

学位論文審査報告

<https://doi.org/10.15017/17588>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 5 (2), pp.205-214, 1983-12-01. 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) 村上 信明(長崎県)

学位記番号 総理工博乙 第8号

学位授与の日附 昭和58年4月23日

学位論文題目 燃焼排ガス中の NO の生成とその酸化・還元反応に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 清山 哲郎

(副査) " " 柳ヶ瀬 勉

" " " 加藤 康夫

" " " 持田 勲

論文内容の要旨

近年、大気汚染物質である NOx の発生低減、除去処理の研究は活発に行われている。しかしながら、なお未解決の課題が多く残されており、本論文の対象である低 NOx 燃焼法、及び無触媒化学反応による処理なども、まだ十分な検討がなされていない現状である。

本論文は発電用大型ボイラへの適用を念頭において、低 NOx 燃焼法、炉内無触媒脱硝法、及び湿式脱硝法の前段である NO の酸化法について、燃焼排ガス中の希薄濃度(数 10~数 100 ppm) の NOx を対象として実験及び考察した結果を括めたもので 6 章からなる。

第 1 章では、本研究の背景と意義・目的について記した。

第 2 章では、各種燃料すなわち CH₄、H₂、CO 及び微粉炭の燃焼に際して生成する NOx について、その生成量に及ぼす諸操作因子(温度、共存 O₂ 濃度など)の影響を流通式小型反応器を用いて実験し、それぞれの NOx 生成特性を明らかにした。すなわち CH₄ の燃焼では、HCN を経由するいわゆる Prompt NOx (炭化水素系燃料の場合、火災帯内で急速に生成する NOx) の生成を認めた。また素反応群とその速度データを用いた解析により、H₂ 及び CO の燃焼では O ラジカルの生成反応が、CH₄ の燃焼では CH₂ と N₂ による HCN の生成反応が NO の生成に寄与することを推定した。さらに微粉炭の燃焼では多量の NOx が生成するが、それは Fuel NOx (燃料中の

N 分に起因する NOx) がほとんどであり、その生成には一次燃焼域での燃焼温度及び(空気)/(石炭)比が主要な要因となるが、低 NOx 燃焼の目的には燃焼温度が高いほどよく、また(空気)/(石炭)比には炭種、反応温度に影響される最適値があることを示した。

第 3 章では、前章で触れたいわゆる Prompt NOx 及び Fuel NOx 生成の重要な中間体である HCN の O₂ による酸化(NOx 生成)特性について調べた。HCN-O₂ 系の NO 生成反応は比較的緩やかな反応であるが、これに CO や CH₄ が共存すると、より低温度で急激な HCN からの NO 生成及び N₂ 生成反応が併起し、HCN から NO への転換率は 50~80% に達すること、CO 共存の場合 O₂ 濃度が特に低い領域(100~1000 ppm)では N₂ 生成が主となり NO への転換率は 10% 程度になること等を示した。これらの実験結果を説明するため、HCN の酸化分解の中間体として生じる CN、CNO すべていったん N 原子となり、ついでそれが Zeldovich 機構によつて NO を生成する反応モデルを提案した。さらに Fuel NOx のもう一つの間mediateに擬せられる NH₃ も上述の HCN とほぼ類似した酸化反応特性及び NO 生成特性を有することを実験的に示し、反応モデルを用いた計算によって説明した。

第 4 章では生成した NO を N₂ に無公害化する脱硝法のうち、炉内の高温部に還元剤を投入添加する方式(無触媒法)について、その基礎となる化学反応特性を究明した。NH₃ を還元剤とする方法では、約 950°C であった最適温度域が、CO、CH₄ 等の共存によって 600~800°C に低下する。素反応群による反応モデルによって本反応を解析した結果、これは O、OH、H 等の急激な生成に起因する推定した。NH₃ を用いる脱硝法の効果は、バルブ廃液回収ボイラよりの燃焼排ガスの処理によって確かめることができた。ついで石油、石炭系の燃料を還元剤とする方法では、燃料の種類(ガス、石炭など)と添加量、反応温度、反応時間等の脱硝の条件を実験的に確定した。この場合、高脱硝率を得るためには、反応温度を高くする必要がある。また、添加燃料については共存 O₂ 量と燃料との比(空気比)を指標とした最適値(メタン、プロパンでは 0.8~0.9)が存在することを示した。

第 5 章では、実用的には湿式脱硝法の前段階である燃焼排ガス中の NO の NO₂ への酸化法につき、

CH₃OH, HCHO, H₂O₂, CH₄等を添加した反応試験を行い、これらの添加により400~850°C, O₂存在下(H₂O₂のみはO₂共存不要)においてNOがNO₂へ酸化されることを見出した。またNO₂の生成にはHO₂ラジカル、いったん生成したNO₂のNOへの再分解にはH原子の寄与を考慮した反応モデルにより解析した結果、前述の添加剤の効果を説明することができた。ついで反応性が高く、価格の点からも実用的であると考えられるCH₃OH添加について、テスト炉より発生する実燃焼排ガスを対象とした試験を行い、排ガス中の共存成分(SO₂, ダスト等)は反応に大きな影響を及ぼさないことを見出し、実用性の高いことを示した。

第6章では、以上の結果を総括したものである。

論文調査の要旨

燃焼排ガス中のNO_xの除去は公害防止上重要な問題である。燃焼炉等からのNO_xの発生低減に関しては、低NO_x燃焼法、あるいは無触媒還元処理法等が最近提案され注目をひいているが、その開発のためにはまだ多くの事項の究明が必要とされていた。

本論文はこの低NO_x燃焼法及び無触媒還元処理法について基礎的及び応用的見地の双方から研究し、これらの技術の開発に寄与することをまた意図したものである。著者は本研究を進めるに当たり、取扱う対象が高温均一気相系の反応であるため、主として流通系の反応装置を用いた実験により、比較的安定な中間体を捕捉する一方、種々の条件下における反応の様相を精細に追求している。ついで、得られた速度論的実験結果に対して、多数のラジカル種を含む素反応群を想定して、そその速度データを用いる反応解析法を適用することにより、反応の詳細な機構の解明をはかっているが、妥当にして興味ある結果が得られていることが注目される。

本論文の主な成果をあげると次のようである。

(1) まず燃料の燃焼に際してのNOの生成機構を解明し、ついで低NO_xの燃焼条件を追求している。すなわち、H₂の燃焼では、高温のN₂-O₂系におけるZeldovich機構によるNO生成がそのまま適用できるが、COの燃焼ではOラジカルの生成反応がNO生成に寄与することを素反応群とその速度データを用いる解析から推定している。ついでCH₄の燃焼ではHCNを径由するPrompt NO_xの生成の寄与

が大きいことを認めている。さらに微粉炭の燃焼においては、1次、2次の燃焼域を模擬した装置を用いて実験した結果から、空気比が小さいときは1次燃焼域において燃料中のN分に起因するHCNやNH₃が多量に生じ、これらが2次燃焼域でNOになること、空気比が大きくなりすぎると再びNOの生成量が多くなり、空気比には最適の値があることを明らかにし、1次燃焼域の設計に寄与する結果を得ている。

(2) HCNが中間体になる場合(Prompt NO_x及びFuel NO_xの生成の場合)について、HCNからのNO生成反応とN₂生成反応について調べ、HCN-O₂系にCOやCH₄が共存するとNO生成がより低温度で急激に起こること、しかしCO共存の場合O₂濃度が特に低いとNO生成が抑えられN₂生成が主となることを見出している。これらの事実はHCNがN原子まで分解し、Zeldovich機構でNOになることで説明できることなど興味ある知見を得ている。

(3) 次に炉内の高温部に還元剤を投入添加するいわゆる無触媒脱硝法について、特に石油、石炭系の燃料を還元剤とする場合につき詳細な検討を行っている。この場合、NOは燃料の分解生成物であるCH、CH₂等のラジカルとの反応によって還元される。これらのラジカル生成のためには反応温度が高い程よく、それによってNOが低減できる。また、O₂が共存するとこれらのラジカルが生成しないか、生成してもすぐ消滅するので燃料をO₂に対して過剰に用いる必要があることを明らかにしている。従って高脱硝率を得るためには反応温度を高くするとともに、空気比は0.8~0.9に最適値があることなどを示して、実装置設計の基礎資料を得ている。

(4) NOをNO₂に酸化して処理する方法について、CH₃OH等の添加が有効なことを見出し、NO₂の生成には分解生成したHO₂ラジカルが寄与することを反応解析によって推定し、さらに実験燃焼ガス試験によって本法の実用性の高いことを示している。

以上要するに、著者は燃焼排ガス中のNOの低減に関して、燃焼法の改善、無触媒還元脱硝法、あるいは酸化脱硝法等について検討し、多くの有用な知見を得て、上記方法の実用化への道を拓いている。これらの成果は環境化学、反応工学上寄与する所が大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 大和武彦(福岡県)
 学位記番号 総理工博乙 第9号
 学位授与の日附 昭和58年6月28日
 学位論文題目 [2.2] メタシクロファン類の合成とハロゲン化反応に関する研究
 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代昌士
 (副査) " " 柘植乙彦
 " " 齋藤省吾
 " " 竹下 齊

論文内容の要旨

近年、Boekelheide らは2個の芳香環をメタ位で2本のエチレン鎖によって結んだ架橋芳香族化合物、すなわち、[2.2] メタシクロファン ([2.2] MCP と略記) を合成した。これら [2.2] MCP 類は高い歪みを持ち、2個のベンゼン環は平面性を失い、ボート型に変形しており、また [2.2] MCP 類の8及び16位にある置換基は反対側のベンゼン環によっておおわれている位置に固定されている。このように、[2.2] MCP 類は特異な構造を持ち、有機合成化学のみならず、理論有機化学の分野においても興味の対象となった。しかしながら、彼らの [2.2] MCP の合成ルートは長く、反応性を明らかにするに十分な量を合成することは極めて困難なため、それらの化学的性質は現在までほとんど知られていない。本論文は t-ブチル基を位置の保護基として用いる 8,16-ジ置換 [2.2] MCP 類の合成ルートの開発、及びそれらの反応性を明らかにする目的で典型的な親電子置換試薬の1つであるハロゲン化剤との反応を系統的に研究したもので、7章よりなっている。

第1章は、緒論で、[2.2] MCP 類に関する従来の研究を概説し、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、モノ置換ベンゼン類からの 5,13-ジ-t-ブチル-8,16-ジ置換 [2.2] MCP 類の合成ルートについて種々検討し僅か6工程で目的物を収率良く合成する方法を見出し本研究遂行の基盤を確立した。

第3章では、第2章で得た 5,13-ジ-t-ブチル [2.2] MCP 体のトランスアルキル化反応及び 8,16-ビス(プロモメチル) [2.2] MCP を出発原料とする 8,16-ジ置換 [2.2] MCP 類の合成について検討した結果、前者の反応では、8,16-ジメチ

ル、ジトドロキシオロ [2.2] MCP が、後者の場合では、8,16-ジアルキル [2.2] MCP 類が合成出来ることを明らかにした。

第4章では、第2章及び第3章で得た種々の 8,16-ジ置換 [2.2] MCP 類及び対照化合物の H-NMR スペクトルを測定し、一連の化合物について特定の水素の化学シフト値の差 ($\Delta\delta$ 値) を求めた。その値から 8,16-位の置換基に及ぼす反対側のベンゼン環の遮蔽効果について詳細な検討を加えた結果、8,16-位の置換基に対する遮蔽効果は置換基の構造に無関係で、その置換基と結合しているベンゼン環との幾何学的な関係にのみ依存していることを明らかにし立体構造解析の為の有効な実験則を提出した。

第5章では、8,16-ジアルキル [2.2] MCP 類及びその 5,13-ジ-t-ブチル体と臭素との反応を検討した。その結果、前者の場合は、芳香環への臭素化が起こり、5,13-ジプロモ-8,16-ジアルキル [2.2] MCP が主生成物となるのに反し、後者の場合には、渡環生成物である 4,5,9,10-テトラプロモトランス-10 b, 10 c-ジアルキル-10 b, 10 c-ジヒドロピレン体が生成すると云う興味ある事実を見出した。一方、鉄粉触媒下での臭素化では、上述の結果と全く異なり、異性化或は脱アルキル化生成物を与えることを見出し、これら特異的な挙動について合理的な解釈を与えた。

第6章では、8,16-ジアルキル [2.2] MCP 類と塩素化剤及びヨウ素化剤との反応について検討した。その結果、8,16-ジアルキル [2.2] MCP 類と塩素ガス及び I_2/HIO_4 との反応では、5,13-ジハロゲン体が生成するが、対応する 5,13-ジ-t-ブチル [2.2] MCP 類と塩素ガス又は、ヨウ素化剤である一塩化ヨウ素との反応では、一般の芳香族化合物の場合と異なって、ヘキサクロジヒドロピレン体が得られることを見出した。

第7章は、本研究の成果を総括したものである。

論文調査の要旨

近年、Cram 一派は架橋芳香族化合物である [2.2] パラシクロファン類を合成し、それらが高い歪みによって通常の芳香族化合物とは異った反応性を示すことを報告した。それ以来、シクロファン系化合物への有機化学者の関心は極めて高く、[2.2] メタシクロファン類 ([2.2] MCP と略記) も最近 Boekelheide ら

によって合成された。しかし、彼らの合成ルートは十数工程を経るもので、〔2.2〕MCPの反応性を明らかにするに十分な量を合成することは極めて困難であり、従来〔2.2〕MCPの反応に関する研究はほとんど行われていなかった。〔2.2〕MCP類の新しい合成法の確立とその歪みが反応性に及ぼす効果を明らかにすることは、有機合成化学上のみならず構造有機化学上にも重要である。

本論文は、以上の観点から、8,16-ジ置換〔2.2〕MCP類において8及び16位の置換基はそれぞれ反対側のベンゼン環によって蔽われる位置に固定されるという特異な構造であることに着目し、それらの新しい簡便な合成ルートの確立と芳香族親電子試薬であるハロゲン化剤との反応を系統的に研究したものである。以下に本論文の主な成果を述べる。

(1) モノ置換ベンゼン類から6工程で5,13-ジ-t-ブチル-8,16-ジ置換〔2.2〕MCP類を合成す新しいルートの開発に成功している。そして、ルイス酸触媒下、ベンゼン中の5,13-ジ-t-ブチル-8,16-ジ置換〔2.2〕MCP類のトランス(t-ブチル)化反応によって、8,16-ジメチル-, 8,16-ジヒドロキシ及び8,16-ジフルオロ〔2.2〕MCPが、収率良く容易に得られることを見出している。

(2) 8,16-ジメチル〔2.2〕MCPを出発原料として、数十に及ぶ新規の8,16-ジアルキル-, 8,16-ジホルミル-, 8,16-ジアルケニル置換〔2.2〕MCP類の合成に成功している。すなわち、トルエンから7工程で容易に合成できる8,16-ジメチル〔2.2〕MCPは、種々の〔2.2〕MCP類の極めて重要な合成中間体であることを明らかにしている。

(3) 一連の8,16-ジ置換〔2.2〕MCP類のH-NMRスペクトルを測定し、対照化合物との化学シフト値の差(Δδ値)から8,16位の置換基の水素に及ぼす反対側のベンゼン環の遮蔽効果について詳細に検討を加えた。その結果Δδ値は置換基の構造に無関係で、その置換基とベンゼン環との幾何学的な関係にのみ依存しているという構造有機化学上有用な実験則を提出している。

(4) 8,16-ジアルキル〔2.2〕MCP類と臭素との反応では、親電子置換反応が起こり対応する5-ブプロム体及び5,13-ジブプロム体が生成するが、8,16-ジアルキル-5,13-ジ-t-ブチル〔2.2〕MCP類の臭素化反応の場合、渡環生成物の臭素化体であるテト

ラブプロトランス-10b, 10c-ジアルキル-10b, 10c-ジヒドロピレン類が生成することを認め、この現象を〔2.2〕MCP類の歪みとt-ブチル基の電子供与性との関係から合理的に説明している。このように〔2.2〕MCPから一段階で10b, 10c-ジヒドロピレン体が生成する例は現在まで全く知られておらず、著者によって初めて見出されたものである。

(5) 8,16-ジアルキル-5,13-ジ-t-ブチル〔2.2〕MCP類と塩素との反応によってヘキサクロロジヒドロピレン体が収率良く生成し、かつ本物質は強力なヨウ素化剤である一塩化ヨウ素との反応でも得られるという興味ある事実を見出している。また、後者の反応では現在まで芳香族化合物で知られていないヨウ素-塩素交換反応が〔2.2〕MCP系化合物においてのみ起きていることを見出し、この現象は〔2.2〕MCP類の歪みと二つのベンゼン環の空間的相互作用とに起因していることを明らかにしている。

以上要するに、著者は従来合成が困難であった〔2.2〕MCP類の実際的な新しい合成ルートを開発するとともに、それらとハロゲン化剤との反応をもとにして、歪みを受けた芳香族化合物〔2.2〕MCP類の特異な反応を明らかにしたもので、これらの成果は有機合成化学及び構造有機化学の分野に寄与することが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 蓮山 寛 機(福岡県)
学位記番号 総理工博乙 第10号
学位授与の日附 昭和58年7月25日
学位論文題目 原子線型偏極重陽子源の核スピ
ン偏極に関する研究
論文調査委員
(主査) 九州大学 教授 神田 幸 則
(副査) " " 江口 鉄 男
" " 赤崎 正 則
" " 隈部 功
" " 的場 優

論文内容の要旨

核融合炉・核分裂炉の核設計を行うためには、多くの核種の広汎なエネルギー範囲にわたる核データが必要である。近年、設計精度、安全性向上の志向に伴

い、信頼度の高い核データが要求されるようになってきた。このような核データの作成には、実験のみならず原子核反応模型による計算も利用される。その中心的な役割を果しているのが原子核反応の光学模型である。そこで使用される光学ポテンシャルのスピンの依存パラメータは、スピンの向きを揃えた偏極ビームを入射させる実験で精度良く求められる。核データの中で、中性子データが特に重要である。その測定に必要な偏極中性子は、偏極重陽子によって発生される。偏極重陽子源のビーム強度は最近かなり増加してきているが、得られるビームの偏極度はまだ不十分である。その改善のためには、偏極重陽子源内に存在する減偏極の要因を解明し、偏極度向上の針を得る必要がある。重陽子のスピンは1であるため、偏極度はベクトル偏極度とテンソル偏極度で記述される。したがって、ベクトル偏極度のみで表されるスピン1/2の陽子等の場合とは異なり、極めて複雑であるため、重陽子の偏極度向上については、従来十分な研究がなされていない。

本論文では、原子線型偏極重陽子源の偏極度向上を目的として、偏極を制御する核スピン遷移部の特性を理論及び実験の両面から研究し、それらの比較・検討を行い、その結果をまとめた。さらに、核スピン遷移後に期待されるビームの偏極度を公式化し、核スピン遷移部設計上の指針を与えた。

本論文は7章から構成されている。

第1章では、本研究の目的と意義、必要性及び従来の研究との関連を説明し、本論文の概要を述べた。

第2章では、原子線型偏極重陽子源の核スピン偏極の原理を説明した。重陽子ビームの核スピン偏極に関する基本概念ならびに核スピン遷移の種類、選択則及び核スピン遷移によって達成される理論的偏極度について述べた。

第3章では、原子線型偏極重陽子源の実験装置及びその構成要素の特徴を説明し、相互の関連を述べた。特に、核スピン遷移部における2つの遷移、 σ 及び π 遷移について偏極度の種類及び度合を比較・検討した。その結果、効率の良い核スピン遷移を実現するためには、前者の方が有利であることを示した。また、実験に使用した核スピン遷移部の σ 遷移装置としての特徴を詳しく述べた。

第4章では、原子線型偏極重陽子源において、 σ 遷移後に期待されるビームの核スピン偏極度を量子力学的

手法で計算し、結果を公式としてまとめた。この場合、核スピン遷移部の特性に関与する重要なパラメータは、(1)高周波振動磁場の強さ、(2)静磁場のビーム進行方向に対する勾配、(3)入射原子の電子スピン分離効率、(4)解離器内の重水素温度の4つである。特に、核スピン遷移後に期待されるビームの偏極度は、上記の最初の2つのパラメータを組合せた「断熱磁場因子」を導入して総合的に評価できることを示した。また、高い核スピン偏極度を得るための条件は、断熱磁場因子が0.1 Gauss \cdot cm以上であることを指摘した。

電子スピン偏極子における電子スピン分離効率をパラメータとした核スピン偏極度の変化を定量的に示した。不完全な分離が、得られる核スピン偏極度に及ぼす影響は、極めて大きいことを明らかにした。

第5章では、核スピン遷移部の特性を求めるための核スピン偏極度測定法を提示した。電子スピン偏極後のビーム中に無偏極の重水素原子及び分子が含まれている場合、核スピン偏極度は、その影響を受けてイオン源本来の偏極度より小さく求まり、核スピン遷移部の特性を正しく評価できない。本研究では、偏極重陽子源にビーム偏向器等の付加的装置を用いなくて、上記の影響を補正しイオン源本来の核スピン偏極度を算出する方法を提案した。この方法を実際に適用し、その有用性を確認した。

第6章では、核スピン遷移部の特性を測定した結果を理論的計算結果と比較した。実験では、核スピン遷移部における高周波電力及び共鳴静磁場を変化させて、重陽子ビームの核スピン偏極度を測定した。それらの結果を電子スピン分離効率、核スピン遷移効率及び断熱磁場因子について整理し議論した。理論的計算の結果は、実験結果と良く一致することがわかり、第4章で与えた核スピン偏極度に対する公式の有用性が確認できた。

また、原子線を生成する解離器内の重水素温度が低い場合には、得られる偏極ビームの強度のみならず偏極度も増大することを明らかにした。すなわち、偏極重陽子源の性能の目安、偏極度の二乗とビーム強度の積は、低温において増大し、 σ 遷移の典型的な例として、液体窒素温度においては、室温の場合に比べて約5倍増加することを示した。

第7章は結論である。

論文調査の要旨

原子力の分野、特に核分裂炉・核融合炉の核設計に重要な中性子核データについて詳細な情報を得る一手段として、偏極中性子を使う測定法がある。この偏極中性子は偏極した重陽子によって発生させる。この方法で、高精度の中性子データを測定するためには、高性能の偏極重陽子源が不可欠となる。重陽子はスピンの1であるため、ベクトル偏極とテンソル偏極があり、その選択、制御ができること、偏極度が高いこと、そして、ビーム電流が強いことが必要となる。これに適しているのが、原子線型偏極重陽子源であり、その主要な部分が核スピン偏極部である。従来、この部分の特性の定量的研究は不十分であった。スピンの1である重陽子はスピン1/2である陽子に比べて理論が複雑になること、実装置で偏極に影響を与える物理的因子が多くありその相関が不明であったこと、正味の偏極度測定が容易でないことがその理由である。

本論文は、原子線型偏極重陽子源の核スピンを偏極させ制御する核スピン遷移部の特性を理論と実験によって詳細に研究し、同種装置の設計指針を与えたものである。本研究で得られた主な成果は次の通りである。

(1) 核スピン遷移部における重陽子ビームの核スピン偏極度を量子力学的手法で計算し、結果を実装置に適用可能な公式としてまとめている。さらに、理論的計算結果を測定結果と比較し、両者が良く一致していることを示し、導出した公式の有用性を確認している。この際、核スピン偏極特性に関与する重要なパラメータは、(i) 核スピン偏極部の高周波振動磁場の強さ、(ii) 同じくビーム進行方向の静磁場勾配、(iii) 同部に入射する原子の電子スピン分離効率、(iv) 解離器出口の重水素気体温度の4つであることを見出している。

(2) 核スピン遷移部におけるビームの核スピン偏極度は、上記の(i)と(ii)のパラメータを組み合わせた「断熱磁場因子」の導入によって総合的に評価できることを示している。高度の核スピン偏極度を得るための条件は、断熱磁場因子が0.1 0e. cm以上であることを指摘し、実験によって確認している。

(3) 核スピン偏極部に入射する重水素ビームの電子スピン分離効率の低下が、得られるビームの核スピン偏極度の減少に及ぼす影響を定量的に示し、その減少

率が電子スピン分離効率に強く依存していることを明らかにしている。

(4) 核スピン偏極部に入射する重水素ビーム中に、無偏極の重水素原子または分子が含まれている場合、本実験で用いた重陽子核反応を利用する偏極度の測定では、その影響を受けて偏極度は正味の値より小さく求まり、核スピン遷移部の特性を正しく評価できないことを指摘している。さらに、本実験のもとで正味の核スピン偏極度を算出する方法を提案し、実験に適用してその有用性を確かめている。

(5) 本重陽子源の最初に位置する重水素解離器出口での気体温度と重陽子の偏極度の関係を調べ、低温では偏極度が増大すると共に、ビーム強度も強くなることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は原子線型偏極重陽子源の核スピン偏極について理論と実験両面から研究し、高性能の偏極重陽子源ならびに偏極中性子源の設計法に指針を与えたもので、精度の良い中性子核データ作成に寄与するところは大きく、原子核工学上価値あるものである。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 園田 義人(熊本県)

学位記番号 総理工博乙 第11号

学位授与の日附 昭和58年9月27日

学位論文題目 フラウンホーファ回折によるプラズマ波動計測法の開発に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 赤崎 正 則

(副査) " " 宮 副 泰

" " " 青木 和 男

" " " 村岡 克 紀

論文内容の要旨

制御熱核融合の研究は近年大幅な進展をみせ、現在科学実証を目指した大型トカマク装置等の建設が各国で進められている。しかし、なお未解決の問題も多く、その一つとして、磁界による閉じ込め性能を左右する異常輸送現象の解明がある。閉じ込め性能の向上ひいては装置の小型化のためには、異常輸送の原因究明と対策が重要で、特にその原因と考えられる低周波長波長のドリフト波について、多くの理論的及び実験

的研究が行われてきたが、その物理機構はまだ十分に明らかにはされていない。そのため、まず比較的長波長波動の計測法の開発が必要とされ、特に計測ポートの限られた大型トカマクを対象にした高温高密度下での長波長波動計測法の確立が望まれている。

本論文は、このようなプラズマ核融合研究の要請に叶った新しいプラズマ波動計測法として、フラウンホーファ回折法を開発・確立するために理論及び実験の両面から行った研究をまとめたものであり、6章から構成されている。

第1章では、プラズマ波動計測法として従来最も広く利用されてきた電磁波散乱法の上記目的への適用を困難にする問題点、及びそれらの問題点を克服する新しいプラズマ波動計測法として期待されるフラウンホーファ回折法の特徴と研究状況を中心に、これまでの電磁波による波動計測法の開発研究状況を概観し、本研究の意義と目的について述べた。

第2章では、まず Evans 氏等によって提案されたフラウンホーファ回折法の単純理論を応用計測の立場から考察し、一般のプラズマ波動計測への適用する際の原理的限界及び問題点を明らかにした。次に単純理論が有するそれらの問題点を解決するため、入射電磁波によって励振された個々の電子の放射波を回折体積全体に亘って体積積分するという解析手法を用いて、プラズマ波動に対する入射ビームの入射角やプラズマ波動の位置、有限幅等の各条件を内包したフラウンホーファ領域での電磁波強度分布の理論式を導出し、一般理論として提示した。さらに、入射角、プラズマ波動位置、プラズマ密度及び波動振幅の空間分布、及び定在波などの各条件が単独に加わった場合、及びそれらのいくつかと同時に存在する場合、フラウンホーファ回折像の空間的強度プロファイルが単純条件下のプロファイルからどのように変化していくかを一般理論式により計算した理論プロファイルをもとに明らかにした。その結果、フラウンホーファ回折像の測定プロファイルから、プラズマ波動の波数及び周波数スペクトルはもとより、その空間的位置や伝搬方向等の情報が得られることを明らかにした。

第3章では、従来空気中の超音波測定のみ適用に限られてきたフラウンホーファ回折法を、実際のプラズマ波動の測定へ適用するために行ったターゲットプラズマについての実験結果を示した。適用を光源、検出器等について確立されたマイクロ波領域で行うた

め、低気圧直流放電プラズマ中の局所強電界部に発生する強振幅のプラズマ波動に着目し、その波動特性及びプラズマ構造を静電プローブ測定により明らかにした。その結果、同波動が本計測法の一般理論検証実験の測定対象として適切な強度や波数等の波動特性を有することを明らかにした。同時に、低気圧直流放電中の特異現象として放電物理的に関心が持たれてきた局所強電界部の発生・維持が、イオン音波乱れた起因した異常抵抗によるものであることを示した。

第4章では、フラウンホーファ回折法のプラズマ波動計測適用実験について述べた。まず、単純条件下での適用実験を行い、理論を実現する形での初めてのプラズマ波動測定結果を示すと共に、プラズマ波動計測への有効性を示した。次に、プラズマ波動の位置が入射波のビームウエストからずれた場合、測定子アンテナの位置(観測面)が受光レンズの前方焦点面からずれた場合、及び入射ビームとプラズマ波動の両伝搬方向がなす角が直角からずれた場合の各実験を行い、それぞれ理論の予測と一致することを示して一般理論を実験的に検証した。また、プラズマ波動の位置効果の実験では、 $\pm 10\%$ 程度の誤差範囲内で位置の決定が行えることを示した。

第5章では、フラウンホーファ回折法を任意プラズマ発生装置へ適用する際の計測条件及び適用可能性の一般的評価の方法を示し、代表的電磁波(35GHz及び150GHzマイクロ波、炭酸ガスレーザ及びアルゴンイオンレーザ)に対し、本計測法の適用可能範囲を具体的に明らかにした。次に、本計測法の計測光学系の標準的設計指針を示し、以上の結果と合わせて標準計測法としての確立を行った。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめると共に、今後の問題点及び発展の可能性を示し、総括とした。

論文調査の要旨

核融合研究は、現在各国で建設中の大型トカマク装置の研究成果に期待がかけられているが、これらの装置での、プラズマ閉じ込め性能及び波動加熱効率に大きな影響を及ぼすプラズマ異常輸送現象は、なお未解明の重要課題として残されている。異常輸送とその原因と見られるプラズマ波動・乱れとの関係を明らかにするには、分解能の高い波動計測が必要である。しかるに、大型トカマク装置では計測ポートの配置の制限

から、これまで用いられてきた電磁波の多角度散乱法は適用が困難で、新しい波動定法の開発が望まれている。本論文は、これら大型装置の高温プラズマ内の波動計測に適したフラウンホーファ回折法に関して、理論と実験の両面から行った研究をまとめたものである。本論文によって得られた主な成果をあげれば、次の通りである。

1. 従来の代表的プラズマ波動測定法である電磁波協同散乱法を大型核融合装置のプラズマに適用する場合の問題点、及びこれに代わる方法として、最近、エバンスによって提案されたフラウンホーファ回折法の適用限界を示している。特にエバンス理論は、プラズマ波動による測定用入射電磁波の回折波を求める際、フレネル・キルヒホッフの回折面積分の式を解析の基礎に置いていること、及び被測定波動が入射電磁波と直交することを前提条件としている（これを単純条件とよぶ）ので、適用範囲が制限されることを明らかにしている。著者は、回折波を計算するために、入射電磁波によって励振されたプラズマ中の各電子の放射波を体積積分することによって、一般条件下の波動計測を可能ならしめる一般理論式を導いている。

2. 一般理論に基づいて、プラズマ波動の位置、及び進行方向が、フラウンホーファ回折像の空間プロファイルに及ぼす効果を計算によって求めている。その結果、プラズマ波動の波数、周波数、進行方向、入射角、及び位置の同時測定を初めて可能にしている。

3. マイクロ波を用いて、低気圧直流グロー放電中に発生するイオン音波を測定して、フラウンホーファ回折法が実際のプラズマ波動に適用できることを明らかにしている。まず、稀ガスを数 mTorr の圧力で封入したグロー放電のポテンシャルステップ部には安定したイオン音波が発生することを見出し、アルゴンガス圧力 5 mTorr で電流 500 mA の直流グロー放電では、平均の電子密度 10^{15} m^{-3} 、電子密度変動約 30% でイオン音波の周波数は 200 KHz 以下であることを、静電プローブ測定により確認している。次に、このイオン音波の測定に必要な 35 GHz のマイクロ波の光学系を作り、フラウンホーファ回折実験を行っている。その結果、単純条件での測定結果はエバンス理論と一致すること、また入射ビームの大きさと入射角及び測定アンテナの位置を変化させた実験結果は、著者の導いた一般論の予測、及び静電プローブによる検証結果とよく一致することを示している。

4. 広いパラメータ範囲のプラズマに対して、フラウンホーファ回折法を適用する場合の適用条件の一致の評価法、及び計測光学系の標準設計指針を示し、使用すべき光源の種類を具体的に提案している。例えば、大型トカマク装置で発生が避けられないドリフト波や静電波などに対して、信号対雑音比や屈折の効果等を考慮すると、出力 100 W の炭酸ガスレーザが最も適していることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は大型プラズマ装置での波動計測を可能とする新しいプラズマ波動計測法として、フラウンホーファ回折法を確立しており、プラズマ・核融合工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 江頭直義(福岡県)
学位記番号 総理工博乙 第12号
学位授与の日附 昭和58年9月27日
学位論文題目 アセトフェノンおよびベンゾフェノン類の電解還元とその後続反応
論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 清山哲郎
(副査) " " 石橋信彦
" " " 竹下齊
" " " 斎藤省吾

論文内容の要旨

近年、有機化合物の電解反応は、有機合成の一手法としてその研究開発が活発化してきている。電解還元についてみると、反応試薬を還元剤として用いる代りは、電極反応における電子移行を利用するものであるが、常温、常圧という温和な反応条件の面からも注目されている。

本論文の研究対象であるアセトフェノン及びベンゾフェノン類の電解還元は、複雑な後続反応を伴うのが常であり、反応生成物、反応経路等まだ不明な点が多い。たとえば電子を受容して生成したアニオンラジカルの反応性とそれに影響を及ぼす因子、あるいはそれらによって、いかなる形式の後続反応が生起するかなどがあげられる。本論文は、これらの点を解明するために、主としてジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中でそれらの電解還元と後続反応についてサイクリックボルタメトリーと定電位電解による反応追跡とを組合せて解明し、この分野の基礎的理解を深めるとと

もに、応用のための知見を集積することを意図したものである。

第1章では、既往の研究を概説し、問題点を指摘して、本論文の目的と構成を述べた。

第2章では、本研究で用いた試薬及び装置について述べた。

第3章では、DMF 溶媒中におけるアセトフェノンの電解還元について、サイクリックボルタンメトリー及び定電位電解によって研究した結果について述べた。まず、電解反応とその後続反応として、二量化及び不均化反応の競合を伴う反応系についてサイクリックボルタンメトリーの解析法を提示した。ついで具体的に数値計算を行ったところ、二量化反応、不均化反応いずれも酸化波高を減少させるが、還元波高は二量化反応が優勢になってもほとんど変化しないが、不均化反応が優勢になると還元波高が増加する結果となり、両反応の寄与が異なることが判った。

実際に、アセトフェノンの第1波—2.10 V で定電位電解すると、二量化反応により1電子還元生成物であるアセトフェノピナコール、不均化反応により2電子還元生成物である α -メチルベンジルアルコールがそれぞれ55%及び45%の収率で得られた。一方、ボルタモグラムの解析から、二量化反応と不均化反応の競合が確かめられ、さらに速度定数が決定できた。

第4章は、フマル酸ジエチル及び3-フェニル-2-シクロヘキセン-1-オンの電解還元と後続反応について調べたものである。フマル酸ジエチルでは二量化反応が進行することが知られているが、アルカリ金属イオン添加の効果については調べられていない。実験の結果、ボルタモグラムの酸化波が減少することからアルカリ金属イオンにより二量化反応が促進されることを認め、ボルタモグラムの解析からそれがアニオンラジカルと金属イオンとの1:1の会合体が生成し、それが反応活性に富むための促進効果であると推定した。ついで3-フェニル-2-シクロヘキセン-1-オンの定電位電解を行い、同様にアルカリ金属イオンの効果及び水の添加効果について調べた。その結果、生成物として3種の二量体得られるが、添加物により、二量体の選択率は大きく異なることを認めた。生成二量体の構造は、電解還元により生成したアニオンラジカルの電子スピン密度から理解できることを示した。

第5章は、ベンゾフェノン類の電解還元について検討した。この場合は後続反応として不均化反応が起

ることを見出したので、その反応速度とそれに影響する因子とについて究明した。14種の類似化合物を Li^+ イオン存在下でサイクリックボルタンメトリーで調べた所、多くのものが酸化波が減少し、還元波が増大した。又、第1波電位で定電位電解すると、いずれもカルボニル基が2電子還元をうけ、水酸基に変化した生成物が得られた。これらのことから不均化反応の生起が結論される。この場合も前章同様 Li^+ イオンとアニオンラジカルの1:1会合体の中間生成を經由するとみられ、又、その反応性はカルボニル炭素の電子スピン密度から理解できた。不均化反応の選択性は高く、二量化反応のそれは低いが、そのことは基質の共役系の π 電子数の多さと、スピン密度が特定の部位に集中しているか否かによって支配されることを推論した。

第6章は、gem-ジハロゲン化合物であるジクロロジフェニルメタン (DDM) 及びベンザルクロライド (BC) の定電位電解還元について調べ、類縁化合物であるベンゾフェノンと比較した。前者の場合は還元により脱塩素化が起り、テトラフェニルエチレン及びその還元物であるテトラフェニルエタンが生成した。後者の場合には、 α, α' -ジクロロベンジルを生成した。これらの生成機構の相異について推論した。

第7章は、本論文の総括的結論である。

論文調査の要旨

有機電解反応は電気化学の一分野として古くから研究されているが、従来は余り関心をひいていなかった。しかし、近年有機合成プロセスの一つの手法として発展がみられ注目をひくようになった。電解還元反応についてみると、常温常圧という温和な条件で行われる点は好都合であるが、電解反応は複雑な後続反応を伴うことが多く、有機合成プロセスへの利用をはかるためには、基礎的系統的な解明が望まれている。本論文はアセトフェノン及びベンゾフェノン類の電解還元をとり上げ、それらの電解還元と後続反応について研究したものである。特色とする所は、サイクリックボルタンメトリーによる解析と定電位電解による反応追跡を組合せて、反応経路、反応生成物について究明し、電解還元に対する特性を明らかにし、系統的知見を集積していることである。以下本論文の主な成果について述べる。

(1) 本論文で対象とした化合物は電解還元の際し

て、後続反応として二量化反応と不均化反応が競合するが、そのような場合サイクリックボルタンメトリーによる解析法を導いている。この解析法を適用することによって後続反応が推測できること、後続反応の速度が求められること、さらに機構的論議ができることなど研究の進展が可能となっている。まず、アセトフェノンの電解において、ボルタンメトリーと定電位電解の結果とから、二量化反応によりアセトフェノンピナコール、不均化反応で α -メチルベンジルアルコールが生成することを明らかにし速度定数の決定、反応機構の推定を行っている。

(2) フマル酸ジエチルの電解還元においてアルカリ金属イオンによる二量化反応の促進効果を認めている。ボルタンメトリーによる解析結果から、電解により生成したアニオンラジカルと添加された金属イオンの1:1の会合体が生成し、それが反応活性であるために二量化反応が促進されることを明らかにしている。

(3) 3-フェニル-2-シクロヘキセン-1-オンも(2)の場合と同様の挙動を示すが、二量化反応生成物としては3種のもが生じる。その選択性について、中間体のラジカル分子の各部位における電子スピ密度を計算した結果、その値によって二量化生成物の構造が定まることを示している。

(4) 15種のベンゾフェノン及び類縁化合物については不均化反応が高い選択性で起こることを見出し、その反応速度とそれに影響する因子について究明している。この場合も(2)、(3)と同様にアニオンラジカルが中間に生成する。それらの電子スピ密度を求め、カルボニル炭素の電子スピ密度と速度定数についてLFERが成立することを明らかにしている。さらに高い選択性は、基質の共役系の π 電子数が多いことが影響することを推論している。

(5) 上記と類縁の化合物として塩素を含んでいるジクロロフェニルメタン及びベンザルクロライドの電解還元を行い、これらでは脱塩素化が起こり前者からは、テトラフェニルエチレン、後者からは α, α' -ジクロロビベンジルが生成することを見出し、両者の反応性の相異を明らかにしている。

以上要するに本論文は、アセトフェノン及びベンゾフェノン類の電解還元について研究し、特に後続反応である二量化反応及び不均化反応について、電気化学的解析により解明し、また有機化学的にも興味ある知見を得ている。これらの成果は電気化学及び有機合成化学上寄与する所が大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。