

学位論文及び審査結果の要旨

横浜国立大学

氏名	出口 義国
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	環情博甲第 2249 号
学位授与年月日	令和 3 年 9 月 17 日
学位授与の根拠	学位規則（昭和 28 年 4 月 1 日 文部省令第 9 号）第 4 条第 1 項及び 横浜国立大学学位規則第 5 条第 1 項
学府・専攻名	環境情報学府 人工環境専攻
学位論文題目	Study on autocatalytic decomposition of dimethyl sulfoxide and safe handling system thereof
論文審査委員	主査 横浜国立大学 教授 三宅 淳巳 横浜国立大学 教授 大矢 勝 横浜国立大学 教授 澁谷 忠弘 横浜国立大学 准教授 伊里 友一郎 横浜国立大学 客員教授 野口 和彦

論文及び審査結果の要旨

本研究の目的は、ジメチルスルホキシド（DMSO）の分解メカニズムを明らかにし、安全な取扱いシステムを構築することである。目的達成のため中間分解物、最終分解物の化学／物理分析と各種熱分析を実施し、大きく誘導期、転換点、暴走期に大別される DMSO 自触媒分解の過程における現象を解明した。DMSO の分解挙動を理解することで、化学工業で事故事例の多い蒸留中の DMSO の安全な取扱いシステムの構築に資する。

DMSO は化学工業で広く利用されている非プロトン性極性溶剤である。極性の高い有機物質や一部の無機物質に対しても高い溶解力を示し、溶剤類の中では比較的高い沸点を示すことから、歴史的にはまず反応溶剤として利用が広がった。さらに DMSO は水との親和性が高く任意の割合で相溶することから、塗料の剥離剤や工業用洗浄剤としても広く利用されている。同じ非プロトン性極性溶剤に分類されるジメチルホルムアミド（DMF）やジメチルアセトアミド（DMAc）には細胞や生体組織に対する毒性が指摘されているのに対し、DMSO は例外的に生体毒性が低いという特徴があり、バイオ・医薬方面の利用のみならず工業溶剤としての使いやすさにもつながっている。このような利便性の一方、DMSO は不活性溶剤ではなく各種試剤と反応性を示し、また分解時に高いエネルギーを放出する高エネルギー物質という一面も持ち合わせている。そのため適切な取扱い方法を怠ると、分解暴走から爆発災害につながるリスクを抱えている。実際に国内外で DMSO の使用に伴う災害事例が多数報告されており、分解反応の研究も多数行われている。DMSO の分解の激しさは起因物質によって大きな差があるが、長時間の加熱中に温度上昇等の前触れなく突然発生する自触媒分解が、プロセス安全の立場で最も厄介な存在と考えられる。自触媒分解は特有の温度・圧力経過を示すことから、不純物の影響や温度の影響など現象論的な報告事例は多いものの、その挙動が複雑で具体的な分解触媒が何であるかは知られていなかった。DMSO の安全な取扱いシステムを構築するためには、DMSO の分解反応とりわけ自触媒分解に関係する分解反応を解明し理解することが必要である。

本研究では大きく分けて二つの内容を検討した。第一は DMSO の自触媒分解メカニズムの検討であり、実験検討が中心で一部に量子化学計算を用いた。複雑な分解挙動を解明するために分解プロセスを細分化し、中間体や生成物の分析を通じて反応に関わる化学種の把握を行った。第二は得られた知見の実プロセスへの展開であり、実験検討によって得られた知見をまとめ、実プロセスでの DMSO の安全な取扱いシステムを提案した。本学位論文は全九章の章立てである。

第一章は導入で、本研究の背景について述べた。著者が DMSO 取扱いプラントにおける DMSO の取扱いや使用法の安全性を改善する必要に迫られていたことが、研究着手の最初のモチベーションであった。しかし DMSO を取り扱った世界の論文数や特許数の年次別推移を見ると、直近の 10 年で件数の伸びが大きく DMSO の利用拡大が客観的に裏付けられたことから、利用が拡大する今こそ物質安全の立場で DMSO を研究する意義が大きいことを述べた。

第二章は「DMSO とは何か」について触れ、DMSO の一般的な合成方法、物理的／化学的性質、DMSO の特徴を生かした用途などを述べた。中でも SDGs の言葉に代表される資源循環型社会を目指す動きが顕著な昨今、DMSO は使用済み電子機器から貴金属を回収する際の抽出溶剤、二酸化炭素／ギ酸系

の水素貯蔵システムの溶剤、Li バッテリーの電解液、セルロースを溶解させる混合溶剤の一成分、排ガスから二酸化硫黄を選択吸収する吸収材等々、全く新しい用途やデバイスに利用が急拡大していることが特筆された。

第三章は「DMSO の分解」で、先行研究を俯瞰・整理する形で整理した。DMSO の熱分解リスク、混触禁止物質、自触媒分解性、DMSO の使用に伴って発生した災害事例を述べた。

第四章は「DMSO の自触媒分解を支配するメカニズムの検討」で、DMSO の自触媒分解メカニズムを解明するために行った様々な実験検討とその結果について述べた。第一の取り組みは自触媒の化学的組成を明らかにすることで、不活性雰囲気中で DMSO を完全に分解させた後の不揮発部に、数種類の酸を検出した。多くの先行研究が分解生成物の分析は揮発分の GC-MS 分析のみにとどめていたが、不揮発分に着目し水可溶分の IC 分析や LC-MS 分析を試みたことが酸類の発見につながった。DMSO 等温加熱試験の開始前にこれらの酸類を微量添加すると、誘導期が著しく短縮された。自触媒反応の一般的な定義は「系内で発生する分解物が原料成分の分解を促進すること」とされるが、生成物の分析と等温加熱試験の結果を総合すると、内部生成する酸類が自触媒としての要件を満たすと結論された。第二の取り組みでは DMSO 分解後の気相成分の分析と、容器内壁に微量付着する固体生成物の分析を行った。気相成分の分析自体は先行研究例が多いが、どれも検出成分を羅列するまでにとどまっていた。ジメチルスルホンを除いて他の S 含有化合物は還元された S(II)化合物であることを示し、DMSO にはない新しい結合が同時生成していることを考え合わせると、ラジカル反応が起こっていると推定した。容器内壁の固体生成物の分析には表面分析装置を活用し、S(O)か有機性 S(II)であることを突き止めた。DMSO は S(IV)であるので、固体生成物は還元生成物であり、これらを通じて主分解の反応経路はラジカル分解であると結論した。第三の取り組みは誘導期に発生する濁り成分の分析で、液相に発生する中間分解物の一つとしてメチルチオメタノールを同定した。スルホキシド類が酸性下で転移する反応は Pummerer 転移反応として知られるが、最も代表的なスルホキシドである DMSO の Pummerer 転移生成物を合成、構造決定した報告は見当たらない。メチルチオメタノールの重要性は、DMSO がメタンチオールとホルムアルデヒドへ直接分解するより、DMSO が一旦メチルチオメタノールに異性化した後に分解するルートの方が、大きく活性化エネルギーが下がる点にあり、DMSO の初期分解反応が従来考えられてきたのとは違うルートであることが推定される。第四の取り組みでは分解過程で生成するギ酸について挙動と DMSO 分解に及ぼす影響を検討した。低温 DSC や DOSY 法 NMR の検討でギ酸が DMSO と等モル会合体を形成することが明らかとなり、沸点の低いギ酸が液相での DMSO 分解に寄与するのは DMSO との会合形成によると考えられた。また DMSO の分解経路が微量のギ酸添加によって影響を受けることも見出した。第五の取り組みでは等温加熱試験での分解挙動を速度論的に検討した。DMSO 分解の自触媒は主分解の反応を加速するのではなく、誘導期を短縮するということが明らかにされた。第四章の検討を通じて、誘導期に起こるのは酸類の生成と蓄積であるが主分解はラジカル分解であること、反応の進行に伴って分解メカニズムが変化することが明らかになった。

第五章は「DMSO の安全な取扱いシステム」で、第四章までで明らかにされた DMSO の自触媒分解挙動をまとめ、実プロセスの開発にどのようにつなげるかを考察した。第一に DMSO が自触媒分解する条件をまとめ、安全の観点から見落としがちなポイントを列挙した。第二に DMSO の工業的な利用条件を改めて整理し、回収・精製のための蒸留操作のリスクが高いことを述べ、考えられる 2 つのプロセススキームを比較した。第三に化学工業におけるプロセス安全の特徴を既存研究の結果を引用しながら他産業と比較した。第四に企業が行うプロセス開発と安全対策の関係を述べ、プロセス設計の段階から安全の観点を織り込むこと、ステージゲート法で行うレビューの中に安全に関する項目を織り込むことを提案した。

第六章は本研究の成果をまとめ、検討中の課題に関する展望を述べた。

以上より、有用な溶剤である DMSO の自触媒分解の各過程における分解反応について詳細な現象解明を実現した。とりわけ分解反応の進行に伴って分解メカニズムが変化することが解明され、従来羅列的に列記されていた多種類の混触禁止物質を統一的に解釈できることを明らかにした。DMSO を分解暴走させないための安全対策やその妥当性評価に関する有益な知見が得られた。

以上の成果は化学工業における DMSO 取扱いプロセスの安全性確立に大きく貢献するものであり、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められ、合格と判定した。