

Title	亜鉛とハロゲン化アルキルを用いるアルキル化による石炭可溶化の研究
Author(s)	米山, 嘉治
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3097846">https://doi.org/10.11501/3097846</a>
DOI	10.11501/3097846
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏 名	ね 米 やま 山 よし 嘉 はる 治
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	第 1 1 5 2 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 8 月 3 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	亜鉛とハロゲン化アルキルを用いるアルキル化による 石炭可溶化の研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 野村 正勝  教 授 足立 吟也    教 授 池田 功    教 授 福住 俊一  教 授 米山 宏    教 授 永井 利一    教 授 松林 玄悦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、温和な条件下でのアルキル化による石炭の可溶化法の開発に関する研究結果をまとめたものであり、緒論、本文5章および結論から構成されている。

第1章では、本研究の背景、目的、およびその内容について概略を述べている。

第2章では、4種の金属とヨウ化ブチルで石炭化度の異なる石炭を反応させた結果から、亜鉛を大量に用い石炭をヨウ化ブチルと共に反応させると、高石炭化度炭ではそのほとんどがベンゼンに可溶化する事を見い出している。

第3章では、この可溶化反応を石炭に繰り返し行うことにより、低石炭化度炭でもベンゼンに高度に可溶化できることを明らかにしている。またベンゼン可溶化物を反応させるとそのほとんどがヘキサンに可溶化することも見出している。溶剤可溶化物は還元ブチル化されているため、還元ブチル化用の改良 Brown - Ladner 構造解析式を考案している。

第4章では、亜鉛と同族のカドミウムを用い、ヨウ化ブチルと共に石炭を反応させると、亜鉛の場合によりベンゼンへの可溶化度は低い、ベンゼンへの可溶化効果があることを明らかにしている。また亜鉛の場合より可溶化度が低いのはブチル基が芳香族環以外に脂肪族部分にも導入されることが主な原因であると推察している。

第5章では、夕張炭と太平洋炭を亜鉛とヨウ化ブチルで反応させ、その大部分をヘキサン可溶化物に変えている。可溶化物の詳細な分析から、可溶化成分はいずれも還元的にブチル化されていることを明らかにしている。また可溶化成分には低分子量成分が極少量しか含まれていないことから、溶剤抽出物は石炭中の架橋構造の開裂反応をあまり受けずに可溶化してくることを明らかにしている。

第6章では、石炭モデル化合物を亜鉛とヨウ化ブチルで反応させ、ブチル基の芳香環への導入、アルキルエーテル架橋の開裂と一部のメチレン・エチレン架橋の開裂が、石炭の溶剤への可溶化の原因であると推定している。またブチル基は芳香環に置換するだけでなく、付加もしていることから、このブチルでは Friedel Crafts 型のブチル化とラジカル型のブチル化が同時に起こっていると推察している。

ヨウ化ブチル亜鉛、ジブチル亜鉛およびヨウ化ブチルで夕張炭をベンゼンに高度に可溶化することにより亜鉛とヨウ

化ブチルによる可溶化の反応活性種はヨウ化ブチル亜鉛, ジブチル亜鉛およびヨウ化ブチル化であることを明らかにしている。

第7章では, 本研究で得られた研究結果の総括を行っている。

## 論文審査の結果の要旨

石炭は一般的な溶剤に仲々溶けにくい天然の高分子物質であると考えられている。これまで液体アンモニア中ナトリウムで石炭に含まれる多環芳香族をアニオン化し, ハロゲン化アルキルでアルキル化して溶剤に溶かしたり, 金属カリウムを用いてアニオン化を常温で行うなど種々の方法が検討されて来た。一般的な溶剤に溶かすという事はその構造研究や転化反応などの応用研究にとっても極めて大切なテーマである。本論文は常圧下130℃という反応温度で亜鉛とハロゲン化アルキルを用い石炭の高い可溶化手法を新しく見出したものであり, その主な成果を要約すれば次のとおりである。

- (1) アルキル基の導入による石炭の可溶化は Friedel Crafts 型触媒を用いる場合, アルキル化と同時に縮合反応も起こるので必ずしも高度な可溶化率が達成されていない。本研究では亜鉛とハロゲン化アルキルを温和な条件で処理することにより高石炭化度炭を90%以上ベンゼンに可溶化させることに成功している。
- (2) 低石炭化度炭も繰り返しアルキル化することにより65%以上もベンゼンに可溶化させることに成功している。また改良 Brown Ladner 構造解析式を考案し, その解析法から繰り返しブチル化により順次重質成分が可溶化してくることを認め, またこのベンゼン可溶化物の100%近くをヘキサン可溶分に変換できることを見出している。
- (3) 亜鉛の代わりにカドミウムを用いると石炭の可溶化に効果があることを見出しているが亜鉛に比べ可溶化度が低い。これはアルキル基がナフテン環上でも起こっていることと, 架橋結合であるメチレン, ジメチレン結合がこの場合開裂しがたいためであることを見出している。
- (4) 高石炭化度炭と低石炭化度炭からそれぞれ83%および55%以上のヘキサン可溶分を得, これをカラムクロマトグラフ分析し, ゲル浸透クロマトグラフから前者の分子量サイズは500 - 6900の範囲にあり, 後者は350 - 4100の範囲にあると見積もっている。
- (5) 石炭モデル化合物を対象に同一条件で反応を行い, その生成物分析から芳香環へのアルキル化と還元的アルキル化が同時に起こっていること, またアルキルエーテル架橋の開裂が起こることを見出し, これらの化学反応が可溶化の主たる要因であると推定している。また本反応は亜鉛とヨウ化ブチルからジブチル亜鉛およびヨウ化ブチル亜鉛が生成するジブチル亜鉛とヨウ化ブチル, ヨウ化ブチル亜鉛とヨウ化ブチルなどの組み合わせが石炭可溶化に高い活性を示すことから, ジブチル亜鉛およびヨウ化ブチル亜鉛がヨウ化アルキルによるアルキル化の触媒として働いていることを見出している。

以上のように本論文は, 石炭可溶化に関して多くの知見を与えており, 石炭化学構造研究および石炭の有効利用技術の開発の上で有用な指針となるものであり, 有機工業化学, 特に石炭化学の分野に貢献するところが極めて大きい。よって本論文は, 博士論文として価値あるものと認める。