The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STUDIES ON CONSTRUCTION OF CHEMICAL STRUCTURE MODELS OF COAL AND THEIR EVALUATION BY COMPUTER SIMULATION
Author(s)	Murata, Satoru
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3119653
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【 47 】

氏　　名	村田　聡（むらた　さとる）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　12726　号
学位授与年月日	平成 8 年 10 月 29 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	STUDIES ON CONSTRUCTION OF CHEMICAL STRUCTURE MODELS OF COAL AND THEIR EVALUATION BY COMPUTER SIMULATION （石炭化学構造モデルの構築と計算機化学を援用したモデルの評価に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 野村 正勝 （副査） 教授 園田 昇　教授 池田 功　教授 村井 眞二 教授 井上 佳久　教授 馬場 章夫　教授 黒沢 英夫 教授 松林 玄悦　教授 田中 稔　教授 坂田 祥光

論文内容の要旨

本論文は，石炭化学構造モデルの構築と計算機化学的手法を用いたその評価に関する研究をまとめたものである。

緒言では，本研究の背景，目的，および論文内容についての概略を記している。

第 1 章では，二種の石炭モデル化合物の熱分解反応について検討している。脂肪族側鎖を有する芳香族モデル化合物の熱分解では，芳香族フラグメントの他少量のアルカン類とともにアルケン類を主生成物として与えることを見い出している。モデル化合物の構造と生成物中のアルカン/アルケン比の相関について検討を行い，基質中の芳香環の縮合度，含酸素官能基の存在等が生成物分布に影響することを明らかにしている。また，ベンジル置換型モデル化合物の熱分解では，置換基の位置が，その熱分解反応性および生成物分布に顕著に影響を与えることを見出している。

第 2 章では，石炭の重水素化液化を通じて，石炭中の芳香族クラスターを連結する架橋構造について検討を行い，架橋種としてはモノメチレンおよびジメチレンが重要であることを示唆する結果を得ている。また，石炭のルテニウムイオン触媒酸化を行い，得られた脂肪酸の分析を通じて，芳香環に結合したアルキル側鎖の鎖長の分布についての情報を得ている。さらに石炭のキノリン抽出物を対象に，ゲル浸透クロマトグラフおよび光散乱分析装置を用いて分子サイズ測定を行い，得られた結果をもとに石炭分子中に働く非共有結合性相互作用についての考察を行っている。

第 3 章では，中国産の瀝青炭であるナツメ庄炭を対象に詳細な構造解析を行っている。その過程で，熱分解分析における炭素質析出の問題および固体 NMR 測定における定量性に関する問題についての検討を行い，より定量性のある構造データを得るための分析手法の提案を行っている。得られた構造データに加え，第 2 章の結果を考慮に入れナツメ庄炭の化学構造モデルを構築している。

第 4 章では，石炭の化学構造モデルの妥当性を評価できる新しい方法論の開発を目的に，計算機化学的手法を用いた検討を行っている。石炭の構造を代表できるパラメータの一つとして密度に着目し，モデル構造から密度を計算できるシミュレーション法を開発している。また，開発した方法を瀝青炭の構造モデルに適用し，このシミュレーション法が石炭構造モデルの評価法として有効であることを明らかにしている。

結論では，以上の結果についての総括を記している。

論文審査の結果の要旨

石炭は，埋蔵量が最も多い化石エネルギー資源であり，資源の遍在性と社会のエネルギー構成から見て，今後その需要が減少するとは考えられない。世界的に見て石炭は主として燃料として使用されているが，CO_2 排出の抑制の観点から，高効率かつ高度な利用法の開発が求められており，そのためには，石炭の化学構造に対する基礎的な知見を得ることが極めて重要である。本研究は，有機化学的な手法を用いて石炭の化学構造解析を行い，その結果をもとに化学構造モデルの構築を行ったものであり，その妥当性をコンピューターシミュレーションから検討している。

得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) 石炭の熱分解反応性や反応機構について検討を行うための基礎研究として，2種の石炭モデル化合物，すなわち長鎖脂肪族側鎖を有する芳香族化合物およびベンジル置換多環芳香族化合物の熱分解反応について検討を行っている。まず熱分解反応結果から出発物質の構造を推定する場合の問題点を指摘し，反応結果をもとに脂肪族側鎖およびベンジル基の置換位置，芳香環の縮合度，含酸素官能基等がモデル化合物の熱分解反応性や生成物分布にどのような影響を与えるかを明らかにしている。また，反応機構については，半経験的分子軌道計算により想定される反応中間体の生成熱から推定している。

(2) 石炭の反応性を支配する重要な構造要素の一つである芳香環を連結する架橋構造および石炭分子間に働く非共有結合性相互作用に関する検討を行っている。前者については，RuO_4 酸化および溶融塩存在下での重水素液化の結果をもとに，石炭中の架橋構造としてはモノメチレンおよびジメチレン架橋が重要であることを推定している。後者については，石炭のキノリン可溶分を対象に分子サイズおよび分子量分布測定を行い，*N*,*N*-ジメチルホルムアミドやピリジンのような極性溶媒中でも強く会合していることを明らかにしている。

(3) 中国のナツメ庄炭を対象に，本研究の主題の一つである化学構造モデルの構築を行っている。ここでは，RuO_4試薬による石炭の酸化，$SiCl_4$-NaI 試薬による温和な条件下での前処理，より定量性の高い NMR 測定法の援用等のいくつかの新しい手法を採り入れることにより，これまでの手法に比べてより確度の高い構造モデル構築が可能であることを示している。

(4) 化学構造モデルの妥当性を評価する方法は，これまでほとんどなかったが，本研究ではこの点についても検討を行っている。石炭構造を反映するパラメータとして密度に着目し，構造モデルから計算機化学的手法を援用することにより，密度を推算する方法論を開発し，密度の計算値と実側値を比較することにより，モデルの妥当性を評価できることを示している。また，シミュレーション結果を援用しながら，構造モデルの修飾—最適化が可能であることを明らかにしている。

以上のように，本論文は石炭化学構造に対する様々な検討を行い，確度の高い構造モデル構築手法とその妥当性評価に関する方法論の確立に成功している。その成果は，石炭化学および有機工業化学の発展に寄与するところが大である。よって，本論文は博士論文として価値あるものと認める。