてのコードスケジューリング問題として述べる。

第4章では、関数適用レベルでの並列処理を実現するための計算モデルについて、共有メモリ型マシンへ適用したプロセス実行モデルと分散メモリ型マシンへ適用したスレッド実行モデルについて述べるとともに、両者の得失について議論する。

第5章では、共有メモリ型並列計算機 Symmetry 上での実装方式を提案し、性能評価結果を示す。まずコードスケジューリング方法および並列実行メカニズムについて述べる。関数同士は fork/join タイプの並列実行、関数内部は逐次に実行する実装である。性能評価では並列性の爆発を起こす6タイプのプログラムを用い他の言語処理系 (C, SISAL) と実行時間を比較する。C言語は逐次プログラム、SISAL 言語は数値計算で実績のある関数型言語で並列プログラムである。その結果、本システムはプロセッサ16台時にCの3.79~10.0倍、SISAL の0.327~15.5倍のスピードを達成でき、十分実用的であること、並列化の適用範囲が SISAL より広いこと、オーバーヘッドの主要因は構造

データ実装と並列展開処理であることを明らかにする。また、Parafunctional による実行制御コードの挿入の効果を並列展開のオーバーヘッドが無視できないケースでの台数効果で評価する。その結果、プロセッサ16台時で1台時のスピードの6.24倍を15.4倍へ改善でき、Parafunctional 手法により性能を大きく改善できることを明らかにする。

第6章では、分散メモリ型並列計算機 AP1000 上での実装方式を提案し、性能評価結果を示す。まずコードスケジューリング方法および並列実行メカニズムについて述べる。関数同士は並列実行で関数内部はスレッド単位で並行に実行する実装である。両者ともに fork/join タイプである。性能評価では4タイプのプログラムを用い、プロセッサ間通信のオーバーヘッド、台数効果および負荷分散について評価する。その結果、台数効果ではプロセッサ64台時で1台時の12.2~51.0倍のスピードアップを達成でき実用的であること、性能低下の主要因は負荷の不均衡であることを明らかにする。

最後に、第7章では、本研究全体のまとめと今後の課題、展望について述べる。

## 論文調査の要旨

近年、超高速計算へのニーズを背景に超並列処理への期待が高まっている。しかし、従来型の計算機と比較して、汎用の超並列計算機で商業的に成功を収めたものは少ない。その理由として、ハードウェアの問題もさることながら、超並列計算機を効率的に動作させるための方法論の欠如、すなわちソフトウェア・言語の問題が大きな壁となっていることがあげられる。

現在、並列処理記述言語として、関数型、論理型、オブジェクト指向など従来型言語のパラダイムにこだわらない新しい言語が多数提案され、各所で研究が進められている。その中で、数学的な関数の概念に基づく関数型言語は、言語のセマンティクスが単純明解であり、簡潔明瞭なプログラムの記述やプログラムの機械的な変換・検証が可能になるなど種々の魅力的な性質を持っている。特に、関数型言語が持つ参照透明性の性質は、コンパイラにとって、プログラムに内在する並列性の抽出を容易にする。関数型言語は、アルゴリズムに現れない命令実行順序や排他制御などの並列制御をプログラマに意識させることがなく、汎用の並列処理記述のための有効な手段を提供する。

関数型言語を用いることにより、今日広く用いられているC言語やFORTRAN言語など従来型言語をベースとした並列言語で問題となる、並列処理単位への分割、デバックや修正などの困難さ、互換性の欠如、並列化の対象の制限などを解決することができる。し

かし、実行効率の点で問題を残しており、これを解決しなければ並列処理の有効な手段とはなりえない。実行効率の議論には、記述、実装、計算機アーキテクチャの三つの側面があるが、関数型言語処理系の効率的実装に関する研究においては実用的な成果を得たものはほとんどない。また、実用性の観点からの実行効率の評価やオーバヘッドの分析を行なったものもほとんどない。

本研究は、実行効率という点に問題意識を置き、関数型言語に内在するデータ依存性の解析（データフロー解析）を基本とする言語処理系の構成法を提案し、この言語処理系を商用並列計算機へ実装し、実行効率の評価およびオーバヘッドの分析を行い、汎用並列処理の手段としての関数型言語の実用性を示したものである。

本研究で得られた成果は以下の通りである。

- (1) データフロー解析を基本に据えた新しいコンパイラの構成法を提案し、その具体的構成法を示した。
- (2) 関数型言語 Valid を共有メモリ型並列計算機 Sequent Symmetry へ実装し、共有メモリ型並列計算機におけるコードスケジューリング法および関数レベル並列実行の実現法を示した。
- (3) 同言語を分散メモリ型並列計算機 Fujitsu AP1000 へ実装し、分散メモリ型並列計算機におけるコードスケジューリング法、および関数適用レベルの並列実行ならびにスレッドレベルの並列実行の実現法

を示した。

- (4) 上記(2)、(3)の並列化コンパイラ実装方式のそれぞれについてベンチマークプログラムを実行させて他の言語処理系と性能比較を行い、(a)本方式によってプロセッサ16台構成の共有メモリ並列計算機において単一計算機上のC言語の3.79～10.0倍、SISAL 言語の0.327～15.5倍のスピードを達成できること、(b)台数効果では、プロセッサ64台構成の分散メモリ並列計算機で1台構成時の12.2～51.0倍のスピードアップを達成できることを示し、本方式が関数型言語の並列化コンパイラ構成法として十分実用性を持つことを明らかにした。

- (5) プログラムの意味を変えずに機種依存最適並列化制御を記述する手法を提案し、ベンチマークプログラムの走行評価によって、プロセッサ16台構成時で、1台構成時の実行速度の6.24倍を15.4倍へと改善できることを示し、本手法により性能が大きく改善できることを明らかにした。

以上要するに、本論文は関数型言語の並列化コンパイラ構成法に関し、データフロー解析に基づく方式を提案し、共有メモリ型並列計算機および分散メモリ型並列計算機への実装を行ってその方式の有効性を実証したもので、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）に値するものと認める。