OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3097846
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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

1994

米山嘉治

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

米山嘉治

「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」

目　次

第1章　緒論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
1.1　本研究の背景と目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
1.2　既往の研究 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
1.3　本論文の概要 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6

第2章　亜鉛とヨウ化ブチルを用いるアルキル化による
　　石炭の可溶化法の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8
2.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8
2.2　実験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 8
2.3　結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 9
2.3.1　可溶化に用いる金属の選定 ・・・・・・・・・・・・・ 9
2.3.2　亜鉛とヨウ化ブチルを用いた石炭の可溶化 ・・・・・・・ 9
2.3.3　可溶化に対する石炭化度の影響 ・・・・・・・・・・・ 11
2.4　結論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 12

第3章　繰り返しブチル化による石炭の溶剤可溶化物の収率の改善 ・・・ 24
3.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24
3.2　実験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24
3.3　結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25
3.3.1　繰り返しブチル化による石炭の可溶化 ・・・・・・・・・ 25
3.3.2　可溶化物の構造解析式の開発と可溶化物の構造特性 ・・・・ 27
3.3.3　ベンゼン可溶化物のブチル化 ・・・・・・・・・・・・ 28
3.4　結論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 29

第4章　カドミウムとヨウ化ブチルを用いる石炭の可溶化 ・・・・・ 46
4.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46
4.2　実験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46
4.3　結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 47
4.3.1　石炭の可溶化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 47
4.3.2　石炭モデル化合物の反応 ・・・・・・・・・・・・・・・ 48
4.4　結論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 52

第5章　亜鉛とヨウ化ブチルを用いる可溶化法により得られた夕張炭と
太平洋炭の溶剤可溶化物の分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 63
5.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 63
5.2　実験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 63
5.3　結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 66
5.3.1　ブチル化生成物 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 66
5.3.2　カラムクロマトグラフによる分別物 ・・・・・・・・・・・ 67
5.3.3　ゲル浸透クロマトグラフによる分別物 ・・・・・・・・・・・ 67
5.3.4　GCおよびGC/MSによるSa留分の分析 ・・・・・・・・・・・ 70
5.3.4.1　GCによる分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70
5.3.4.2　GC/MSによる分析 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 71
5.4　考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72
5.4.1　可溶化物の構造特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72
5.4.2　分子量分布 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 74
5.4.3　石炭の可溶化機構 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 75
5.5　結論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 75

第6章　亜鉛とヨウ化ブチルによる石炭の可溶化法での可溶化機構と反応活性種
6.1　石炭モデル化合物での反応 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122
6.1.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122
6.1.2　実験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122
6.1.3　結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 122
6.2　有機亜鉛化合物を用いた石炭の可溶化 ・・・・・・・・・・・・ 124
6.2.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 124
6.2.2　実験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 124
6.2.3　結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 125
6.2.3.1　ブチル亜鉛化合物を用いた石炭の可溶化 ・・・・ 125
6.2.3.2　ハロゲン化アルキルのアルキル基の長さが溶解度
に及ぼす影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 127
6.2.3.3　BuZnXとBuXのハロゲン元素の違いによる可溶化 ・・・ 128
6.2.3.4　石炭の可溶化機構 ・・・・・・・・・・・・・・・・・ 128
6.3　結論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 129

第7章　総括 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 142

公表論文 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 144
関連論文 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 145
参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 146
謝辞 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 151

第1章　緒論

1-1　　本研究の背景と目的

本論文は新規なアルキル化による石炭の可溶化法の研究開発に関するものであり，できるだけ温和な条件で石炭をベンゼンなどの一般的な溶剤に高度に可溶化させる事を目的としたものである。

最近石炭構造をよく理解したうえで石炭を利用すると，あまり厳しい反応条件を用いずに液化できるのではないかと言われている[1)]。これは石炭構造には2相モデルと1相モデルが提案されており[2, 3, 4)]，2相モデルは巨大な高分子構造に小さな分子が取り込まれた3次元構造をとっているとするものであり，石炭がこの構造を取っているならば，巨大な分子構造を破壊するために厳しい反応条件が必要である。しかし1相モデルは色々な大きさのユニット構造が非共有結合により結ばれて巨大な石炭構造を形作っているとするものであり，石炭がこの構造ならば非共有結合の弱い架橋を開裂させるには厳しい反応条件が必要ではないとされている。

そこで石炭構造を調べるにはできるだけ温和な条件で処理し，多くの溶剤抽出物を得ることが必要であり，機器分析やクロマトグラフィーなどの高度な分析を行なうにはできるだけ極性の低いベンゼンなどの溶剤に石炭を可溶化させることが望ましい。石炭の構造はアルキル基や水酸基の付いた2から3環の芳香環が，メチレン架橋などの脂肪族架橋やエーテル架橋などの共有結合で結ばれているとされており，それに加えて弱い結合として非共有結合である芳香環どうしのπ－π相互作用や水酸基による水素結合があるとされている。これらの結合のうち非共有結合を効果的に開裂させ，共有結合はあまり開裂させない石炭の可溶化法としてアルキル化法がある。この方法は何れも常温常圧に近い条件で処理を行なっていることが特徴であり，可溶化物は石炭構造をあまり破壊しないで溶剤に溶解すると考えられている。以下に従来行なわれてきたアルキル化による石炭の可溶化法について述べる。

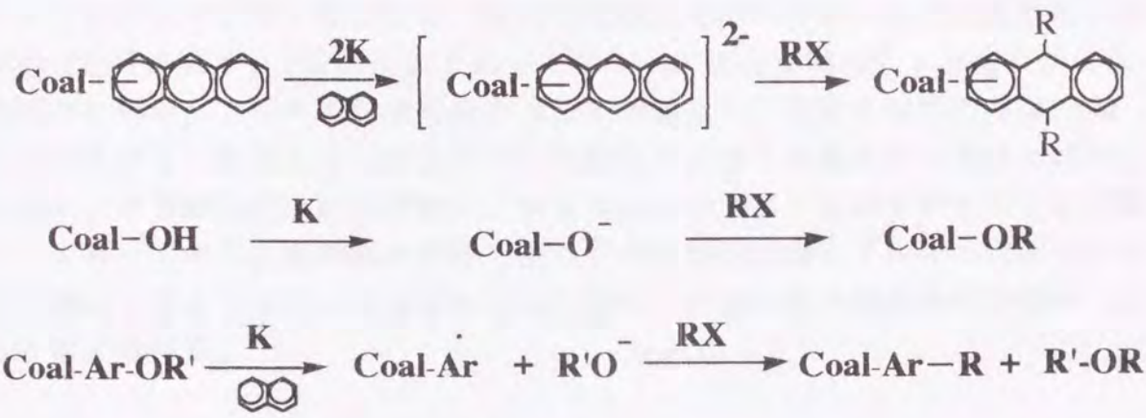
1-2　従来の研究

(1)　還元アルキル化

Sternbergは常温常圧下にテトラヒドロフラン(以下THFと略す)中，石炭を金属カリウムとナフタレンで72時間処理し，石炭のラジカルアニオンを生成させ，次いでこれをハロゲン化アルキルで処理することにより石炭を還元的にアルキル化した[5, 6)]。この反応ではScheme 1に示したような反応が起こることが報告され

ている。

彼らはこの方法でPocahontas炭(C 90%)の95%を，Bruceton炭では74%をベンゼンに可溶化させている。これらの石炭はそのままでは0.5%しかベンゼンに可溶化しないことからこの方法は非常に優れた方法であることがわかる。この方法ではエーテル架橋の開裂を除いては石炭構造をあまり破壊しないと考えられている。そのため石炭の分子量分布を調べるためによく使われており，Sternbergら



Scheme 1

はPocahontas炭の分子量分布を[5]，Burkらはエチル化したIllinois No.6炭の抽出物(88%)の分子量分布を調べている[7, 8]。また加藤らは数種の石炭をこの方法でメチル化し石炭抽出物の分子量分布を調べている[9]。

Wachowskaは石炭化度の異なる5種の石炭をこの方法で処理し，可溶化特性を調べ，無煙炭を除いては処理する石炭の石炭化度が高いほど，またアルキル化剤のアルキル基が長いほど溶剤への可溶化度が高いことを報告している[10]。一方加藤らも数種の石炭を処理し，処理する石炭化度が高いほどアルキル化した石炭の溶剤への可溶化度が高くなることを報告している[9]。これらの結果はアルキル化による石炭の可溶化法に共通する特徴であり，高品位炭ほど芳香族骨格が発達しているため，この芳香族構造によるπ－π相互作用を破壊して可溶化してくると考えられている。これはアルキル化剤のアルキル基が嵩高いほど溶剤への可溶化度が高くなるという事とも一致している。

Sternbergの提案した方法の問題点は電価移動剤として用いたナフタレンが溶剤可溶化物に混入し[11]，可溶化物の詳細な分析を困難にすることであったが，その後，電価移動剤を用いることなく石炭をアニオン化する方法が開発されている。Niemannらはジグライムと金属カリウムで-30℃，10時間処理することにより電価移動剤を用いることなく石炭をアニオン化しアルキル化している[12]。彼らはこの改良法で瀝青炭をメチル化し約73%をピリジンに可溶化させている。ま

たIgnasiak とGawlakは液体アンモニア中ナトリウムでBalmer炭を6時間処理してアニオン化した後，オクチル化し59%のベンゼン可溶化物を得ている[13]。MiyakeらはTHF還流下に溶融金属カリウムや超音波照射を用い，またそれらを組み合わせることにより，電価移動剤を用いることなく，6時間程度で効果的に石炭をアニオン化した後，ブチル化し夕張炭ではそのほとんどをベンゼンに可溶化させた[14, 15, 16]。

以上のように還元アルキル化は常温常圧という非常に温和な反応条件にもかかわらず，石炭をベンゼンのような一般的な溶媒に可溶化できる極めて優れた石炭の可溶化法であるが，2段階反応であり，アニオン化の時間は色々な改良法により短縮されたが，アルキル化は短縮することが難しく，実質の反応時間は24時間以上を要する。またどんな改良法でも危険なアルカリ金属を用いなければならないため，水分の完全な除去が難しい石炭の反応では常に危険を伴うことが問題点として残っている。短時間の処理でかつ安全な処理で還元アルキル化程度の可溶化が達成できるアルキル化法があれば石炭の分子量分布や構造解析が簡便にできると考えられる。

(2) Friedel-Crafts型のアルキル化

芳香族化合物の一般的なアルキル化反応の一つであるFriedel-Crafts反応で石炭を常温常圧に近い条件でアルキル化した結果も報告されている。KroegerとVriesは5.2%しかピリジンに可溶化しない瀝青炭を二硫化炭素中，常圧，45℃，3時間塩化アルミニウムと塩化プロピルを用いてプロピル化を行ない，その68%をピリジンに可溶化させている[17]。

SchlosbergらはIllinois No.6炭を0-5℃，10分間塩化アルミニウムとハロゲン化アルキルを用いてアルキル化しその30%をピリジンに可溶化させている[18]。彼らはプロピル化後に石炭のH/C値が上昇したことにより，石炭中の芳香環がプロピル化され，ピリジンへの可溶化度が高くなったと報告している。

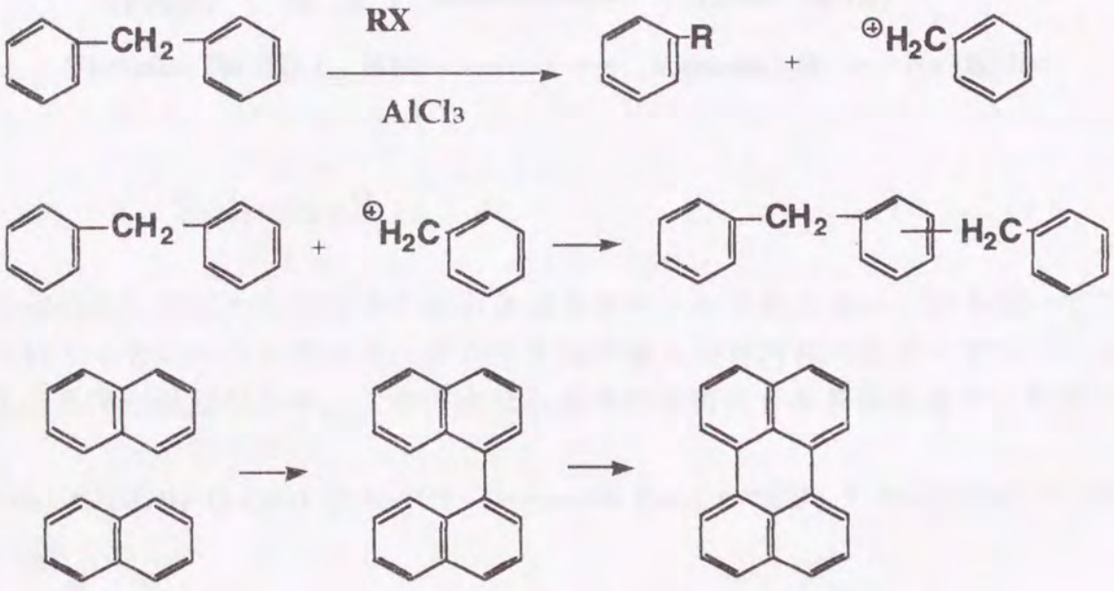
DensonとBrurkhouseはPittsburgh炭をフッ化水素とエチレンやプロピレンと100-135℃加圧化に1-18時間処理し30-71%のTHF可溶化物を得ている[19, 20]。LarsenとKuemmerleは種々のランクの石炭をイソブチレンと96%硫酸で処理し，4-43%のピリジン可溶化物を得ており，Bruceton炭の反応結果では反応温度100℃では処理炭の収率は336%と高いが，ピリジンへの可溶化度は6%と低いこと，20-25℃の反応では112%と低いが，ピリジンへの可溶化度は43%と高いことを報告している[20]。これはFriedel-Crafts型のアルキル化ではアルキル化と縮重合反応が競争的に起こり，それらの反応速度は反応条件に影響されることを明らかに示している。

Sharmaらは30-95℃，常圧下に28時間と言う条件で，二硫化炭素を溶媒に塩

化アルミニウムと臭化プロピルや臭化ブチルで，また塩化水素ガスとブタノールや，パラトルエンスルホン酸とブタノールなどの試薬の組み合わせでAssam炭をアルキル化しており，塩化水素ガスとブタノールでブチル化するとキノリンへ48%可溶化し，塩化アルミニウムを用いたときよりも高いことを報告している[21]。

以上の事からFriedel-Crafts型のアルキル化による石炭の可溶化では反応条件により溶剤への溶解度が異なることがわかる。特に何を触媒として用いるかによってかなり異なり，強力な触媒である塩化アルミニウムより活性の弱い触媒の方が石炭の可溶化度が高いことがわかる。これはScheme 2に示すように反応中で生成するカルボカチオンもアルキル化剤として働き，重合物が生成することや，Friedel-Crafts型の反応ではScholl反応も起こるためであるとされている[8, 22]。

Friedel-Crafts型のアルキル化ではScheme2に示すようなipsoアルキル化も起こっていることから，可溶化の原因はアルキル基の導入と，一部の架橋結合の開裂が原因とされている。また一般にアルキル化した石炭の溶剤への可溶化度は還元アルキル化によるものより低いが，上記の石炭の可溶化結果より適当な触媒を用いることにより石炭を溶剤に高度に溶解させる可能性のあることがわかる。



Scheme 2

(3) その他のアルキル化

Liottaらは石炭を水酸化テトラアルキルアンモニウムとTHFでアニオン化した後，アルキルハライドで処理し，石炭中の水酸基を選択的にアルキル化できることを報告している[23, 24]。彼らはIllinois No.6炭をこの方法でメチル化しその22%をTHFに可溶化させている。この方法は石炭構造を形成するうえで重要な役割をはたしていると考えられる水酸基を選択的にアルキル化できるため，可溶化物の収量や構造を調べることにより石炭構造に関する知見を得る有効な方法であるが，石炭アルキル化物の溶剤への可溶化度は低い。

Ignasiakは瀝青炭を液体アンモニア中ナトリウムアミドとカリウムアミドの混合物で処理しアニオン化した後，エチル化を行ないその60%をクロロホルムに可溶化させている[25]。反応経路は以下のようであると考えられており，石炭中の

$$\text{Vitrinite-H} + NH_3 \xrightarrow[KNH_3,\ NaNH_3]{\text{Liq. } NH_3} \text{Vitrinite}^- + NH_4^+$$

$$K(Na)NH_2 \longrightarrow Na^+(K^+) + NH_2^-$$

$$NH_2^- + NH_4^+ \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$\text{Vitrinite}^- + Na^+(K^+) \rightleftharpoons \text{Vitrinite - Na (K)}$$

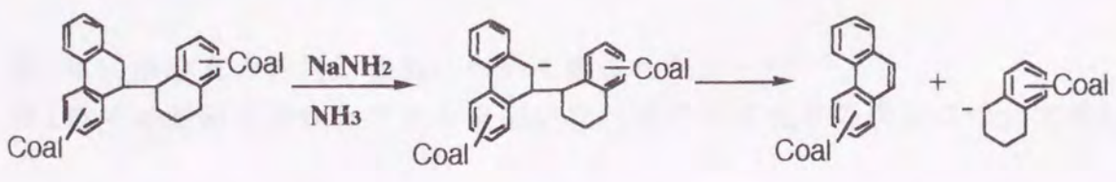
$$\text{Vitrinite} \cdot \text{Na (K)} + RBr \longrightarrow \text{Vitrinite - R} + \text{Na (K) Br}$$

Scheme3

酸性度の高い部位からプロトンを引き抜きアニオンを発生させ，引き続いてアルキル化するというものであり，アルキル基の導入が可溶化の原因とされている。

反応条件が温和なため，この方法は石炭中の架橋結合を開裂させずに溶剤に可

$$\text{Coal-}CH_2CH_2\text{-O-Coal} + NaNH_2 \longrightarrow \text{Coal-}C{=}CH_2 + \text{NaO-Coal} + NH_3$$



Scheme 4

溶化させると考えられていたが，可溶化物の分子量分布を調べたところ分子量が1000以下の成分が多く含まれていたことから，スキーム4に示すような架橋の開裂反応も考えられている[8]。

またStockらは瀝青炭をヘプタン中ブチルリチウムとカリウム-t-ブトキシドで還流して処理した後，ハロゲン化アルキルでアルキル化している[26, 27, 28]。これも石炭中の酸性度の高いベンジル位の水素を引き抜きアニオン化した後，アルキル化するというものであり，彼らはKittaning炭，Illinois No.6炭，Wyodack炭をオクチル化し，それぞれ92，35，33%をピリジンに可溶化させている。すなわちこの方法は高石炭化度炭には効果が高いが，低石炭化度炭にはあまり効果は認められない。非還元的アルキル化では温和な反応条件であり，ピリジンなどの極性溶媒への可溶化度は高いが，非極性溶媒への可溶化度は低く，可溶化物のカラムクロマトグラフなどを用いる詳細な分析には適さない。

上記のように石炭のアルキル化による可溶化で溶剤への高い可溶化を達成するには，Sternbergらによる還元アルキル化が一番よいことがわかる。しかしこの方法は2段階反応であり実質の反応時間が24時間以上を要すること，カリウムなどのアルカリ金属を用いるため常に危険を伴うことが問題としてあげられる。

本論文は石炭のアルキル化を温和な条件下で行い，アルキル化した石炭をベンゼンなどの極性の低い溶剤に高度に可溶化させる方法に関する研究をまとめたものである。上記のように今までに報告されているFriedel-Crafts型のアルキル化による石炭の可溶化では，アルキル化と同時に縮合反応が起こるため溶剤への溶解度は低い。そのため縮合反応を起こさずにアルキル化のみを起こさせる触媒があれば，温和な条件で処理した石炭を溶剤に高度に可溶化させることができると考えられる。しかし既存の触媒を用いた場合では溶剤への高い可溶化は達成されていないため，反応中にFriedel-Crafts型の触媒を生成させ石炭をアルキル化すると高度に可溶化できるのではないかと考え，アルキルハライドと種々の金属で石炭のアルキル化の開発を検討した。

1-3　本論文の概要

本論文は全編7章から構成される。

第1章に本論文の目的と意義について概説した。
第2章では亜鉛とヨウ化ブチルを用いた石炭の可溶化法の開発について検討した。
第3章ではこの可溶化の繰り返し処理により，用いる石炭の適応範囲が拡大されるかどうか検討し，この石炭の可溶化物用の修正Brown-Ladner構造解析式の開発について検討した

第4章では用いる金属としてカドミウムの効果と可溶化の原因について検討した。
第5章では夕張炭と太平洋炭のヘキサン可溶化物をカラムクロマトグラフ，ゲル浸透クロマトグラフで分別し，分別留分の詳細な分析から，可溶化成分について検討した。
第6章では亜鉛とヨウ化ブチルによる石炭モデル化合物の反応結果と有機亜鉛化合物の反応活性種としての可能性について検討した。
第7章で本研究を総括し，今後の課題について言及した。

第2章　亜鉛とヨウ化ブチルを用いるアルキル化による石炭の可溶化法の開発

2-1　緒言

第一章でも述べたようにFriedel-Crafts型のアルキル化ではアルキル化と縮重合反応が競争的に起こっていると考えられており，それらの2つの反応速度は反応条件に影響されることもわかっている。それゆえ縮合反応を起こさずに石炭中の芳香環にアルキル基を導入することができれば，温和な反応条件で高い可溶化度を達成できると考えらるが，既知のルイス酸では今までに高いベンゼン可溶化度を達成した報告はない。

本章では石炭を金属とヨウ化ブチル(以下BuIと略す)で反応させ，反応中に発生する発生期のルイス酸で石炭のブチル化を検討した。

2.2　実験

(1)　石炭試料

実験には天北炭，Wandoan炭，太平洋炭，Illinois No.6炭，赤平炭，夕張炭，開らん炭の7種の石炭を使用した。使用した石炭の元素分析値をTable 2-1に示す。これらの石炭はすべて100メッシュ以下に粉砕し，二級器にて所定量を採取し，五酸化二リンで，60℃，恒量になるまで真空乾燥してから実験に用いた。

(2)　石炭のアルキル化

300 mlの3つ口フラスコに石炭4 g，所定量のBuIおよび金属粉末を加え，油浴中で130℃に加熱し，窒素雰囲気下で5時間攪拌還流した。反応中にフラスコの内容物の粘度が増加し，内容物が固化することがあったが，この場合は内容物が固化し，撹拌できなくなった時点で反応をやめた。反応後，未反応のBuIを減圧下で除去し，未反応の金属は6N塩酸にて80℃で繰り返し洗浄して除去した。反応混合物は口液に塩素イオンが検出されなくなるまでイオン交換水で繰り返し洗浄した。ブチル化処理物(以下Bu-Pと略す)は五酸化リン上で60℃真空下に恒量になるまで乾燥し，以下の実験に用いた。

(3)　溶剤抽出

ベンゼン抽出はBu-Pにベンゼンを加え1時間毎に，ヘキサン抽出はベンゼン抽

出にて得られたベンゼン可溶分(以下BSと略す)にヘキサンを加え，1時間毎にそれぞれの沸点で窒素雰囲気下抽出液に色がつかなくなるまで繰り返し抽出した。各可溶化物は溶剤を留去した後，60℃シリカゲル上で恒量となるまで真空乾燥した。

(4) 機器分析

数平均分子量(以下Mwと略す)はコロナ社製コロナ-114型を用いて蒸気圧平衡法(以下VPOと略す)により測定した。溶媒にはベンゼンを用い濃度を変えて3点以上測定し，無限希釈における値をMwとした。

IRスペクトルは日本分光社製IRA-１型赤外分光光度計を用い，固体試料はKBr錠剤法にて，タール状試料はコーティング法にてそれぞれ測定した。

^{1}H NMRは日本電子製JMN-FX90Qを用い，重クロロホルムを溶媒にテトラメチルシラン (TMS)を内部標準として用いた。試料濃度は0.7wt%で100回以上積算した。

2.3 結果と考察

2.3.1 可溶化に用いる金属の選定

まず反応中に生成するルイス酸の強度が異なるように可溶化に用いる金属としてアルミニウム，亜鉛，鉄，バリウムを選び，天北炭，太平洋炭，夕張炭を反応させた。反応条件と共にBu-PとBSの収率をTable 2-2に示す。Bu-PとBSの収率はそれぞれ原炭，ブチル化処理物をベースに計算している。いずれの場合もBu-PとBSの収量は最高でもそれぞれ123.6%，10.9%と低いが，用いた金属では亜鉛(以下Znと略す)が有効であることが明らかである。用いる石炭では他のアルキル化の場合と同じように低石炭化度炭である天北炭よりも高石炭化度炭である夕張炭の方により可溶化効果が認められる。以上のように金属ではZnにのみ，石炭では高石炭化度炭である夕張炭に高可溶化効果が認められたため，以下の実験ではZnと夕張炭で可溶化を行った。

2.3.2 ZnとBuIを用いた石炭の可溶化

Znでの反応の場合，ヨウ化亜鉛が活性種と考えると以下の反応式(2-1)に従ってヨウ化亜鉛が生成する。

$$Zn + C_4H_9I \longrightarrow C_4H_9ZnI \longrightarrow (C_4H_9)_2Zn + ZnI_2 \qquad (2\text{-}1)$$

先に示したように一番効果の見られたZnでもそのベンゼンへの溶解度は11%と低かったが，これは触媒量のZnを用いたためではないかと考え，Znの添加量を変えて，夕張炭をBuIで処理した。Znの添加量とBu-PとBSの収率との関係をFig. 2-1に示す。Zn/Coal重量比が3を越えると劇的に両収率は増加し，Bu-Pの収率は160%以上に，BSの収率は90%にまで到達した。このベンゼンへの溶解度は今までに報告されているアルキル化による石炭の可溶化法の中でもほぼ最高の結果である。Bu-Pの収率が増加すると共にBSの収率が増加したため，可溶化の原因は石炭中にブチル基が導入されるためと推察される。

アルキル化による石炭の可溶化ではアルキル基の導入数が多くなるほど可溶化度が高くなることが報告されている[8, 18]。しかしアルキル化では反応中にアルキル化剤が重合し，これがアルキル化処理物および溶剤可溶化物に混入し，見掛け上溶解度が増加する危険性も指摘されている[18]。しかし今回の可溶化では，Bu-Pの90%がベンゼンに溶解した事，また石炭を入れずに亜鉛とBuIのみで反応させた時には何も生成しないことから，この可溶化は石炭のブチル化によりベンゼンに溶解したと考えられる。

Bu-Pの収率が増加すると同時にBSの収率が増加するため，どの程度の数のブチル基が石炭中に導入されてベンゼン溶解度に影響を及ぼしているのかを調べた。Bu-PとBSの元素分析値をTable 2-3, 4に示す。各処理物の100炭素当りのブチル基導入数をブチル基導入数の計算式と共にTable 2-5に示す。ブチル基導入数はブチル化後の炭素収支，原子数比，重量増加から求めたが，いずれの方法で求めてもほぼ一致した値となった。ベンゼンへの溶解度が低い場合ではブチル基導入数は低く，100炭素あたり3個以下であるが，溶解度が90%の場合ではいずれも14個以上の多くのブチル基が導入されている。このように非常に多くのブチル基が導入されているため，この方法の高いベンゼンへの溶解度はやはり石炭中への多くのブチル基の導入が原因であることを示している。Ignasiakらは Balmer炭(89.1% C)を還元ブチル化して，100炭素当り11個のブチル基を導入したときのベンゼン可溶化度を84%と報告している[14]。BimerはGliwice炭(88.3% C)を還元ブチル化して100炭素当り13個のブチル基を導入し，ベンゼン可溶化度を97%と報告している[29]。このようにこの可溶化法によるベンゼン可溶化度とブチル基導入数は還元アルキル化法によるものとほぼ同様である。

Figure 2-2, 3にBSの^{1}H NMRスペクトルとIRスペクトルを示す。いずれのBSも^{1}H NMRスペクトルでは脂肪族領域のピーク面積が大きくかつ芳香族水素の割合が非常に小さいことがわかる。これはBSは高度にブチル化された成分からなることを示している。またIRスペクトルでは2960, 1460, 1380 cm^{-1}に脂肪族C-Hによるはっきりとした大きいピークが認められ，やはりこのBSは脂肪属成分(ブチル基)に富むことがわかる。

以上のように夕張炭を重量比で3倍以上のZnとBuIで処理するとBu-Pの90%以

上がベンゼンに可溶化することを見いだした。Bu-Pの収率が増加すると共にベンゼン可溶化度が急激に増加したこととBSの^{1}H NMRスペクトルとIRスペクトルから脂肪族成分が多いことがわかったため，この可溶化の主なる原因は石炭中へのブチル基の導入であることがわかった。

2.3.3 可溶化に対する石炭化度の影響

前節にてZnとBuIを用いる石炭の高可溶化法を開発した。高石炭化度炭である夕張炭をこの方法で処理するとベンゼン可溶化度が90%にまで達することを明らかにしたが，この可溶化法がどの程度の石炭化度の石炭にまで有効かを調べた。

天北炭，Wandoan炭，Illinois No.6炭，赤平炭，夕張炭，開らん炭の6種の石炭をZn/Coal(重量比)が3と6で処理を行った時のBu-PとBSの収率と石炭のC%の関係をFig. 2-4に，反応条件とそれぞれの石炭のBu-PとBSの元素分析値をTable 2-6, 7に示す。石炭のC%が増加すると共にBu-PとBSの収率は増加し，開らん炭ではBu-Pの収率は156%と高く，BS収率も97%であった。一般にアルキル化による石炭の可溶化では無煙炭を除き，処理する石炭のC%が高くなればなるほど溶剤への溶解度が高くなることが報告されている[5, 6, 9]。これは高石炭化度炭では芳香族骨格が発達しているため，アルキル化により芳香環どうしのπ-π相互作用や水素結合などが開裂するためとされている。今回の可溶化も石炭のC%が高くなればなるほど溶剤可溶化度が高くなることから，これらの弱い結合が開裂して溶解することが示唆される。

ブチル基の導入数と可溶化度との関係を調べるために，100炭素当りのブチル基導入数を反応条件と共にTable 2-8に示した。SternbergらはColorado炭(71% C)とBruceton炭(82% C)を還元エチル化して100炭素当りそれぞれ14個と11個のエチル基を導入し，その時のベンゼン可溶化度をColorado炭で23%，Bruceton炭で74%と報告しており[6]，低品位炭でもエチル基がかなり導入されている。しかし今回の可溶化法では天北炭(70% C)はブチル基導入数は4.1個と低く，ベンゼン可溶化度も11%と低かった。このことは低品位炭ではブチル基の導入量が少ないため可溶化しないことを示唆している。前節に示したように夕張炭ではZn/Coal比が3以上であればBu-PとBSの収率は一定であったが，天北炭とWandoan炭およびIllinois No.6炭の比較的C%の低い石炭ではZn/Coalの比が3の方が6よりも高かった。これはZn/Coalの比が3の方が6の場合よりも反応時間が短かく，かつブチル基の導入数も少ないことから，ブチル化が完全に進まないために可溶化しないことを示唆している。赤平炭，夕張炭，開らん炭でもZn/Coalが6の時，反応時間が短かったが，ブチル基の導入数は高かった。これらの石炭では石炭構造の芳香族骨格が発達しているため，短時間の反応でもブチル化が進んだと考えられる。

夕張炭を除いては，処理したときのZn/Coal比が違うとベンゼン可溶化度が異なったが，BSのヘキサン可溶化度を調べることによりBSの成分が重質どうかを調べることができるため，BSをヘキサン抽出した。ヘキサン可溶化物(以下HSと略す)の収率を元素分析結果と共にTable 2-9に示す。天北炭はBSの収率が低かったためヘキサン抽出はできなかった。Wandoan炭では85.4%とBSのほとんどがヘキサンに可溶化した。赤平炭を除く石炭ではZn/Coal比が6よりも3の時にHSの収率が高かった。ベンゼン可溶化度が高い場合，石炭中より重質成分が移行しヘキサン可溶化度が低くなることが報告されているが，Wandoan炭とIllinois No.6炭はBS収率が高いとHS収率も高かった。これはブチル化以外に解重合などの低分子化反応がブチル化と同時に起こっていることを示している。開らん炭ではBS収率が高いとHS収率も高いことがわかった。夕張炭ではZn/Coal比に関係なくBu-PとBS収率は同じであったが，HSはZn/Coal比が6の時に約10%も低かった。これは縮重合などの高分子化反応がブチル化と同時に起こっていることを示している。これらのことよりこの可溶化ではブチル化以外に解重合などの低分子化反応や縮重合などの高分子化反応が同時に起こっていることがわかった。

2.4 結論

この章ではアルキル化による新規な石炭の可溶化法の開発を検討した。重量比で石炭の3倍以上のZnとBuIを用いて130℃，常圧，5時間という非常に温和な条件で夕張炭を処理すると，夕張炭Bu-Pは90%もベンゼンに可溶化した。130℃，常圧という温和な処理条件でしかも5時間と言う短時間でこのようなベンゼン可溶化度を示す方法は他には見られず，非常に有効な石炭の可溶化法を開発できたと考えられる。夕張炭ではBu-P収率が増加すると共に，BSの収率も増加することから，可溶化の主な原因は石炭構造中にブチル基が導入されるためであることがわかった。

この可溶化法がどの程度の品位の石炭に効果が見られるか石炭化度の異なる6種の石炭をこの方法で処理した。処理した石炭の石炭化度が高くなるとBu-PとBSの収率は増加し，開らん炭では97%もベンゼンに可溶化したことからこの可溶化法は高品位炭に効果が大きいことがわかった。

以上のように新しい可溶化法を開発したが，ベンゼンへの可溶化は高石炭化度炭にしか見られないため，低石炭化度炭をこの可溶化法で高可溶化するよう第3章で検討した。またこの石炭の可溶化法ではブチル化以外に解重合や縮重合が起こっていることがわかったため，ブチル化以外にどような反応が起こっているか第6章で石炭モデル化合物の反応を検討した。

Table 2-1 Elemental analyses (wt%, daf) of coals

Coal	C	H	Odiff	Ash
Tempoku	70.0	5.0	25.0	18.0
Wandoan	76.8	6.7	16.5	8.4
Taiheiyo	76.2	6.6	17.2	10.2
Illinois No.6	77.3	5.6	17.1	11.2
Akabira	83.2	6.2	10.6	7.1
Yubari	84.4	5.7	9.9	4.7
Kairan	86.5	5.1	8.4	12.0

Table 2-2 Yields of butylated products (Bu-P) and benzene soluble products (BS) (Coal/Metal/BuI = 4g/20 mmol/50 ml)

Coal	Metal	g	Yield	
			Bu-P[1)]	BS[2)]
Yubari	Al	0.5	108.6	7.5
	Fe	1.0	106.9	5.9
	Zn	1.0	123.6	10.9
	Ba	2.0	106.2	6.8
Taiheiyo	Al	0.5	103.8	6.8
	Fe	1.0	99.1	6.3
	Zn	1.0	108.6	10.1
	Ba	2.0	99.6	4.3
Tempoku	Al	0.5	-	-
	Fe	1.0	95.6	1.7
	Zn	1.0	99.5	4.6
	Ba	2.0	95.5	1.3

1, 2) Yields (wt%, db) are based on original coals and Bu-P, respectively.

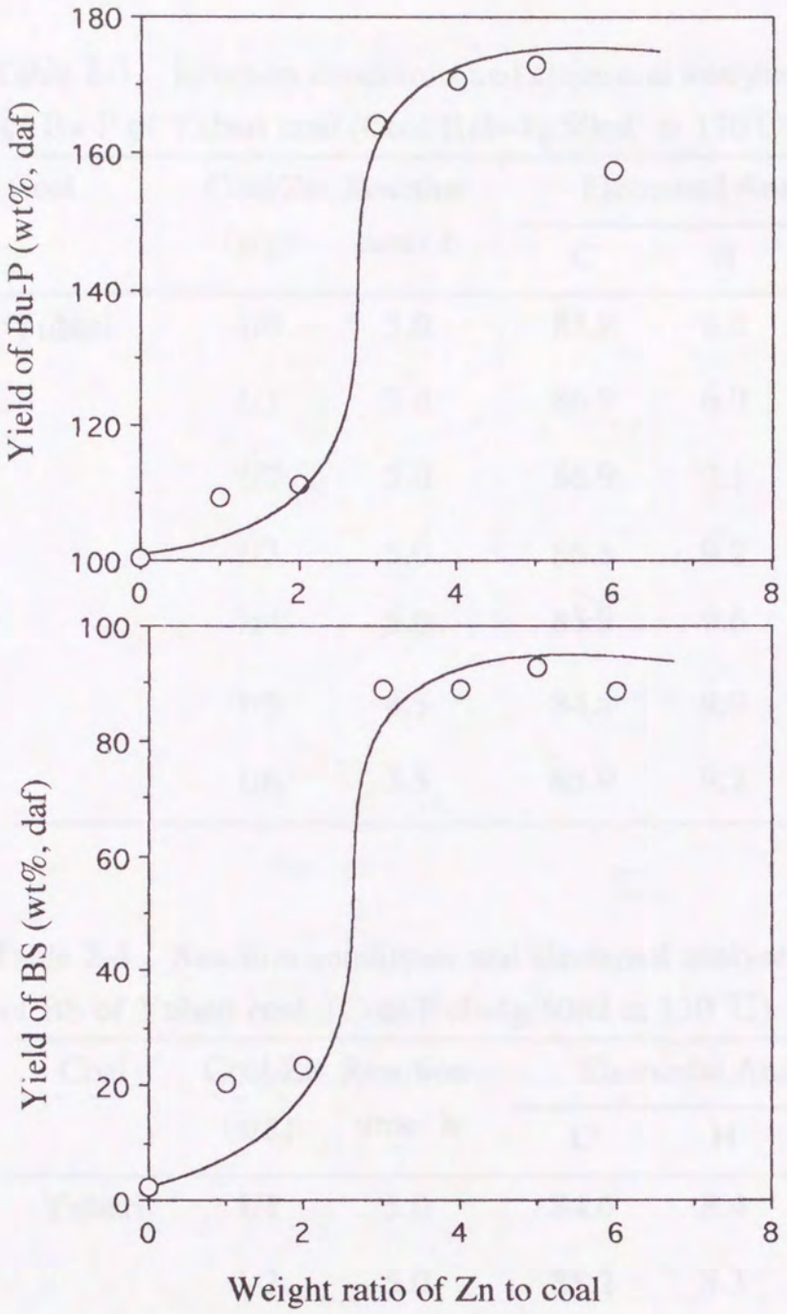


Fig. 2-1 Effect of addition of Zn on the yields of butylated products (Bu-P) and benzene soluble products (BS) of Yubari coal

Table 2-3 Reaction conditions and elemental analyses (wt%, daf) of Bu-P of Yubari coal (Coal/BuI=4g/50ml at 130℃)

Coal	Coal/Zn (g/g)	Reaction time/ h	Elemental Analyses		
			C	H	Odiff
Yubari	1/0	5.0	85.8	6.0	8.2
	1/1	5.0	86.9	6.9	6.3
	1/2	5.0	86.9	7.1	6.3
	1/3	5.0	85.5	9.2	5.3
	1/4	5.0	85.9	9.6	4.5
	1/5	4.5	84.4	9.9	5.7
	1/6	3.5	85.9	9.2	4.9

Table 2-4 Reaction conditions and elemental analyses (wt%, daf) of BS of Yubari coal (Coal/BuI=4g/50ml at 130 ℃)

Coal	Coal/Zn (g/g)	Reaction time/ h	Elemental Analyses		
			C	H	Odiff
Yubari	1/1	5.0	84.6	8.4	7.0
	1/2	5.0	85.2	8.3	6.5
	1/3	5.0	85.5	9.5	5.0
	1/4	5.0	85.1	10.0	4.9
	1/5	4.5	84.8	10.0	5.2
	1/6	3.5	86.1	9.6	4.3

Table 2-5 Number of butyl groups introduced into 100 original carbon atoms

Coal	Zn/Coal	Calculation			
		1)	2)	3)	Mean
Yubari	0	0.5	0.7	0.1	0.4
	1	3.1	2.9	2.2	2.7
	2	3.5	3.5	2.8	3.3
	3	16.6	12.8	15.8	15.1
	4	18.4	14.4	17.3	16.7
	5	18.2	17.2	17.9	17.8
	6	15.1	12.4	14.1	13.9

1) Carbon balance

$$\text{No. of Butyl} = \frac{(Y/100)\,Cb - Co}{4 \cdot Co}$$

2) Atomic ratio

$$\text{No. of Butyl} = \frac{(H/C) - (Ho/Ho)}{9 - 4 \cdot (H/C)}$$

3) Increase in weight

$$\text{No. of Butyl} = \frac{12.01 \cdot (Y-100)}{58 \cdot Co} \cdot 100$$

Y : Yield (wt%, daf) of butylated products
C o : C% of original coal
C b : C% of butylated product
Ho/Co : Atomic ratio of original coal
H/C : Atomic ratio of butylated products

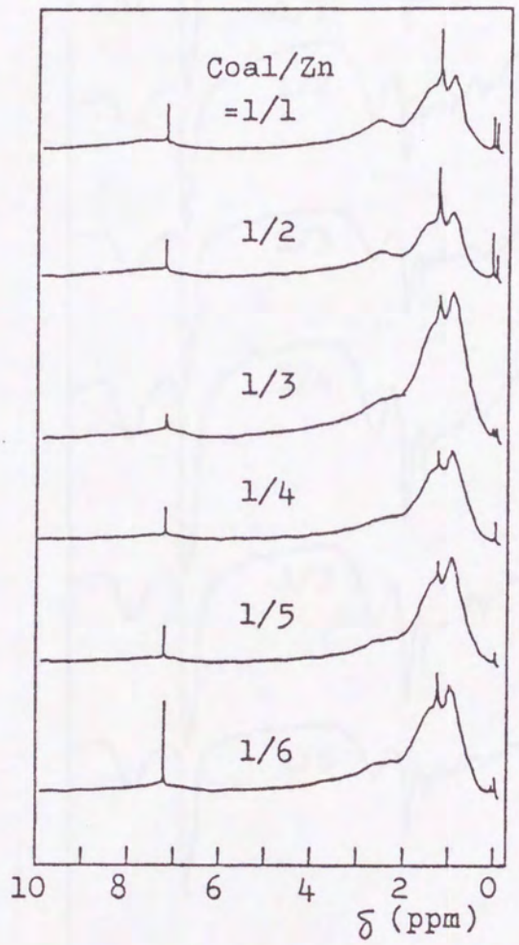


Fig. 2-2 1H NMR spectra of benzene soluble products of butylated Yubari coal

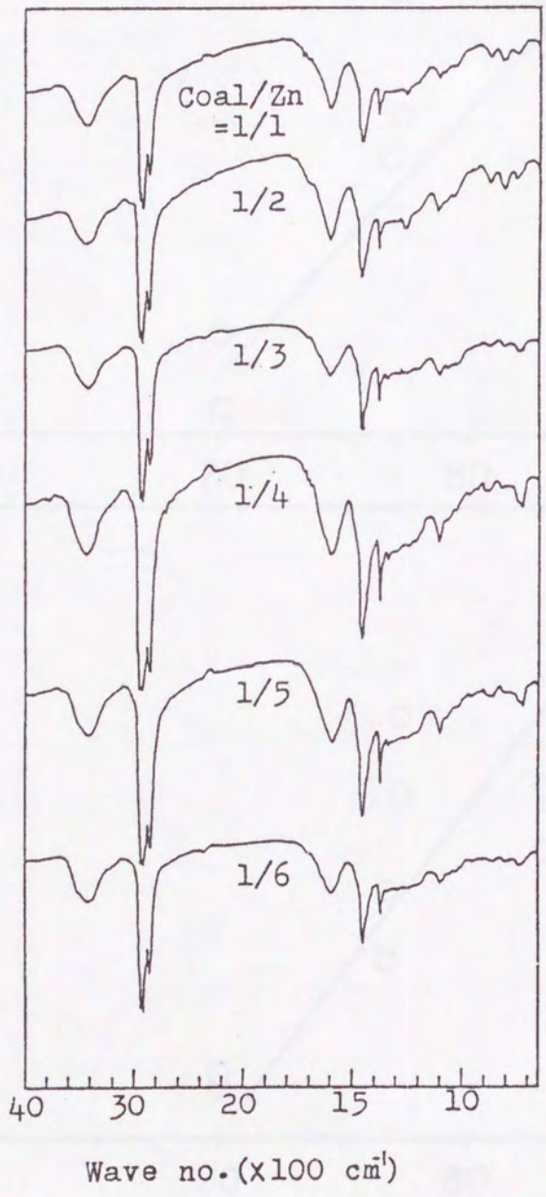


Fig. 2-3 IR spectra of benzene soluble products of butylated Yubari coal

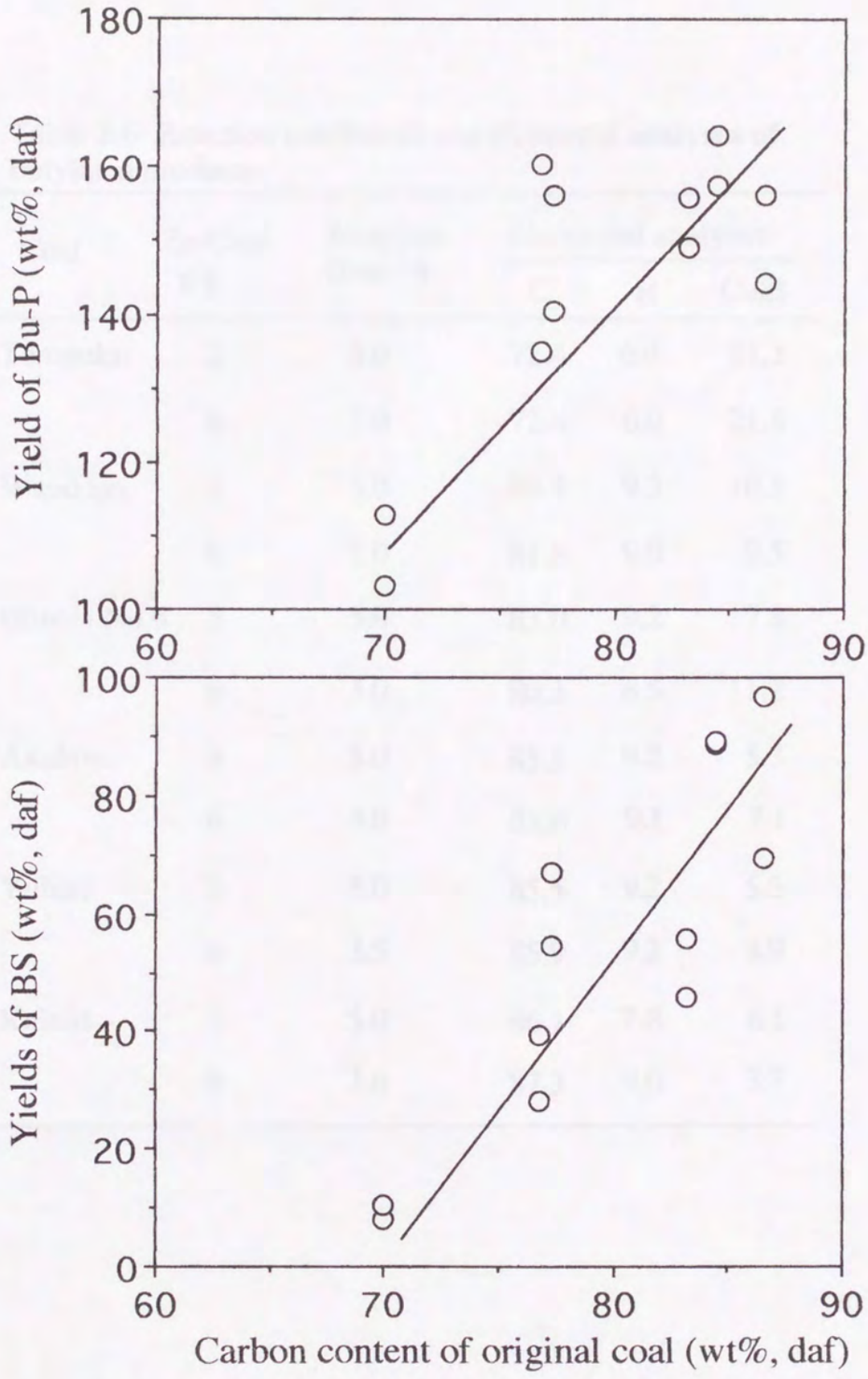


Fig. 2-4 Relationship between carbon content of original coal and yields of butylated products (Bu-P) and benzene soluble products (BS)

Table 2-6 Reaction conditions and elemental analyses of butylated products

Coal	Zn/Coal g/g	Reaction time / h	Elemental analyses		
			C	H	Odiff
Tempoku	3	5.0	72.4	6.4	21.2
	6	3.0	72.4	6.0	21.6
Wandoan	3	5.0	80.2	9.3	10.5
	6	2.0	81.5	9.0	9.5
Illinois No.6	3	5.0	83.0	9.2	7.8
	6	3.0	80.3	8.5	11.2
Akabira	3	5.0	85.5	9.2	5.3
	6	4.0	83.8	9.1	7.1
Yubari	3	5.0	85.5	9.2	5.3
	6	3.5	85.9	9.2	4.9
Kairan	3	5.0	86.1	7.8	6.1
	6	3.6	87.3	9.0	3.7

Table 2-7 Yields and elemental analyses of benzene soluble products (BS)

Coal	Zn/Coal g/g	Yield of BS [1)]	Elemental analyses		
			C	H	Odiff
Tempoku	3	10.5	82.9	11.4	5.7
	6	8.1	83.3	11.0	5.7
Wandoan	3	39.3	82.0	10.4	7.6
	6	28.2	84.1	10.2	5.7
Illinois No.6	3	66.9	83.5	10.1	6.4
	6	54.7	83.1	9.4	7.5
Akabira	3	45.9	84.4	9.8	5.8
	6	56.0	84.3	9.9	5.8
Yubari	3	89.2	85.5	9.5	5.0
	6	88.9	85.8	9.6	4.6
Kairan	3	69.6	86.6	9.5	3.9
	6	96.7	85.9	9.3	4.8

1) Yields (wt%, daf) are based on butylated products.

Table 2-8 Number of butyl groups introduced into 100 original carbon atoms

Coal	Zn/Coal g/g	Calculation			
		1)	2)	3)	Mean
Tempoku	3	4.2	4.2	3.8	4.1
	6	1.7	2.6	0.9	1.7
Wandoan	3	16.8	10.2	16.3	14.4
	6	10.8	7.2	9.4	9.1
Illinois No.6	3	17.0	12.0	15.1	14.7
	6	11.5	10.1	10.8	10.8
Akabira	3	13.3	9.7	12.2	1.7
	6	14.3	10.4	13.9	12.9
Yubari	3	16.6	12.8	15.8	15.1
	6	15.1	12.4	14.1	13.9
Kairan	3	10.9	7.8	10.6	9.8
	6	14.4	12.6	13.4	13.5

1-3) Notations are the same as those in Table 2-5.

Table 2-9 Yields and elemental analyses of hexane soluble products (HS)

Coal	Zn/Coal	Yield of HS [1)]	Elemental analyses		
			C	H	O_{diff}
Wandoan	3	85.4	80.7	10.4	8.9
	6	75.2	83.5	10.8	5.7
Illinois #6	3	68.4	82.3	10.3	7.4
	6	41.0	84.8	11.0	4.2
Akabira	3	62.5	82.8	10.1	7.1
	6	63.0	85.4	10.5	4.1
Yubari	3	58.4	83.6	9.9	6.5
	6	47.4	84.3	9.9	5.8
Kairan	3	69.0	86.6	10.0	3.4
	6	52.3	86.5	10.1	3.4

1) Yields (wt%, daf) are based on benzene soluble products.

第3章　繰り返しブチル化による石炭の溶剤可溶化物の収率の改善

3.1　緒言

前章に於て，130℃，常圧，5時間という温和な反応条件で石炭をよく溶剤に可溶化できる石炭の可溶化法を開発した。しかし他のアルキル化の場合と同様に低石炭化度炭より高石炭化度炭に可溶化効果は高く，低石炭化度炭ではベンゼンへの溶解度は低いことが問題点としてあげられる。アルキル化による石炭の可溶化では石炭を繰り返しアルキル化すると溶剤への可溶化度が増加することが知られている。Niemann とHombachはジグライムと金属カリウムを用いるメチル化をRobert炭に繰り返して行ない1回のメチル化では50%しかピリジンに可溶化しない石炭を6回メチル化を繰りかえし，80%以上を可溶化させている[12)]。また還元水素化による可溶化では，大内らはヘキサメチルホスホルアミドと金属ナトリウムで数種の石炭を還元水素化し，反応を繰り返すと水素化された石炭のピリジンへの可溶化度が高くなることを報告している[30)]。

上記の結果から，今回のアルキル化でも石炭を繰り返しブチル化すると，低石炭化度炭でもベンゼンへの可溶化度を高くできるのではないかと考えられたため，太平洋炭をZnとBuIでブチル化した。比較のため夕張炭も繰り返しブチル化しそのベンゼンへの可溶化度を調べ，両炭の溶剤可溶化物の構造特性について検討した。

3.2　実験

(1)　石炭試料

太平洋炭と夕張炭は100メッシュ以下に粉砕し二級器で所定量を分取してから，それぞれ60℃，五酸化二リンを用いて恒量になるまで真空乾燥してから用いた。元素分析結果をTable 3-1に示す。

(2)　石炭のブチル化

両炭のブチル化は以下のように行なった。300 ml三つ口フラスコに石炭10 g，Zn40 g，BuI 100mlを入れ，130℃で3.5－5時間反応させた。反応後，未反応のBuIを減圧下で留去し，反応物は6N塩酸で洗浄して未反応のZnを取り除き，ハライドイオンが検出されなくなるまで温水で洗浄した。生成物は真空下で五酸化二リンで乾燥秤量後，60℃で抽出液に色がつかなくなるまでベンゼンで抽出し

た。BSはベンゼンを留去し，恒量になるまでシリカゲルで真空乾燥した。ベンゼン不溶化物(以下BISと略す)は真空乾燥後，原炭を処理したときと同様の割合のZnとBuIを用いブチル化した。夕張炭では2回，太平洋炭は3回ブチル化した。各ブチル化で得られたBSは一つにまとめ太平洋炭はT BS-123，夕張炭ではY BS-12とし，これらも原炭の場合と同様にブチル化した。詳細はScheme 3-1，2に示す。

(3) ゲル浸透クロマトグラフィー

太平洋炭はT BS-123とBu.T BS-123，夕張炭ではY BS-12とBu.Y BS-12の4つのサンプルの分子量分布を調べるためにゲル浸透クロマトグラフで分別した。ゲル浸透クロマトグラフは二本のガラスカラム(内径25.4 ml，長さ1000 ml)にBio-Bead S-X4とS-X8をそれぞれ充填し，S-X4，S-X8の順で連結し，S-X4の上部に極小量のベンゼンに溶解させた試料1.0－1.8 gを投入し，流速1.0 mlベンゼンで展開した。溶出液はフラクションコレクターで6.0 mlづつ分取し，ベンゼンを留去した後，48時間減圧乾燥し秤量した。

(4) 機器分析

Mwはコロナ１１４型を用いVPOで測定した。試料は濃度が4-10 g/kgになるようにベンゼンに溶解させ，3点以上測定し，無限希釈時における値を採用した。

IRスペクトルは日本分光社製FT/IR-3型を用い拡散反射法で測定した。試料は臭化カリウムで希釈し，紛体のまま測定した。スペクトルはそのままでは定量性がないので，Kuberk-Munk変換を行なった。

NMRスペクトルは2.2と同様にして測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 繰り返しブチル化による石炭の可溶化

夕張炭と大平洋炭の原炭を100とした時のそれぞれの生成物の収率をScheme 3-1，2に示す。括弧の中の数値は反応物又は抽出前の生成物を100とした時の収率である。太平洋炭では3回のブチル化で32.4，36.1，31.2%とほぼ同じ量が可溶化し，総量で47.4%(100 - T BIS-3)がベンゼンに可溶化した。すなわち低石炭化度炭であってもブチル化を繰り返すことによりその多くをベンゼンに可溶化させることが出来た。夕張炭では1回目のブチル化で76.4%，2回目で24.5%がベンゼンに可溶化し，1回目の方がベンゼンへの可溶化度が高く，総量で66.8%

(100 - Y BIS-2)のBSを得た。2.3節では夕張炭は90%ベンゼンに可溶化したが，ここで用いた夕張炭のC%は83.4%と幾分低くこのためベンゼン可溶化度が低かったと考えられる。

両炭の各ブチル化でどの程度のブチル基が生成物に導入され，導入されたブチル基1 g当り何gのBSが得られるかを式3-1にて計算し，これをEs (Efficiency of Solubility)として，Table3-2に示す計算式より求めた100炭素あたりのブチル基導入数と共に示す。

$$Es\ (BS/Butyl) = \frac{Bu\text{-}P\ Yield(Wt\%) \times BS\ Yield(Wt\%)/100}{Bu\text{-}P\ \ Yield\ (Wt\%)\ -\ 100} \qquad (3\text{-}1)$$

最初のブチル化で夕張炭は15.9個，太平洋炭では10.5個と多くのブチル基が生成物に導入され，後のブチル化では夕張炭は3.7個，太平洋炭では5.5，1.5個とブチル基導入数は少ない。すなわち両炭共にブチル化を繰り返すとあまりブチル基が導入されなくなることがわかる。しかしブチル基を1g導入して得られるBSの量は夕張炭では2回とも2.0で同じであるが，太平洋炭では1.2から5.7とブチル化を繰り返すと高くなり，小量のブチル基の導入で多くのBSが得られることを示している。柘植と田代はフリデルークラフト型の反応では，ジフェニルメタンにあるメチレン架橋はそのベンゼン環にアルキル基が多くなればなるほど開裂しやすくなることを報告している[31]。すなわちZnとBuIを用いるブチル化ではBIS中の芳香族部分にブチル基が導入され，架橋結合が開裂しやすくなっていると考えられたので，BIS中にブチル基が残っているかどうかを確かめるため，IRスペクトルを測定した。

Figure 3-1, 2に夕張炭と太平洋炭の原炭と生成物のIRスペクトルを示す。両炭共にブチル化を受けた試料には2958-2871 cm^{-1}に脂肪族C-Hの伸縮振動と1465，1379 cm^{-1}に脂肪族C-Hの変角振動が原炭よりも明らかに大きなピークとして認められ，BIS中にはかなりのブチル基が存在することが明かとなった。このため太平洋炭で2，3回目のブチル化では，少量のブチル基の導入でもベンゼン可溶化度が高いのはBIS中にあるブチル基により，BIS中に存在する架橋結合が開裂するためと推測され，後のブチル化のBS中には架橋結合が開裂した成分が含まれていると考えられる。また両炭のIRスペクトルで，原炭では見られる3300 cm^{-1}付近の水酸基によるピークがベンゼン可溶化物には無くなるか著しく小さくなっていることから，ZnとBuIの反応ではO-アルキル化も起こっていることが明かになった。

3.3.2　可溶化物の構造解析式の開発と可溶化物の構造特性

前節にて太平洋炭を繰り返してブチル化すると，架橋構造が開裂することが推測されたため，各ブチル化で得られたベンゼン可溶化物をBrown-Ladnerの構造解析式[32]により構造パラメーターを求めその構造を検討した。まず構造解析式を検討した。

ZnとBuIで石炭モデル化合物を反応させた時の結果は第5章にて検討するが，その結果からこの反応では芳香環にブチル基が置換するだけでなく付加もしていることがわかっている。すなわちアントラセンを例にとるとScheme 3-3に示すようなタイプ A - D の4つのタイプの化合物が生成する。これら4種のタイプの化合物の生成率は出発物質であるモデル化合物によって異なるため，石炭中ではタイプA - Dまでがランダムに生成すると考えられる。

4種のタイプの化合物それぞれに適合する構造解析式はBrown-Ladnerの構造解析式の係数を修正することにより簡単に作成することができるが，上述のように石炭生成物がどのタイプの化合物より成るかを特定することは不可能である。4つのそれぞれのタイプに適合する構造解析式をScheme 3-4,5のEq. A -Dに示すが，そこで4種のタイプの構造に対して適用し，各構造パラメーターの理論値と計算値との差が一番小さい式が4種の化合物を包含する最適式と考えられるため，これらの式を用いて4つのタイプのアントラセンの化合物について計算し，Table 3-4 に示す。4種のタイプの構造に適用して，各構造パラメーターの理論値と計算値との差が一番小さい式はEq. Cであり，この式が4種の化合物を包含する最適式と言うことになる。なおIRスペクトルにフェノール性OHがほとんど見られないことより，これらはブトキシ化されていると考えられ，構造パラメーターでは酸素は何れもブトキシ基として存在するとして計算した。以下ではこのEq. Cを用いて計算した。

Table 3-4, 5に夕張炭と太平洋炭のブチル化生成物の元素分析結果を，溶剤可溶化物は開発したBrown-Ladnerの構造解析式にて計算した構造指数も示す。太平洋炭では3回のブチル化で得られたベンゼン可溶化物はよく似た構造をしており，2-3環の芳香環に2-3の長さの脂肪族側鎖を持つ構造成分が可溶化し，ブチル化を繰り返すとMwが高くなっていることから，次第に重質な成分が可溶化してくることがわかる。すなわち太平洋炭では構造単位のよく似た重合度が異なる成分が可溶化してきたことがわかる。しかし夕張炭は2回のブチル化のBSは3-4環の芳香環を持ち脂肪族側鎖長が約3でその構造の特徴はよく似ており，Mwもブチル化を繰り返してもほとんど同じで，夕張炭の場合ではよく似た構造のものが可溶化してきることがわかった。

上述のようにこの可溶化法を繰り返すと，構造単位はあまり変わらずに架橋結合の開裂により重合度の異なる成分がベンゼンに可溶化してくることがわかった。

3.3.3　ベンゼン可溶化物のブチル化

3.3.1にて推測された繰り返しブチル化による架橋結合の開裂が起こっているかどうかを確かめるため，太平洋炭T BS-123と夕張炭Y BS-12をブチル化し，Mwが低下するかどうかを確かめた。両炭のBS-12とBS-123をブチル化したときのMwの変化と各BSのヘキサン可溶化度をScheme 3-6に示す。両炭のBSはブチル化により重量が増加し，Mwも増加したので，ブチル基フリーのMwを計算し，これも示した。ブチル化のため夕張炭Y Bu.BS-12ではブチル基フリーのMwは減少したが，太平洋炭T Bu.BS-123ではMwは若干増加し，Mwは減少しなかった。しかし太平洋炭T BS-123ではMwが12900のヘキサン不溶化物T HISが46.6%もあるが，ブチル化後はT Bu.HISが10.2%と激減したので，T HISがT Bu HSに移行したと考えられる。しかしT Bu HSのMwが1780と低いので，ブチル化によりMwは低下したといえる。同様に夕張炭でもMwが22600のY HISが41.4%あったが，ブチル化後はY Bu HISが4.7%と激減しそのMwも10000と低下したことより，はっきりとMwが低下したことが明らかになった。すなわちZnとBuIによる反応では石炭の架橋結合は開裂することがわかった。またBSをブチル化するとそのほとんどがヘキサンに可溶化することがわかった。これを利用するとZnとBuIでの反応で，石炭のほとんどをヘキサンに可溶化できることを示しており，HPLCなど高度な分析手段で石炭全体を分析できる可能性があることを示している。

上記のようにこの可溶化法では石炭中の架橋結合が開裂することがわかったが，ではどの程度架橋結合が開裂しているのか，水素化分解などで見られるようなMwが200程度の成分が生成するのかを調べるため，両炭のベンゼン可溶化物Y BS-12，T BS-123とY Bu.BS-12，T Bu.BS-123をGPCで分別し，ベンゼン可溶化物の分子量分布を調べた。Figure 3-3, 4に太平洋炭と夕張炭のベンゼン可溶化物のGPC溶出曲線を示す。ブチル化前のY BS-12とT BS-123は8留分に，ブチル化後のY Bu.BS-12とT Bu.BS-123に分け各留分のMwをVPOにて測定した。夕張炭Y BS-12のGPC溶出曲線は2つの山を持つ分布となったが，ブチル化後のY Bu.BS-12では1つの山となった。太平洋炭ではT BS-123は2つのピークによるブロードな山であったが，T Bu.BS-123では2つの山となった。Table 3-6, 7に夕張炭と太平洋炭BSのGPC分別留分の収率と分子量と原子数比を示す。Y BS-12とT BS-123の分別フラクションのFr. 1と8，Y Bu.BS-12とT Bu.BS-123のFr. 1と7は収量が少なかったため，Mwの測定と元素分析は出来なかった。いずれの留分も分子量順に分別されており，回収率も高かった。ヘキサン抽出の結果からは架橋結合が開裂することがわかったが，Y Bu.BS-12とT Bu.BS-123の最低の分子量はそれぞれ1350，1320と非常に高いため，この可溶化法では架橋結合の一部を開裂させるだけであると推測された。加藤らは夕張炭と太平洋炭を

還元メチル化し，還元メチル化物の中にMw300以下の成分が約30%含まれていると報告している[9]。また大内らは新夕張炭を還元水素化し，Mwが1000以下の留分が原炭当り約14%含まれていると報告している[30]。これらの可溶化法は石炭構造をあまり破壊しないため，可溶化物に含まれる低分子量成分の一部はもともと石炭に含まれていると考えられているが，ZnとBuIにより得られたBS中にはそのような低分子量成分は含まれていなかった。この低分子量成分の存在については第5章の溶剤可溶化物の詳細な分析にて検討する。

3.4 結論

ZnとBuIを用いるブチル化による石炭の可溶化法では，低石炭化度炭でもブチル化を繰り返すことによりベンゼンへの可溶化度は高くなり，低石炭化度炭である太平洋炭は，3回ブチル化を繰り返すことにより約50%がベンゼンに可溶化した。IRスペクトルからBIS中にはブチル基が多く存在することが示されたので，ベンゼンへの可溶化度の増大は石炭中の芳香環を架橋している脂肪族結合が開裂するためであると推定された。BSをブチル化するとMwが減少したことから脂肪族架橋の開裂反応が起こっていることを明らかにした。またBSをブチル化すると，そのほとんどがヘキサンに可溶化することを見い出し，石炭をZn/BuIでブチル化をすると，石炭のほとんどをヘキサンに溶解できることがわかった。これは可溶化物をより高度な分析法で分析できることを示している。

また，太平洋炭と夕張炭のBSをGPCで分別し，分子量分布を調べた結果，最低のMwは夕張炭で1170太平洋炭で910と非常に高く，還元アルキル化法などで見られる低分子量成分が見られなかったことから，ZnとBuIによる石炭の可溶化では，石炭中の架橋結合を開裂させるがそれは極一部であり，可溶化物は石炭構造を余り破壊せずに可溶化してくることがわかった。

Table 3-1 Elemental analyses and atomic ratio of Taiheiyo and Yubari coals

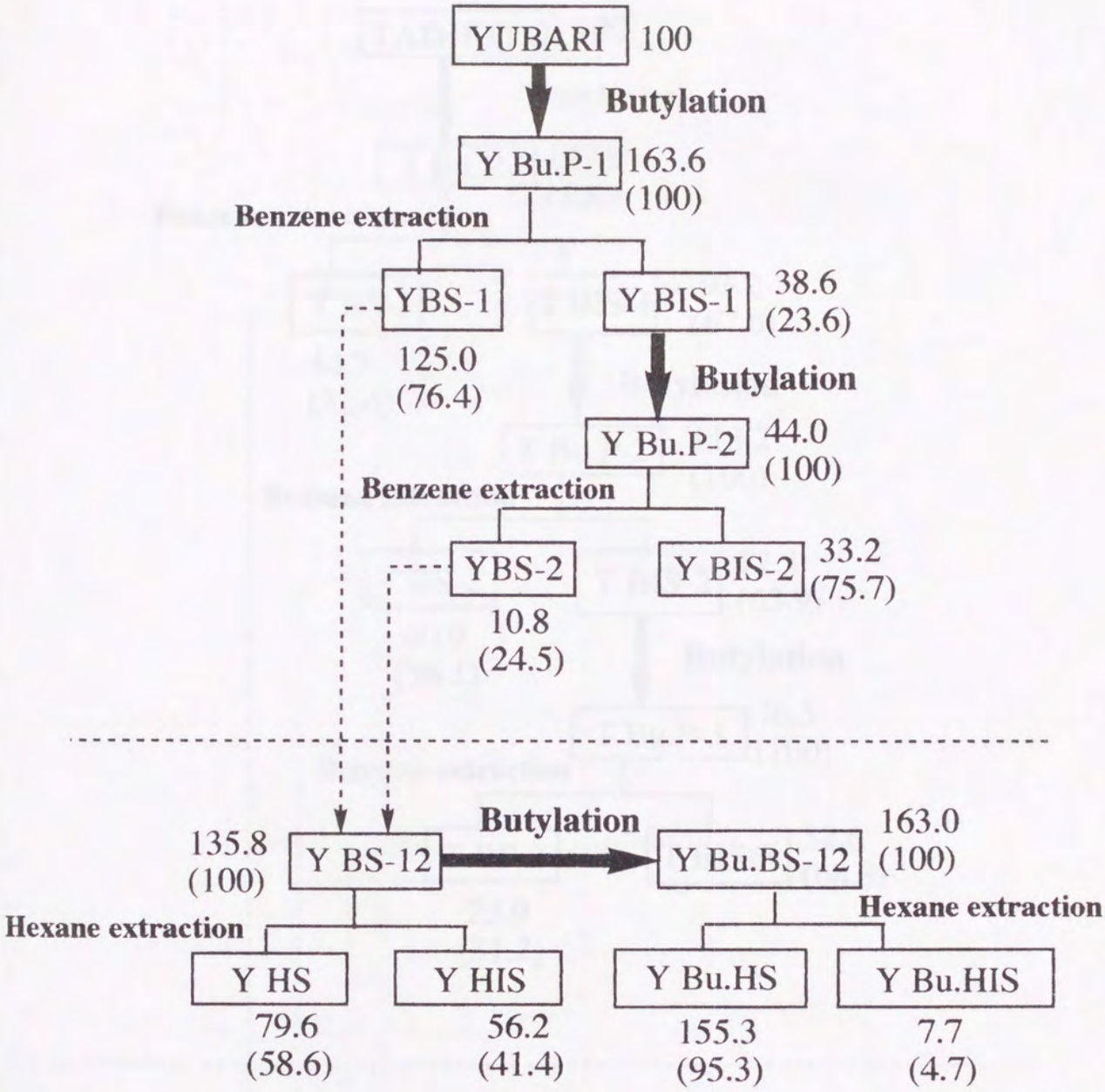
Coal	Elemental analyses/wt%, daf				Ash[2]	Atomic ratio	
	C	H	N	O[1]		H/C	O/C
Taiheiyo	75.4	6.1	1.4	17.1	8.3	0.96	0.170
Yubari	83.4	6.1	2.0	8.5	5.1	0.87	0.077

1) By difference. 2) dry bases.

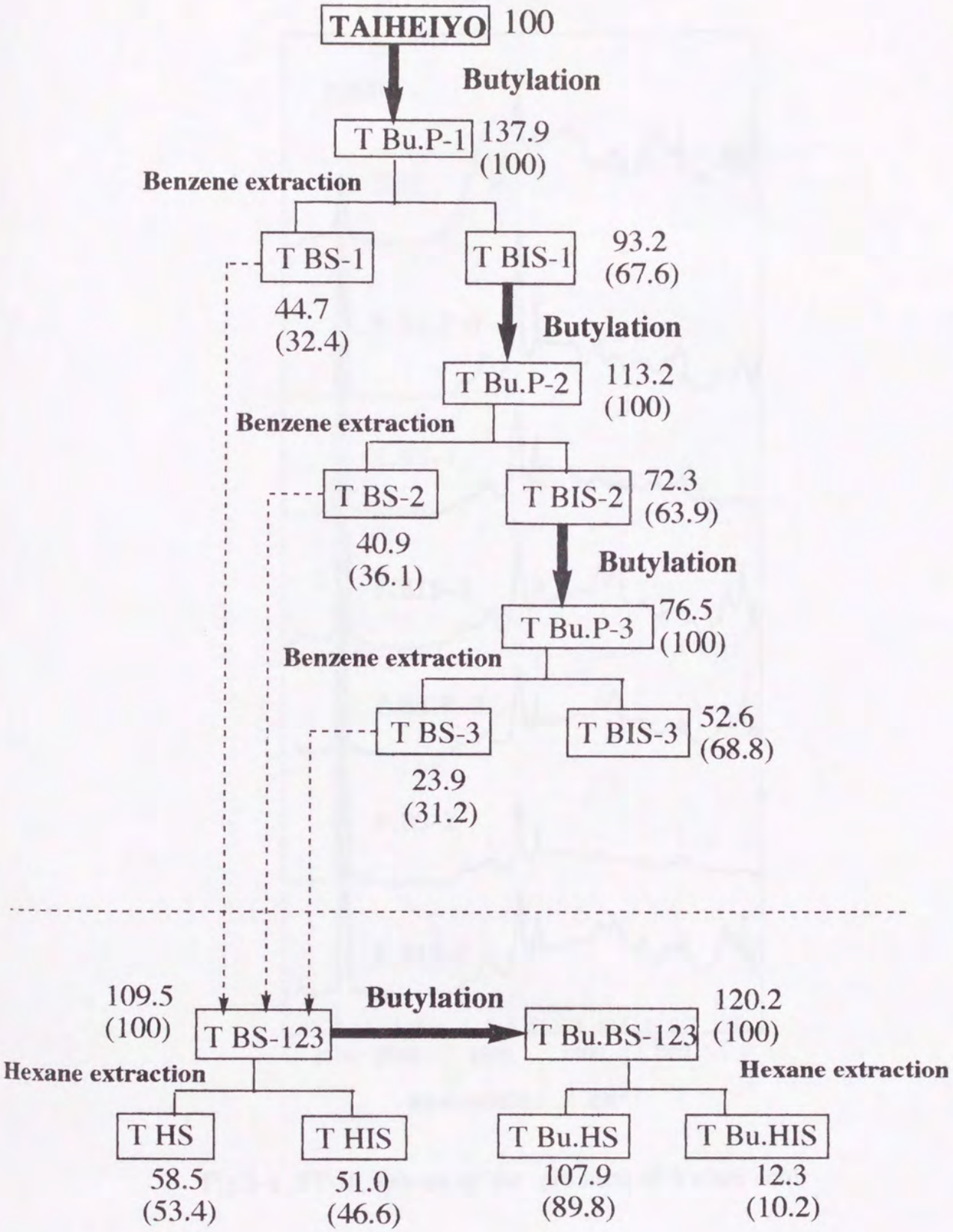
Table 3-2 Number of butyl groups introduced into 100 original carbon atoms of reactants

Product	No. of butyl groups/100C[1]				Es(Bs/Butyl)
	A.R.	C.B.	M.B.	Mean	
Yubari					
Y Bu.P-1	13.8	17.9	16.1	15.9	2.0
Y Bu.P-2	4.1	3.5	3.5	3.7	2.0
Taiheiyo					
T Bu.P-1	9.3	11.6	10.6	10.5	1.2
T Bu.P-2	4.1	6.7	5.8	5.5	2.0
T Bu.P-3	(4.2)	1.5	1.5	1.5	5.7

1) A.R., From changes of H/C atomic ratio; C.B., From carbon balance; M.B., From material balance.


YUBARI
100
Butylation
Y Bu.P-1
163.6
(100)
Benzene extraction
YBS-1
125.0
(76.4)
Y BIS-1
38.6
(23.6)
Butylation
Y Bu.P-2
44.0
(100)
Benzene extraction
YBS-2
10.8
(24.5)
Y BIS-2
33.2
(75.7)
135.8
(100)
Y BS-12
Butylation
Y Bu.BS-12
163.0
(100)
Hexane extraction
Hexane extraction
Y HS
79.6
(58.6)
Y HIS
56.2
(41.4)
Y Bu.HS
155.3
(95.3)
Y Bu.HIS
7.7
(4.7)

Scheme 3-1


TAIHEIYO 100
Butylation
T Bu.P-1 137.9 (100)
Benzene extraction
T BS-1
T BIS-1 93.2 (67.6)
44.7 (32.4)
Butylation
T Bu.P-2 113.2 (100)
Benzene extraction
T BS-2
T BIS-2 72.3 (63.9)
40.9 (36.1)
Butylation
T Bu.P-3 76.5 (100)
Benzene extraction
T BS-3
T BIS-3 52.6 (68.8)
23.9 (31.2)
109.5 (100)
T BS-123
Butylation
T Bu.BS-123 120.2 (100)
Hexane extraction
Hexane extraction
T HS 58.5 (53.4)
T HIS 51.0 (46.6)
T Bu.HS 107.9 (89.8)
T Bu.HIS 12.3 (10.2)

Scheme 3-2

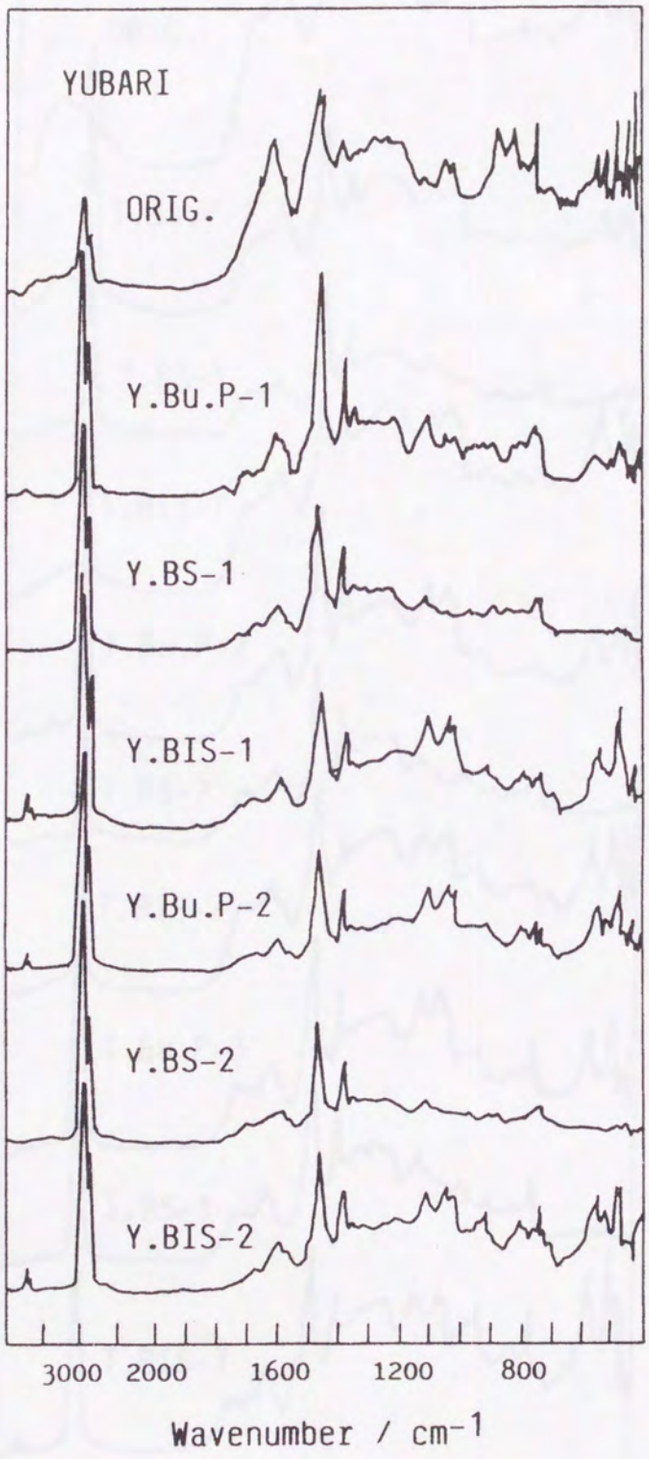


Fig.3-1 FT-IR spectra of the products of Yubari coal

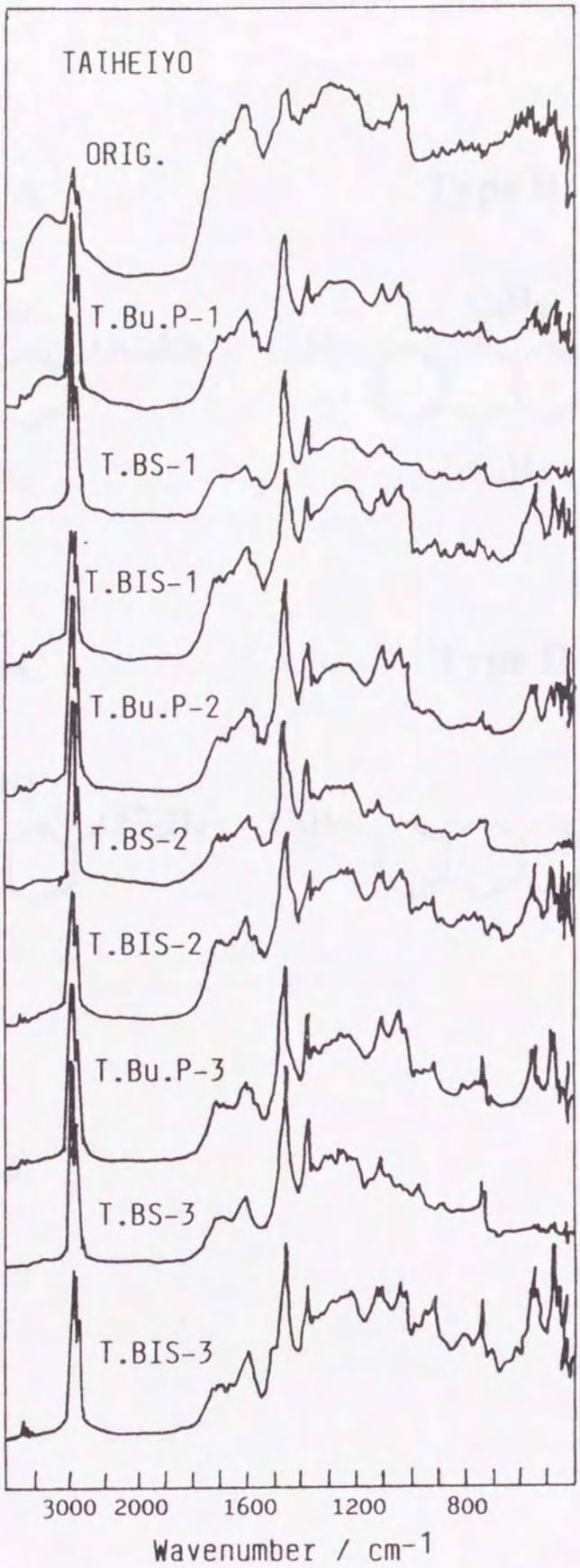
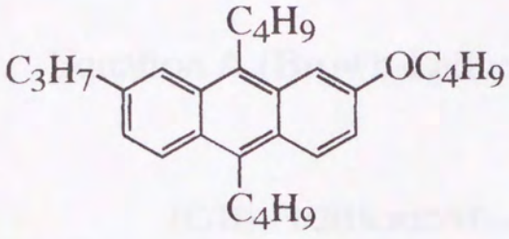
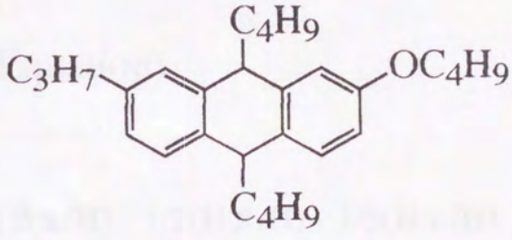


Fig.3-2 FT-IR spectra of the products of Taiheiyo coal

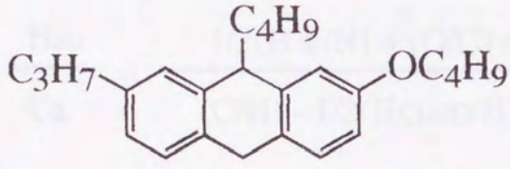
Type A



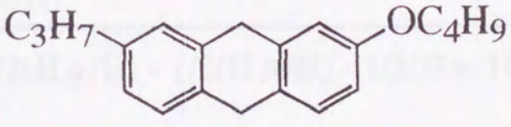
Type B



Type C



Type D



Scheme 3-3

Equation A (Brown-Ladner's Equation)

$$fa = \frac{(C/H) - 1/2(H_{CH2O}/H) - 1/2(H\alpha/H) - 1/2(H\beta/H) - 1/3(H\gamma/H)}{(C/H)}$$

$$\sigma = \frac{1/2(H\alpha/H) + (O/C)}{1/2(H\alpha/H) + (O/C) + (Ha/H)}$$

$$\frac{Hau}{Ca} = \frac{1/2(H\alpha/H) + (O/C) + (Ha/H)}{(C/H) - 1/2(H_{CH2O}/H) - 1/2(H\alpha/H) - 1/2(H\beta/H) - 1/3(H\gamma/H)}$$

$$L = \left(\frac{1/2(H\beta/H) + 1/3(H\gamma/H)}{1/2(H\alpha/H)} \right) + 1$$

Scheme 3-4

Equation B - D

$$fa = \frac{(C/H) - 1/2(HCH2O/H) - K1(HCH/H) - 1/2(H\alpha/H) - 1/2(H\beta/H) - 1/3(H\gamma/H)}{(C/H)}$$

$$\sigma = \frac{K2(HCH/H) + 1/2(H\alpha/H) + (O/C)}{K2(HCH/H) + 1/2(H\alpha/H) + (O/C) + (Ha/H)}$$

$$\frac{Hau}{Ca} = \frac{K2(HCH/H) + 1/2(H\alpha/H) + (O/C) + (Ha/H)}{(C/H) - 1/2(HCH2O/H) - K1(HCH/H) - 1/2(H\alpha/H) - 1/2(H\beta/H) - 1/3(H\gamma/H)}$$

$$L = \left(\frac{1/2(H\beta/H) + 1/3(H\gamma/H)}{K2(HCH/H) + 1/2(H\alpha/H)} \right) + 0.5$$

	Eq.B	Eq.C	Eq.D
K1	1	2/3	1/2
K2	2	4/3	1

Assignment(ppm): Ha, 9.3-6.3; HCH_2O, 4.6-4.1; HCH, 4.1-3.5; Hα, 3.5-2.0; Hβ, 2.0-1.1; Hγ,1.1-0.5.

Scheme 3-5

Table 3-3 Structural parameters calculated from the equations A -D for structural types A- D

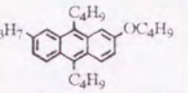
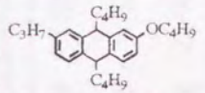
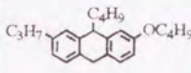
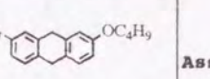
		Type A			Type B			Type C			Type D			
Model Compound														Assignment
Theoretical Data	Ha	6	0.15		6	0.14		6	0.18		6	0.23		9.3-6.3ppm
	HCH2O	2	0.05		2	0.05		2	0.06		2	0.08		4.6-4.1
	HCH	0	0.00		2	0.05		3	0.09		4	0.15		4.1-3.5
	Ha	6	0.15		2	0.05		2	0.06		2	0.08		3.5-2.0
	Hb	14	0.35		18	0.43		12	0.35		6	0.23		2.0-1.1
	Hg	12	0.30		12	0.28		9	0.26		6	0.23		1.1-0.5
		40	1.00		42	1.00		34	1.00		26	1.00		
		C/H=29/40=0.73 O/C=1/40=0.025 Mw = 404			C/H=29/42/=0.69 O/C=1/42=0.024 Mw = 406			C/H=25/34=0.74 O/C=1/34=0.029 Mw = 350			C/H=21/26=0.81 O/C=1/26=0.038 Mw = 294			
		Found	Theo.	Diff.	Found	Theo.	Diff.	Found	Theo.	Diff.	Found	Theo.	Diff.	Max Diff.
Eq.A	fa		0.48		0.45	0.41	0.04	0.50	0.48	0.02	0.57	0.57	0.00	0.04
	s		0.40		0.37	0.50	0.13	0.39	0.50	0.11	0.41	0.50	0.09	0.13
	sal		0.30		0.21	0.42	0.21	0.25	0.42	0.17	0.29	0.42	0.13	0.21
	Hau/Ca		0.71		0.73	1.00	0.27	0.79	1.00	0.21	0.85	1.00	0.15	0.27
	L		3.7		7.4	2.6	4.8	4.6	1.8	2.8	2.7	0.9	1.8	4.8
Eq.B	fa	0.48	0.48	0		0.41		0.44	0.48	0.04	0.48	0.57	0.09	0.09
	s	0.42	0.40	0.02		0.50		0.47	0.50	0.03	0.51	0.50	0.01	0.03
	sal	0.29	0.30	0.01		0.42		0.35	0.42	0.07	0.41	0.42	0.01	0.07
	Hau/Ca	0.74	0.71	0.03		1.00		1.30	1.00	0.3	1.63	1.00	0.63	0.63
	L	4.2	3.7	0.5		2.6		1.8	1.8	0	1.1	0.9	0.2	0.5
Eq.C	fa	0.48	0.48	0	0.44	0.41	0.03		0.48		0.54	0.57	0.03	0.03
	s	0.42	0.40	0.02	0.46	0.50	0.04		0.50		0.56	0.50	0.06	0.06
	sal	0.29	0.30	0.01	0.33	0.42	0.09		0.42		0.47	0.42	0.05	0.09
	Hau/Ca	0.74	0.71	0.03	0.88	1.00	0.12		1.00		1.20	1.00	0.2	0.12
	L	4.2	3.7	0.5	4.0	2.6	1.4		1.8		1.3	0.9	0.4	1.4
Eq.D	fa	0.48	0.48	0	0.45	0.41	0.04	0.50	0.48	0.02		0.57		0.04
	s	0.42	0.40	0.02	0.43	0.50	0.07	0.47	0.50	0.03		0.50		0.07
	sal	0.29	0.30	0.01	0.29	0.42	0.13	0.35	0.42	0.07		0.42		0.13
	Hau/Ca	0.74	0.71	0.03	0.81	1.00	0.19	0.91	1.00	0.09		1.00		0.19
	L	4.2	3.7	0.5	4.8	2.6	2.2	2.8	1.8	1.00		0.9		2.2

Table 3-4 Elemental analyses, structural parameters, and Mw of the products of Yubari coal.

Product	Elemental Analyses/ wt%, daf					Structural parameters					Mw
	C[1)]	H[1)]	N[1)]	O[2)]	I	fa	σ al	σ o	Hau/Ca	L	
Y Bu.P-1	87.4	10.0	1.0	1.6	4.5	-	-	-	-	-	-
Y BS-1	86.6	9.9	0.0	3.5	3.1	0.43	0.63	0.10	0.68	2.7	2540
Y BIS-1	84.9	9.5	1.2	4.4	2.8	-	-	-	-	-	-
Y Bu.P-2	84.8	10.4	1.0	3.8	4.1	-	-	-	-	-	-
Y BS-2	85.0	10.1	0.0	4.9	3.6	0.39	0.66	0.17	0.68	3.2	2430
Y BIS-2	83.6	10.0	1.0	5.4	3.2	-	-	-	-	-	-
Y BS-12	85.9	9.7	0.0	4.4	3.0	0.43	0.63	0.14	0.64	2.9	2500
Y HS-1	85.9	10.5	0.0	3.6	4.0	0.38	0.63	0.11	0.77	3.0	1820
Y HIS-1	80.5	8.8	0.0	10.7	2.5	0.44	0.53	0.27	0.82	2.5	22600
Y Bu.BS-12	87.4	11.0	0.0	1.6	3.2	0.36	0.74	0.06	0.68	3.2	2670
Y Bu.HS	87.8	11.2	0.0	1.0	4.4	0.35	0.74	0.04	0.69	3.2	2360
Y Bu.HIS	85.0	9.9	0.0	5.1	4.3	0.40	0.65	0.14	0.80	2.4	10000

1) Iodine corrected values. 2) By difference.

Table 3-5 Elemental analyses, structural parameters, and Mw of the products of Taiheiyo coal

	Elemental analyses/ wt%, daf					Structural Parameters					
Product	C[1)]	H[1)]	N[1)]	O[2)]	I	fa	σ al	σ o	Hau/Ca	L	Mw
T Bu.P-1	80.0	8.8	1.0	10.2	3.4	-	-	-	-	-	-
T BS-1	84.6	10.4	0.0	5.0	2.7	0.37	0.62	0.17	0.73	3.4	1590
T BIS-1	78.1	8.2	1.2	12.5	2.4	-	-	-	-	-	-
T Bu.P-2	81.5	9.5	0.9	8.1	5.1	-	-	-	-	-	-
T BS-2	83.3	9.8	0.0	6.9	4.3	0.40	0.61	0.21	0.76	2.9	2530
T BIS-2	81.7	9.2	1.0	8.1	4.7	-	-	-	-	-	-
T Bu.P-3	81.9	10.1	0.9	7.1	6.1	-	-	-	-	-	-
T BS-3	84.4	10.4	0.0	5.2	3.5	0.36	0.67	0.16	0.80	2.9	3140
T BIS-3	80.9	9.6	0.8	8.7	3.2	-	-	-	-	-	-
T BS-123	83.2	10.5	0.0	6.3	3.6	0.35	0.60	0.23	0.69	4.0	1880
T HS	84.2	10.9	0.0	4.9	4.1	0.33	0.63	0.18	0.74	3.9	1050
T HIS	82.5	9.6	0.0	7.9	2.9	0.40	0.62	0.24	0.75	2.9	12900
T Bu.BS-123	84.7	10.9	0.0	4.4	5.2	0.34	0.66	0.16	0.72	3.8	2310
T Bu.HS	83.7	10.9	0.0	5.4	2.8	0.33	0.63	0.18	0.81	3.6	1780
T Bu.HIS	80.7	9.7	0.0	9.6	5.6	0.39	0.56	0.22	1.04	2.3	15000

1) Iodine corrected values. 2) By difference.

Yubari
Y BS-12

Mw=2500

Y HS(58.6%)
Mw=1820

Y HIS(41.4%)
Mw=22600

Butylation →

Y Bu.BS-12

MW=2670
(Bu free,2140)

Y Bu.HS(95.3%)
Mw=2360

Y Bu.HIS(4.7%)
Mw=10000

Taiheiyo
T BS-123

Mw=1880

T HS(53.4%)
Mw=1050

T HIS(46.6%)
Mw=12900

Butylation →

T Bu.BS-123

Mw=2310
(Butyl free,2120)

T Bu.HS(89.8%)
Mw=1780

T Bu.HIS(10.2%)
Mw=15000

Scheme 3-6

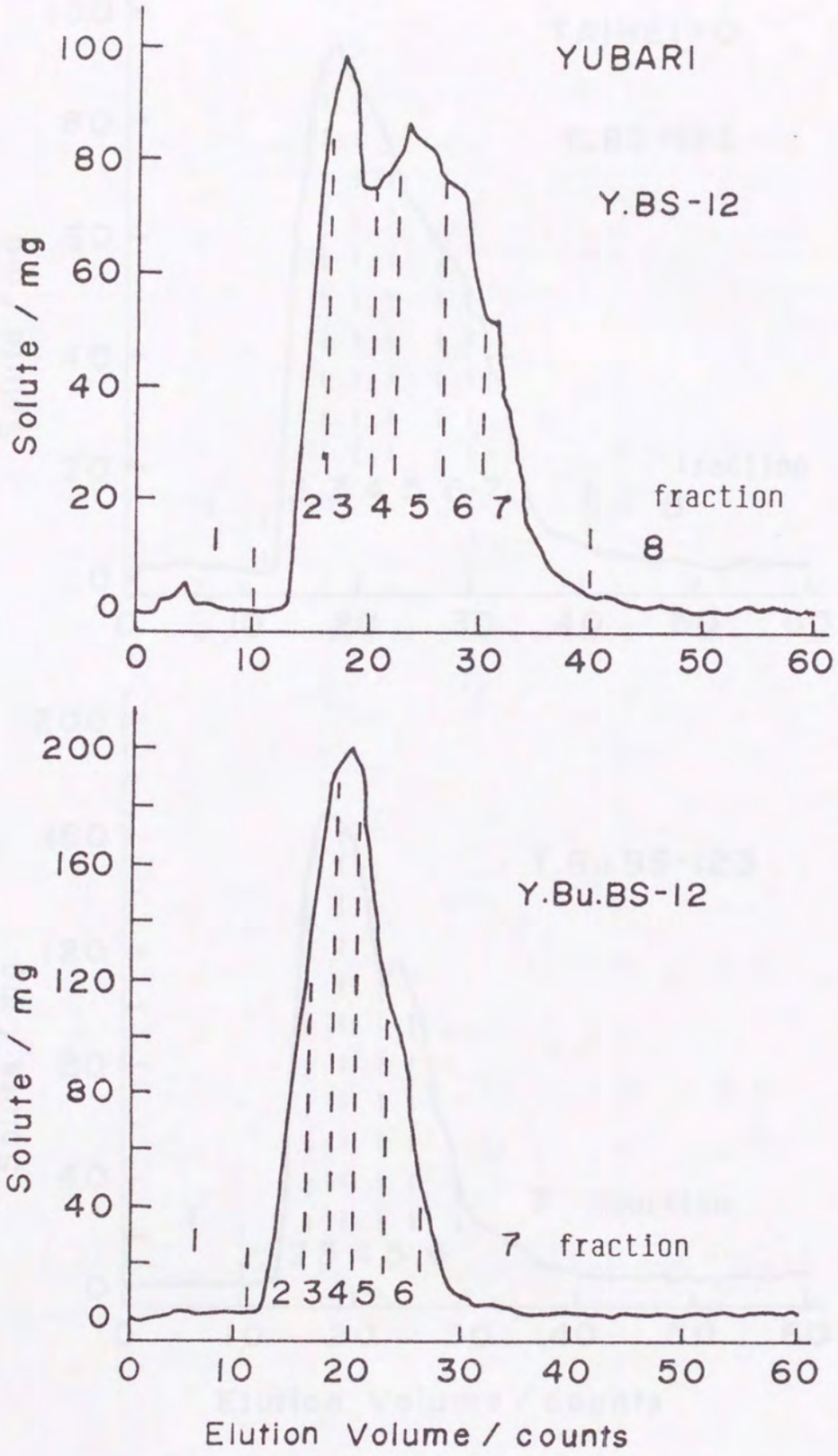


Fig. 3-3 GPC elution curves of Taiheiyo benzene soluble products

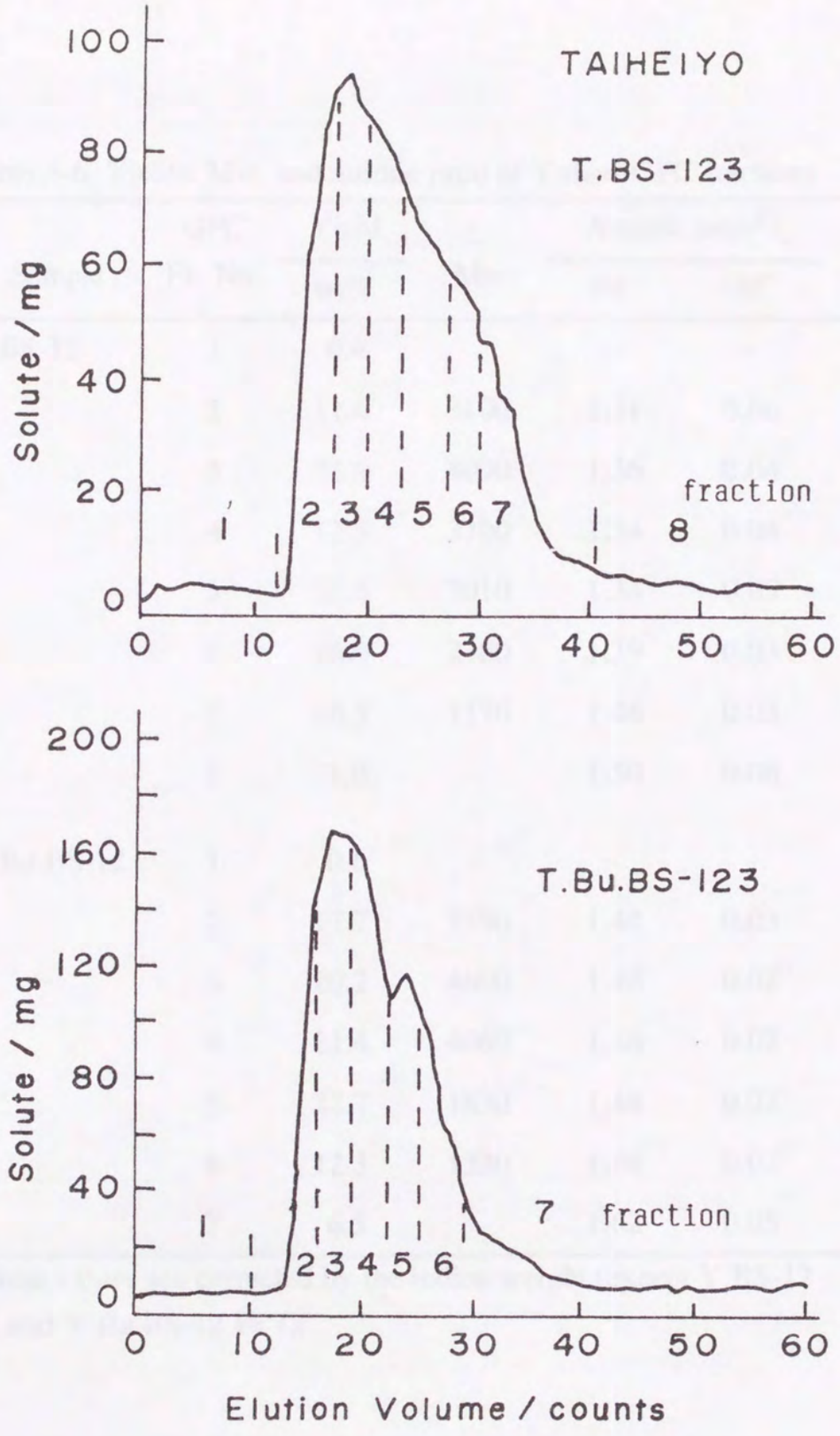


Fig. 3-4 GPC elution curves of Yubari benzene soluble products

Table 3-6 Yields, Mw, and atomic ratio of Yubari GPC fractions

Sample	GPC Fr. No.	Yield wt%	Mw	Atomic ratio[1] H/C	Atomic ratio[1] O/C
Y BS-12	1	0.4	-	-	-
	2	11.6	4100	1.31	0.06
	3	22.6	4090	1.36	0.04
	4	12.3	3300	1.34	0.04
	5	21.6	3010	1.34	0.05
	6	16.4	2380	1.39	0.03
	7	10.5	1170	1.46	0.03
	8	1.0	-	1.50	0.08
Y Bu.BS-12	1	0.6	-	-	-
	2	17.7	5390	1.44	0.03
	3	20.2	4600	1.48	0.02
	4	21.4	4060	1.48	0.02
	5	22.7	1830	1.48	0.02
	6	12.3	1320	1.49	0.02
	7	6.3	-	1.62	0.05

1) These values are corrected by the iodine weight (except Y BS-12 Fr.8 and Y Bu.BS-12 Fr.7).

Table 3-7 Yields, Mw, and atomic ratio of Taiheiyo GPC fractions

Sample	GPC Fr. No.	Yield wt%	Mw	Atomic ratio[1] H/C	Atomic ratio[1] O/C
T BS-123	1	1.2	-	-	-
	2	19.1	4710	1.42	0.06
	3	17.6	4000	1.43	0.06
	4	19.5	2740	1.45	0.05
	5	18.0	2280	1.48	0.05
	6	12.2	1750	1.50	0.06
	7	12.0	910	1.54	0.04
	8	1.6	-	1.55	0.11
T Bu.BS-123	1	0.5	-	-	-
	2	14.9	7480	1.45	0.06
	3	26.1	4620	1.41	0.03
	4	21.1	3180	1.47	0.03
	5	17.3	2560	1.53	0.05
	6	12.7	1350	1.57	0.07
	7	8.4	-	1.74	0.04

1) These values are corrected by the iodine weight (except T BS-123 Fr.8 and Y Bu.BS-123 Fr.7).

第4章　カドミウムとヨウ化ブチルを用いる石炭の可溶化

4.1　緒言

第2章においてZnとBuIを用いて石炭を処理すると，石炭をベンゼンによく溶解できることがわかったが，用いる金属としてZnと同族であるカドミウム(以下Cdと略す)を用いた場合にも石炭の可溶化に効果があるのではないかと考えられたため，本章ではCdとBuIを石炭と反応させ，石炭のベンゼンへの溶解度を調べると共に可溶化機構を調べるため石炭モデル化合物の反応を検討した。

4.2　実験

(1)　石炭のブチル化

反応に用いた石炭の元素分析結果をTable 4-1に示した。ブチル化はZnを用いたときとほぼ同様にして行なった。すなわち100 mlなす型フラスコに石炭1 g，BuI 10mlと所定量のCd(100または40-60メッシュ)を入れ130℃で20分から5時間反応させた。反応が始まるとフラスコ内容物の粘度が次第に高くなり，最後には撹拌が出来なくなったので，その時を反応時間として反応をやめた。反応終了後，減圧下に未反応のBuIを取り除き，6Mの塩酸で洗浄して未反応のCdを取り除いた。40-60メッシュのCdを用いたときは2Mの硝酸で洗浄した。酸洗浄後，洗浄液が中性になるまで繰り返し温水で洗浄した。生成物は真空下で恒量になるまで乾燥し，秤量した。ベンゼン抽出は60℃で抽出液に色がつかなくなるまで行ない，抽出物はベンゼンを除去後，恒量になるまで真空乾燥し，収量を測定した。

(2)　石炭モデル化合物のブチル化

石炭モデル化合物のブチル化も石炭の場合と同様に行なった。すなわちモデル化合物1 g，Cd(100メッシュ)，BuI15 mlを100 mlなす型フラスコに入れ130℃で1-2時間反応させた。反応後フラスコ内に水を加え次いで希塩酸を加えてから生成物をエーテルで抽出した。エーテル溶液は食塩水，重曹水，食塩水の順で洗浄し，芒硝で乾燥した。エーテルを除去後乾燥し，生成物はガスクロマトグラフ(以下GCと略す)及びガスクロマトグラフィーマススペクトロメトリ(以下GC/MSと略す)にて分析し同定した[32, 33]。

反応率は反応後の未反応のモデル化合物の量をGCから求め，以下の式より計算した。

$$\text{Conversion}\ (\%) = \frac{\text{Weight of Compound (Initial)} - \text{Weight of Unreactive Compound}}{\text{Weight of Compound (Initial)}} \times 100$$

(3) 機器分析

GCは日立製163型ガスクロマトグラフを用いてFIDで測定した。カラムはシリコンキャピラリーカラムSE-52(0.25 mm×25 m)を使用し，データーは柳本製インテグレーターSYSTEM-1100で処理し，ピーク面積を定量した。測定条件はINJECTION TEMP., 200℃, COLUMN TEMP.,50-200℃, 昇温は2℃/min.で行なった。

GC/MSは日本電子社製JMN-D300二重収束型ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて行なった。カラムはGCと同じものを用い，イオン化電圧は20 eVで測定した。

4.3 結果と考察

4.3.1 石炭の可溶化

CdとBuIを用いて夕張炭を処理したときのBu-PとBSの収率をTable 4-2に示す。すべての反応でBu-Pの収率は高く，最高で194%とZnの場合よりも高かった。しかしベンゼンへの溶解度はZnの場合よりも低く，最高でも56.5%が溶解しただけであった。収率の増加が非常に大きかったため，この収率の増加が石炭中へのブチル基の導入によるものなのか，それとも副生成物が出来てそれがBu-Pに混入したものなのかを確かめるため，石炭を入れずにCdとBuIを反応させたところ副生成物と思われるものは生成しなかったため，収率増加は石炭中へのブチル基の導入によるためであることがわかった。反応時間は100メッシュのCdを用いたとき20-30分，40-60メッシュのとき5時間-1時間20分と粒度の大きいCdを用いたとき反応時間は長くなったが，Bu-PとBSの収率はほとんど変わらなかった。Znの場合では反応時間は5時間であったが，Cdでは20分で石炭がブチル化されることがわかった。また反応に用いたCdの量3.4-8.6 gはZnの場合の2.0-5.0 gに相当するが，Cdの場合では添加量が少量でも石炭の可溶化に効果が見られた。

Table 4-3に各反応での100炭素当りのブチル基導入数と3.3.1で示した可溶化効率Esを示す。すべてのブチル化でブチル基導入数は高く，最高で20個のブチル基が導入され，Cdを用いるとZnよりも多くのブチル基が石炭中にはいること

がわかった。しかしEsは0.67-1.33と低く，ブチル基が石炭中に多く導入されてもベンゼンにあまり溶解しないことがわかった。SchlosbergらはIllinois No. 6炭を塩化アルミニウムを触媒にイソプロピル化を行ない，石炭中にイソプロピル基が多くなるとピリジンへの可溶化度が高くなることを報告しており[18]，一般にアルキル化による石炭の可溶化では，石炭中にアルキル基が多く導入されると溶剤への可溶化度が高くなることが報告されている[20]。第2章にて明らかにしたようにZnを用いた場合もこの傾向は認められたが，CdとBuIを用いる石炭のブチル化ではそのような傾向は認められなかった。

アルキル化による石炭の可溶化ではアルキル化される石炭の石炭化度が高いほど溶剤への溶解度が高くなる傾向があることが知られており，ZnとBuIを用いた場合でも同様な傾向があることを2章で報告している。そこでCdを用いた場合ではそのような傾向があるのか，石炭化度の異なる6種の石炭をCdとBuIで処理し，そのベンゼン溶解度を調べた。Table 4-4にBu-PとBSの収率，100炭素当りのブチル基導入数，Esを示す。Illinois No.6炭，太平洋炭，Wandoan炭，赤平炭のそれぞれのBu-Pの収率とブチル基導入数はほぼ同じであるが，ベンゼンへの可溶化度は異なり，Illinois No.6炭では40%も溶解したが，Wandoan炭ではほぼ半分の21%であった。また高品位炭である開らん炭ではBu-Pの収率とブチル基導入数も4.5と非常に低いにもかかわらず，ベンゼンへの溶解度は36.8%と高かった。またEsは開らん炭の2.41を除いてはすべての炭種で低く，太平洋炭とWandoan炭では1よりも低く，導入したブチル基の部分さえ溶解してこないことがわかった。以上のことよりCdでの可溶化では用いる石炭の石炭化度とベンゼンへの溶解度との関係がないことがわかった。

4.3.2 石炭モデル化合物の反応

アルキル化による石炭の可溶化ではアルキル基の芳香環への導入のため，芳香環どうしのπ-π相互作用を開裂させ，溶剤へ可溶化させると言われている。たとえばSternbergらはPocahontas炭を還元アルキル化し，メチル化では48%しかベンゼンに溶解しないが，エチル化すると95%が溶解することを報告している[5]。そのため芳香環がより発達している高品位炭はアルキル化でよく溶剤に溶解する。またより多くのアルキル基が導入されると溶剤への可溶化度も高くなる。しかしCdによるブチル化ではブチル基導入数が非常に高いにもかかわらず，そのベンゼンへの可溶化度は低く，ブチル化した石炭の石炭化度とベンゼンへの可溶化度との関係は認められなかった。そこでどのような反応がCdとBuIでの反応で起こっているのかを調べるため，石炭モデル化合物をブチル化しその生成物をGCとGC/MSで分析した。

石炭構造は主に2-3環の芳香環がメチレンやエチレンなどの脂肪族結合やエー

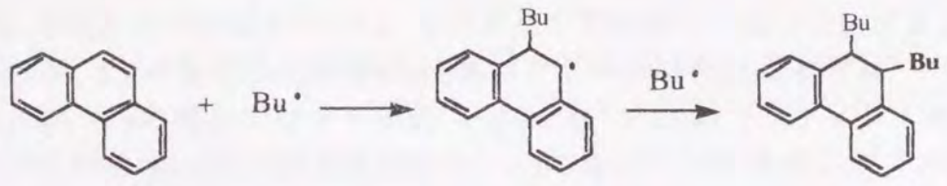
テル結合により架橋されている構造とされているため，モデル化合物として多環芳香族化合物，エーテルとメチレン，エチレン結合を含む化合物を選びCdとBuIと反応させた。

(1) 多環芳香族化合物

多環芳香族化合物として1-メチルナフタレン，フェナントレン，アントラセンを選び，反応させた時の収率をTable 4-5に示す。生成物はScheme 4-1に示したようなブチル基が芳香環に置換した生成物(BSD)，芳香環にブチル基が付加し，更に置換した生成物(BAD)，芳香環に2箇所ブチル基が付加した生成物(BDAD)の3つのタイプのが生成した。

金属とBuIを用いる石炭の可溶化は反応中にルイス酸を生成させることにより，石炭をFriedel-Crafts型でブチル化することを目的としたものであったが，ブチル基は芳香環に置換するだけでなく付加もしており，BADタイプの化合物が生成していた。StobartとZaworotkoは多環芳香族化合物(ナフタレン，フェナントレン，アントラセン)をヘキサンまたはヘプタン中で，塩化アルミニウムを用いると，20-70℃で処理するとこれらの化合物は水素化されると報告している[35]。そのためCdによるブチル化で生成したBADタイプの生成物は，多環芳香族化合物がまず水素化され，その後，ブチル化されたのではないかと考えられたが，フェナントレンの場合，水素化されブチル基が2個導入されたと考えられた成分はFig. 4-1に示すようなMSチャートを持っていた。M^+-57とM^+-179のフラグメントがベースピークとなるのは芳香環にブチル基が付加した生成物のMSスペクトルの特徴であるため[36]，ブチル基はフェナントレンに付加したことがわかった。1-メチルナフタレン，アントラセンでもM^+-57とM^+-179の同様なフラグメントを与えたため，これらの場合もブチル基が付加した生成物が出来たと判断した。

これはScheme 4-2に示すようなラジカル型のアルキル化が起こり，ブチル基が



Scheme 4-2

芳香環に付加したのではないかと考えられる。またBSDタイプの化合物もFriedel-Crafts型のブチル化ではなく，ブチルラジカルの置換反応によって生成しているのではないかと考えられたため，今回反応させた石炭モデル化合物のモノブチル置換物のMSスペクトルのフラグメントを調べた結果をTable 4-6に示す。Scheme 4-3に示すように芳香環に*n*-ブチル基が付いているとベンジル位で開裂しM^+-43のフラグメントピークを与え，*s*-ブチルであればM^+-29のフラグメントを与えることが知られている。Friedel-Crafts型の反応では*n*-ブチルは容易に*s*-ブチルに異性化することが知られており，また*n*-ブチルラジカルは異性化しないことが知られている。反応させた全てのモデル化合物において*s*-ブチル基もモデル化合物に導入されていたため，Friedel-Crafts型の反応も起こっていることがわかった。すなわちCdとBuIの反応ではFriedel-Crafts型のブチル化とラジカル型のブチル化が競争的に起こっていることが示唆される。

多環芳香族化合物をCdで反応させると反応生成物はZnの場合とほぼ同様であったが，1-メチルナフタレンでは，少量(1.5%)のペンチルナフタレンが生成していた。この化合物はZnでは生成していない。一般にアルキル化による石炭の可溶化では，アルキル基が芳香環に直接導入されると溶剤への可溶化度は高いが，脂肪族部分に導入されると可溶化度は非常に低くなることが知られている[25]。そのためCdではブチル基の導入数がZnの場合より高いのにもかかわらず，ベンゼンへの可溶化度が低いのは，Cdの反応ではブチル基が石炭構造の芳香環以外に脂肪族部分にも導入されているのではないかと考えられたため，モデル化合物として9,10-ジヒドロフェナントレンと9,10-ジヒドロアントラセンを選び，CdとBuIと共に反応させた場合の反応率と生成物の収率をTable 4-7に示す。比較のためZnでの反応結果も示す。9,10-ジヒドロフェナントレンをCdと反応させると，脱水素化されたフェナントレンが14.6%，そのBSDが57.7%と多く生成したが，Znの場合ではこれらの生成物はそれぞれ1.7%，6.8%と少なく，Cdの場合では脱水素され易いことがわかった。また9,10-ジヒドロフェナントレンに1個ブチル基が導入されたBSDについて，ブチル基が芳香環のどの部分に導入されているか調べた。Scheme 4-4に示すように1，2，3の3つのタイプの生成物が考えられるが，これらのMSスペクトルのフラグメントはそれぞれ異なり，1のタイプではM^+-57，2のタイプではM^+-43，3のタイプではM^+-29のフラグメントピークが現われる。Cdの場合の生成物はMSスペクトルではほとんどがM^+-57のフラグメントで，Znの場合では全てがM^+-43とM^+-29のフラグメントあった。すなわちブチル基はCdでは脂肪族部分に，Znの場合では芳香環に導入されることがわかった。しかし9,10-ジヒドロアントラセンでは脱水素化されたアントラセンのBSDはCdの反応の方がZnよりも多く生成したが，Cd，Znともに脱水素化されたアントラセンは生成しないか，極少量しか生成しなかった。

(2) エーテル

エーテル架橋を持つ化合物としてジフェニルエーテル，2-メトキシナフタレン，ジベンジルエーテルを選びCdとBuIで反応させた結果をTable 4-8に示す。ジフェニルエーテルではブチル基が置換したBSDのみが生成しただけでエーテル架橋は開裂しなかった。メトキシナフタレンではメトキシナフタレンのBSDとBADが生成したが，それ以外にブトキシナフタレンのBSDとBADも生成した。この生成物はO-メチルのエーテル架橋が開裂した生成物であり，Cdの反応ではこの種のエーテル架橋は開裂すると考えられる。しかしCdの反応ではエーテル架橋の開裂生成物であるブトキシナフタレンのBADとBSDをあわせると16.8%とZnの場合の33.3%よりも低く，CdではZnの反応よりも開裂しがたいと推定された。ジベンジルエーテルの生成物は全てエーテル架橋が開裂しており，ベンチルベンゼンとそのBSDとトルエンのBSDが多く生成していた。MSスペクトルではトルエンのBSDとベンチルベンゼンのBSDは区別が出来ないためこれらをまとめて示した。また生成物のガスクロマトグラムでは非常に多くの生成物が出来ていたため，成分の同定はあまり出来なかった。以上よりCdとBuIの反応ではアリールエーテル架橋は開裂しないが，脂肪族アルキル架橋は開裂することがわかった。

(3) 脂肪族架橋結合を持つ化合物

脂肪族架橋結合を持つ化合物としてジフェニルメタンとビベンジルを選び，CdとBuIで反応させた結果をTable 4-9に示す。ジフェニルメタンでは反応の後処理中に白色の沈殿が生成したため，クロロホルムで再結晶した後，融点測定[36]，MS，^{1}H，^{13}C-NMRスペクトルデーターから1,1,2,2-テトラフェニルエタンと同定した。ジフェニルメタンの生成物はそのBSD，1,1,2,2-テトラフェニルエタンとそのBSDであり，メチレン架橋が開裂した生成物は認められなかった。ビベンジルでも生成物はそのBSDのみで，エチレン架橋が開裂した生成物は認められなかった。すなわちCdとBuIの反応では脂肪族架橋結合は開裂しがたいことがわかった。

上記のようにCdとBuIの反応では，ブチル基は9,10-ジヒドロフェナントレンの芳香環だけでなく脂肪族部分にも導入されていたため，ジフェニルメタンでもそのメチレン炭素にブチル基が導入されているのではないかと考えて，ジフェニルメタンに1個ブチル基が置換している生成物のMSスペクトルを調べた。Scheme 4-5に生成すると考えられる3つのタイプの化合物を示す。MSスペクトルでは1のタイプは$M^{+}-57$，2のタイプは$M^{+}-43$，3のタイプでは$M^{+}-29$のフラグメントピークが現われる。ジフェニルメタンの生成物を同定すると，1のタイプは16.7%，2は6.6%，3は痕跡量しかなかった。すなわちジフェニルメタンでも多

くのブチル基が脂肪族部分に導入されていることがわかった。

モデル化合物の結果から，CdとBuIによる石炭の可溶化の原因はブチル基の導入と脂肪族エーテル架橋の開裂のためと推察される。またBu-Pの収率がZnを用いた反応よりも高いにもかかわらず，BSの収率が低いのは，ブチル基が石炭構造の芳香環以外に脂肪族部分にも導入されること，アリールアルキルエーテル架橋，脂肪族架橋結合が開裂しがたいためであると考えられた。第5章でZnとBuIで石炭モデル化合物を反応させ検討するが，Znではこれらの架橋結合の一部は開裂する。またCdとBuIでジヒドロフェナントレンを反応させると，多くのフェナントレンが生成したことから，石炭を反応させると石炭中のナフテン環が芳香環になることも示唆された。石炭は脂肪族構造が多くなると溶剤への可溶化度が高くなるが，芳香族構造が多くなると可溶化度が低くなるため，このことも可溶化度が低い原因のひとつであると推察される。

4.4 結論

種々の石炭をCdとBuIで130℃，常圧で約3時間反応させると，夕張炭は最高で57%ベンゼンに溶解し，その時の100炭素当りのブチル基導入数は約16個と高く，ブチル基導入数はZnを用いた反応よりも高かった。しかしベンゼンへの可溶化度はZnを用いた場合より低かった。すなわちブチル基が多く石炭中に入ってもベンゼンへの可溶化度は高くなかった。このベンゼン可溶化度が低い原因として，石炭モデル化合物の反応結果から，ブチル基が石炭中の芳香環以外に脂肪族部分に導入されること，アリールエーテルと脂肪族架橋が切れがたいことが原因として考えられた。またジヒドロフェナントレンをCdとBuIで反応させると，脱水素化されたフェナントレンが多く生成したことから，石炭中のナフテン環が芳香族化し，ベンゼンへの可溶化度が低くなると推察された。

石炭モデル化合物をCdとBuIで反応させると，ブチル基が芳香環に置換した生成物と付加した生成物の両方が生成したことと，置換したブチル基は*n*-ブチルと*s*-ブチルであった事から，この反応ではFriedel-Crafts型のブチル化とラジカル型のブチル化が競争的に起こっていると推定された。

Table 4-1 Elemental analyses (wt%, daf), H/C and ash (wt%, db) of coal samples

Coal	C	H	N	O[1)]	H/C	Ash
Illinois No.6	74.5	5.4	1.6	18.5	0.86	11.0
Taiheiyo	75.1	6.3	1.3	17.3	1.00	15.2
Wandoan	75.6	5.9	1.1	17.4	0.93	8.9
Akabira	80.8	5.8	2.1	11.3	0.85	7.3
Yubari	85.0	5.6	1.8	7.6	0.78	6.1
Kairan	87.0	4.9	1.3	6.8	0.67	11.5

1) By difference

Table 4-2 Yields of butylated products (Bu-P) and benzene soluble products (BS) of Yubari coal

Run No.	Grain Size of Cd	Cd/coal ratio		Reaction Time	Yield (wt%, daf)	
	mesh	g/g	$mmolg^{-1}$	h	Bu-P[1)]	BS[2)]
1	40-60	3.4	30	5.0	176	36.7
2	40-60	5.2	46	3.5	183	51.1
3	40-60	6.9	61	3.3	174	56.5
4	40-60	10.3	92	1.4	194	32.4
5	100	3.4	30	0.6	187	38.9
6	100	5.2	46	0.6	177	45.4
7	100	6.9	61	0.5	169	48.8
8	100	8.6	77	0.4	159	46.0
9	100	10.3	92	0.4	170	38.4

1),2) Yields are based on Yubari coal and Bu-P, respectively.

Table 4-3 Number of butyl groups introduced into 100 original carbon atoms and Es of the butylated Yubari coal

Run No.	No. of butyl groups /100 C				Es[4]
	A.R.[1]	C.B.[2]	M.B.[3]	Mean	
1	16.3	18.5	18.8	17.9	0.85
2	13.7	17.7	20.6	17.3	1.13
3	12.5	16.6	18.3	15.8	1.33
4	14.5	19.7	23.3	19.2	0.67
5	18.2	21.4	21.6	20.4	0.83
6	16.8	19.4	19.1	18.4	1.04
7	14.5	17.9	17.1	16.5	1.20
8	14.1	15.4	14.6	14.7	1.24
9	12.5	17.6	17.4	15.8	0.93

1) From change of H/C atomic ratio. 2) From carbon balance.

3) From material balance.

4) Es = (Bu-P yield × BS/100)/(Bu-P yield - 100).

Table 4-4 Effect of coal rank on butylation[1)]

Coal	Yield (wt%, daf)		No. of butyl groups /100 C				Es[7)]
	Bu-P[2)]	BS[3)]	A.R.[4)]	C.B.[5)]	W.I.[6)]	Mean	
Illinois No.6	142	39.8	8.1	12.8	11.9	10.9	1.35
Taiheiyo	139	26.0	7.9	11.0	10.9	9.9	0.93
Wandoan	140	20.7	8.0	10.6	11.1	9.9	0.72
Akabira	138	32.7	8.0	10.1	9.9	9.3	1.19
Yubari	169	48.8	14.5	17.9	17.1	16.5	1.20
Kairan	118	36.8	4.7	4.5	4.4	4.5	2.41

1) Reaction conditions: Coal/Cd(100 mesh)/BuI = 1 g/6.9 g/10 ml at 130 ℃ for 20-30 min.

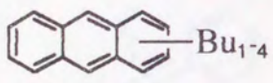
2), 3) Yields are based on original coals and Bu-P, respectively.

4 - 7) Notations are the same as those in Table 4-3.

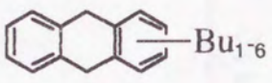
Table 4-5 Results of butylation of polynuclear aromatic compounds

	Reactant		
	1-Methylnaphthalene	Phenanthrene	Anthracene
Conversion/%	85	94	100
Product[1)]	Yield of fraction / area %		
BSD of Reactant	58.4	51.6	9.9
BAD of Reactant	33.9	30.2	79.4

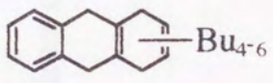
1) BSD: Mono and polybutyl-substituted derivatives;
BAD: Polybutylated dihydroreactant.



BSD



BAD



BDAD

Scheme 4-1

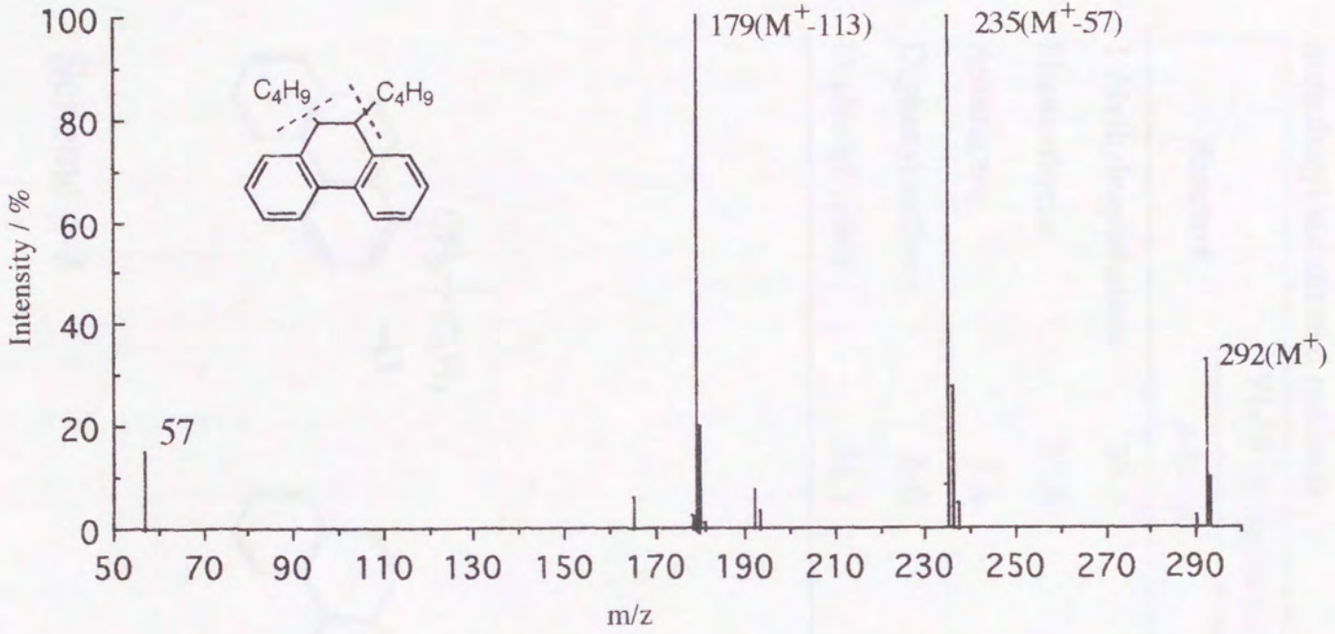
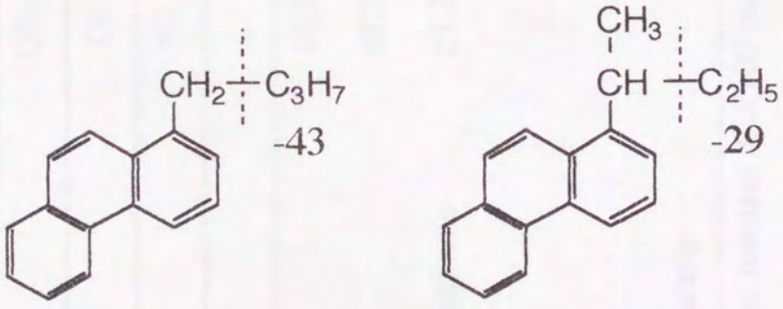


Fig. 4-1 Mass spectrum of the dibutyl-addition product of phenanthrene

Table 4-6 Rearrangement of the butyl group of the monobutyl-substituted products

Reactant	Yield of fraction / area%	
	n-butyl	*s*-butyl
1-Methylnaphthalene	25.4	2.4
Phenanthrene	21.8	0.7
Anthracene	1.6	Nil
Diphenylmethane	6.6	Trace
Diphenyl Ether	51.1	6.0

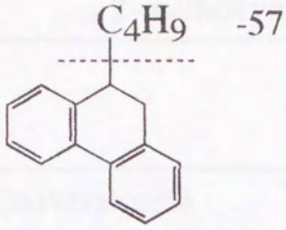


Scheme 4-3

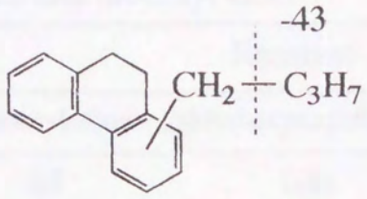
Table 4-7 Conversion and products of 9,10-dihydrophenanthrene and 9,10-dihydroanthracene [1)]

	Reactant			
	Dihydrophenanthrene		Dihydroanthracene	
Metal	Cd	Zn	Cd	Zn
Conversion/%	91	90	99	90
Products	Yield of fraction / wt%			
Phenanthrene	14.6	1.7	-	-
BSD of phenanthrene	57.7	6.8	-	-
BSD of dihydrophenanthrene	21.7	39.3	-	-
Anthracene	-	-	Nil	0.4
BSD of Anthracene	-	-	16.1	6.1
BSD of Dihydroanthracene	-	-	66.8	54.4

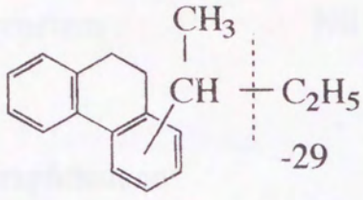
1) Reaction conditions: reactant /Cd(100 mesh) /BuI = 1 g/ 6.9 g/15 ml at 130 ℃ for 1 - 1.5 h.



1



2



3

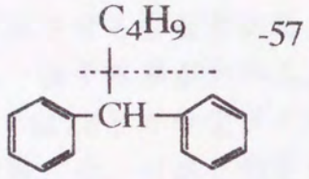
Scheme 4-4

Table 4-8 Conversion and yield of products of diphenyl ether, 2-methoxynaphthalene and dibenzyl ether

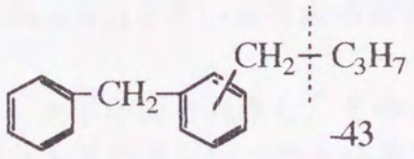
	Reactant		
	Diphenyl ether	2-Methoxynaphthalene	Dibenzyl ether
Conversion/%	43	100	100
Products	Yield of fraction/ area %		
BSD of reactant	94.0	18.9	Nil
BAD of reactant	Nil	51.4	Nil
BSD of 2-butoxynaphthalene	-	0.7	-
BAD of 2-butoxynaphthalene	-	16.1	-
Pentylbenzene	-	-	11.0
BSD of both pentylbenzene and toluene	-	-	27.6
Bibenzyl	-	-	2.3
Benzyltoluene	-	-	0.2
BSD of both bibenzyl and benzyltoluene	-	-	5.9

Table 4-9 Conversion and yields of products of diphenylmetane and bibenzyl

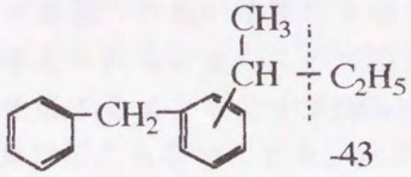
	Reactant	
	Diphenylmethane	Bibenzyl
Conversion/%	78	54
Products	Yield of fraction/ area %	
BSD of reactant	31.8	63.8
BAD of reactant	Nil	Nil
1,1,2,2-Tetraphenylethane	30.9	-
BSD of 1,1,2,2-tetraphenylethane	16.8	-



1



2



3

Scheme 4-5

第5章　亜鉛とヨウ化ブチルを用いる可溶化法により得られた夕張炭と太平洋炭の溶剤可溶化物の分析

5.1　緒言

第2章にてZnとBuIを用いる新しい石炭の可溶化法を開発した。この方法の特徴を以下に挙げる。

1　130℃，常圧，5時間と言う温和な反応条件にもかかわらず夕張炭などの高石炭化度炭を処理すると，90%以上がベンゼンに溶解する。(第2章)

2　太平洋炭のような低石炭化度炭にはあまり溶剤への高い可溶化効果はないが，このような低石炭化度炭でもこの処理を繰り返すとベンゼンに高い溶解性を示す。(第3章)

3　ベンゼン可溶化物を再度ZnとBuIで処理すると，ほとんどがヘキサンに溶解する(第3章)。

石炭の平均構造の解析によく用いられている方法にBrownとLadnerにより提案された構造解析法がある[32]。これは^{1}H NMRと元素分析を用いて構造解析を行なう簡便な解析法であるが，この方法で試料を解析するには^{1}H NMRを用いるため，溶媒に溶ける試料しか構造解析を行うことが出来ない。石炭構造をこの方法で解析するには元の石炭構造をあまり破壊しない温和な条件で処理し，且つ大量に溶媒に溶解させる必要がある。すなわちZnとBuIを用いる石炭の可溶化法は，この条件に一致する事がわかる。

本章ではZnとヨウ化ブチルで夕張炭と太平洋炭を処理し，その大部分をヘキサンに溶解させ，可溶化物をカラムクロマトグラフ次いでゲル浸透クロマトグラフで分別し分別物を分析する。高石炭化度炭である夕張炭と低石炭化度炭である太平洋炭の溶剤可溶化物の化学構造を比較し，調べることは，130℃，常圧という温和な反応条件で石炭が溶媒への高い溶解性を示すようになる可溶化機構についても知見が得られると考えられる。またこの可溶化では一部架橋結合は開裂するが，水素化分解などで生成するような分子量(Mw)が400以下の低分子量成分を生成するほどの激しい開裂は起こらないことを，第3章にて明らかにしているので，可溶化物中の低分子量成分は最初から石炭に含まれていると考えられる。このような成分がどの程度夕張炭と太平洋炭に含まれているかは興味ある課題である。

5.2　実験

(1)　ブチル化

夕張炭と太平洋炭は100メッシュ以下に粉砕し，60℃真空下で恒量になるまで乾燥してから反応に用いた。両炭の元素分析値をブチル化処理物の構造解析結果と共にTable 5-1,2に，反応手順をScheme 5-1,2に示す。石炭のブチル化は以下のように行なった。石炭40 g，Zn160 g，BuI400 mlを1L分離型三口フラスコに入れ，130℃，5時間反応させた。反応後，未反応のBuIを減圧にして蒸発除去し，過剰のZnは希塩酸で繰り返し洗浄して取り除いた。生成物には少量のヨウ素が残留するため，生成物を3%アンモニア水で60℃，6時間洗浄してヨウ素を取り除いた後，塩酸で酸性にし，ハライドイオンが検出されなくなるまで温水で繰り返し洗浄した。処理物(Bu-P)は恒量になるまで60℃，真空下で乾燥し，収量を求めた。Bu-Pは抽出物に色がつかなくなるまで60℃で繰り返しベンゼン抽出しBSを得た。太平洋炭はベンゼンへの溶解度が低いため，BISを上記の条件でさらに4回ブチル化を行ない，出来るだけ多くの石炭をベンゼンに溶解させた。各処理で生成したBSを合わせ，BS-1234として，次の溶剤処理を行なった。

(2) 溶剤処理

BSは上記と同様にしてヘキサンで抽出し，ヘキサン可溶化物(HS-1)を得た。ヘキサン不溶物(HIS-1)は上記と同様にZnとBuIでブチル化を行ない，HIS-1のほとんどをHS-2に変えた後，得られたHS-2を最初のHS-1と合わせて次の操作の試料(HS-12)とした。これらのヘキサン可溶化物は褐色の固体であった。HS-12中の酸性成分の抽出は以下のようにして行なった。HS-12を1 g/20 mlの割合でヘキサンに再溶解させ，この溶液を10%水酸化ナトリウム水溶液で5回抽出した。抽出の過程で水溶液とヘキサン溶液との懸濁物が生成したためこれを取り除き，HSを中性成分(N-HS)，懸濁成分(E-HS)および酸性成分(A-HS)に分けたが，A-HSは痕跡量しかなかった。これらの成分は蒸留水で中性になるまで洗浄後，真空乾燥し収量を求めた。

(3) カラムクロマトグラフによる分別

HSの3つの成分のうちN-HSをSawatzskyらの方法[38]で飽和留分(Sa)，単環芳香族留分(MA)，二環芳香族留分(DA)，三環芳香族留分(TA)，ベンゼン溶出留分(BE)，極性溶媒溶出留分(PM)，メタノール溶出留分(ME)の7つの留分に分別した。すなわち活性化させたシリカゲルとアルミナをそれぞれ個別にガラスカラム(50.4 mm i.d., 1 m)に充填し，シリカゲル，アルミナカラムの順に連結し，シリカゲルカラム上より極少量のヘキサンに溶解させたN-HS約30 gを入れ展開した。展開に用いた溶媒は以下の順に用いた。ヘキサン(4L)，5%ベンゼン/ヘキサン(5L)，15%ベンゼン/ヘキサン(6L)，ベンゼン(3L)，20%エーテル/20%ベンゼン

/60%メタノール(3L), メタノール(2L)。展開条件は流速4.4 ml/min, 分画量244 mlで行なった。

(4) ゲル浸透クロマトグラフによる分別

上記のカラムクロマトグラフ(以下CCと略す)で分取した留分のうち収量の多いSa, MA, BE, PM, MEの5留分をさらにゲル浸透クロマトグラフ(以下GPCと略す)にて分子量値の順に分別した。2種類のゲルBiobead S-X4(排除限界分子量1700)とBiobead S-X8(排除限界分子量1000)を個別に2本のガラスカラム(25.4 mm i.d., 1 m)に充填し, SX-4, SX-8の順に連結し, SX-4の上部より極少量のベンゼンに溶解させた試料1.2から2gを注入しベンゼンで展開した。展開条件は流速1.0 ml/min, 分画量7.0 mlで行なった。

(5) 尿素アダクト

Sa留分中の直鎖脂肪族炭化水素成分を分離するため尿素アダクト法を行なった[39]。試料1 gをベンゼン10 mlに溶解させ, 尿素24 g, メタノール75 mlを添加して55-60℃で2時間撹拌後, 更に25℃で3時間撹拌し, 尿素を結晶化させた。結晶はろ過にて取り除き, 尿素を飽和させたメチルエチルケトンで洗浄後, アダクト成分は結晶を熱水で分解し, クロロホルムで抽出した。減圧下にクロロホルムを取り除き, 乾燥して収量を測定した。非アダクト成分はろ液をクロロホルム溶液で抽出し, 抽出液を蒸留水で洗浄後, アダクト成分と同様にして乾燥し収量を求めた。

(6) 機器分析

^{1}H NMRはテトラメチルシランを内部標準にして重クロロホルムを溶媒に試料濃度約5%, 積算回数200回以上で日本電子社製JNM FX 90Qで測定した。

IRスペクトルは日本分光社製JASCO FT/IR3を用い, サンプルをKBrで希釈し, 拡散反射法で測定した。スペクトルはすべてクベルカムンク変換を行なった。

すべての溶剤可溶化物, CC分別留分, GPC分別留分のMwの測定にはコロナ社製CORONA-114を用い, ベンゼンを溶媒に濃度を変えて3点以上測定し, 無限希釈時における値を採用した。しかしMwには濃度依存性はほとんど認められなかった。

GCおよびGC/MSは4.2と同様にして測定した。

(7) 構造解析について

第5章の石炭モデル化合物の反応結果よりZnとBuIによる石炭の可溶化では還元型と非還元型のブチル化が起こっているので，溶剤可溶化物の構造解析は第3章にて開発した還元アルキル化物用に修正されたBrown-Ladnerの解析式で計算する。

5.3 結果

5.3.1 ブチル化生成物

Scheme 5-1, 2に示す生成物の収率は原炭を100としたときの収率である。夕張炭は1回の処理で処理炭の87%(100—BIS)がベンゼンに溶解するが，太平洋炭では5.8%(100—BIS-1)と低いので，4回ブチル化を繰り返し，64%(100—BIS-4)をベンゼンに溶解させた。両炭のすべてのBISのH/Cは原炭のH/Cに比べて高いことから(Table 5-1, 2)，ブチル基はBS中だけでなくBIS中にも多く含まれていることがわかる。すなわち上記の100-BISの収率は実際に石炭が溶解した収率よりも低いと考えられるが，BIS中にどの程度ブチル基が残っているかを判断するのは不可能なので100－BISの収率でベンゼンへの溶解度を示す。

太平洋炭ではブチル化を繰り返すと重質な成分が次第に溶解してくると予想されたが，MwはBS-1からBS-3までは増加するが，BS-4では低下する。またすべてのBSはBS-1からBS-4へと処理の回数が増えるとσ alが0.54から0.63へと高くなる事とそれに伴うfaの減少を除いては，構造解析の結果はよく似ており，同じような構造を持ち重合度とアルキル基の置換度が違う成分が溶解してくることがわかる。これは第3章の結果とほぼ一致する。

HIS-1を再度ZnとBuIで処理するとHIS-1は夕張炭では94.1%，太平洋炭では87.5%がヘキサンに溶解した。第3章にて処理の際HISのMwが低下したため，このブチル化でもHISの分子量が低下すると予想されたが，夕張炭Bu.HIS-1と太平洋炭HIS-1はベンゼンに難溶であるため，Mwの測定が行なえず，Mwの低下は確認できなかった。この処理により夕張炭は原炭ベースで82%(100—BIS—HIS-2)，太平洋炭で55%(100—BIS-4—HIS-2)がヘキサンに溶解した。両炭のBIS，HIS中にはブチル基が残っていると考えられるため，上記のベンゼンへの溶解度の場合と同様に実際のヘキサンへの溶解度はこの値よりも高いと考えられる。ヘキサン可溶化物HS-1とHS-2を合わせて，HS-12として次の分析に用いた。

HS中の酸性成分を取り出すためにアルカリ抽出を行なったが，両炭共に酸性成分(A-HS)は痕跡量しか取り出せなかった。このアルカリ抽出において両炭共に

HSのヘキサン溶液と水との懸濁物(E-HS)が生成するためこれを取り分け，得られた中性成分(N-HS)について更にCCにより分別した。E-HSは太平洋炭の方が収率が高く夕張炭のほぼ2倍である。両炭共にE-HSはN-HSよりもO/Cが高い事がわかるが，E-HSはN-HSよりも脂肪族側鎖が短い事と芳香環数が小さいことを除いては，E-HSとN-HSの構造の差は見られない。またE-HSはN-HSよりMwは高く，E-HSは重質な成分であることがわかる。

5.3.2 CCによる分別物

CCにてN-HSはSa, MA, DA, TA, BE, PM, MEの7成分に分別した。Scheme 5-1, 2にCCの分別留分の収率を示す。CCでの試料の回収率は夕張炭では80%，太平洋炭では76%と低い。ヘキサン可溶化物のIRスペクトルには3300 cm^{-1}付近の水酸基による吸収がないため，この反応ではフェノールなどの酸性度の高い水素はブチル基で置換され，PMとME留分は少なくなると考えられるが，両炭共にPM留分が一番多く次にMEが多く，極性成分が集まるME留分は低石炭化度炭である太平洋炭より夕張炭の方が多い事がわかった。

CCで分別した7留分のH/C，O/C，Mwと構造解析結果をTable 5-3に示す。Saは芳香族水素が含まれていなかったため，構造解析は行なわない。溶出留分は芳香環数別に分れるのではないかと推測したが，構造解析した結果，溶出された各留分は芳香環数で分別されていない事がわかる。夕張炭のMAは2環，DAとTAは2-3環，太平洋炭のMAは2環，DAは2-3環，TAは3-4環である。元のHS中に含まれる含酸素置換基はBE，PM，MEの留分に主として含まれ，他の留分にはあまり含まれていない。CC留分の全体的な特徴は以下のようである。夕張炭と太平洋炭のピリジン抽出物のfaはそれぞれ0.7-0.8と0.7，σ alは0.2，0.15と報告されている[40, 41]。しかし両炭のCC留分はすべてfaが0.41以下と低く，かつσ alが0.61以上と高い。また芳香環数は夕張炭と太平洋炭のピリジン抽出物ではそれぞれ4環と1-2環と報告されている[40, 41]。しかし夕張炭のBEではほぼ1環でありPMやMEでも2から3環と，芳香環数は少ない。太平洋炭ではBEで1環，PMやMEで2環とピリジン抽出物とほぼ一致する。またいずれの留分も還元アルキル化の生成物と比べてMwが大きい事がわかる[42, 43, 44]。

5.3.3 GPCによる分別物

CC留分のうち収量の高い5つの留分Sa，MA，BE，PM，MEをさらにGPCで分別し，分別物を分析した。すべての分別で回収率はほぼ100%と高く，分子量順に分別されていた。

(1) Sa留分

Sa留分はGPCにて5留分に分別した。各留分のMw，収率と元素分析結果及び原子数比をTable 5-4に示す。Mwの最低値は夕張，太平洋の両炭共にほぼ同じで270であったが，最高値は高石炭化度炭の夕張炭の方が高く840と，太平洋炭よりも100ほど高い。

両炭のGPC分別留分のH/C値はいずれも2より小さくこれらの留分中には脂環化合物が含まれていると推定される。加藤らは温和な水素化分解の結果から，直鎖脂肪族炭化水素が，原炭ベースで太平洋炭の液化物中には9-12wt%，新夕張炭では2wt%含まれていると報告している[44]。夕張炭より太平洋炭の方がH/C値が高かったため，今回のSa留分中にどの程度直鎖脂肪族炭素化合物が含まれているかを尿素アダクト法を用い調べた。

H/C値は太平洋炭の方が低かったため，尿素アダクト成分は太平洋炭に多く含まれると推定していたが，原炭ベースで夕張炭は1.1%，太平洋炭では0.1%と低く，夕張炭の方にアダクト成分が多く含まれていた。Table 5-5に直鎖脂肪族炭化水素の収率を示す。これらの化合物は$C_{12}-C_{28}$の範囲の分布であり，その収量は夕張炭ではC_{22}，C_{18}，C_{20}の順で太平洋炭ではC_{24}，C_{25}，C_{23}の順で多かった。

(2) MA留分

MA留分はGPCにて夕張炭は8留分に太平洋炭では7留分に分別した。各留分のMw，収率と原子数比及び構造解析結果をTable 5-6に示す。Mwは夕張炭では1560-302と分子量値の幅が大きいが，太平洋炭では812-302といくぶん狭い。この留分には低分子量成分が含まれており，Mwが800以下の留分の収量は夕張炭で1.9%，太平洋炭で1.7%である。夕張炭のFr. 1，2ではMwが1560，1080と太平洋炭のFr. 1，2よりも高く，夕張炭の留分には高分子量成分が含まれている。これは留分の形状にも現われており，夕張炭Fr. 1，2のみ黄色の固体，Fr. 3，4は黄色のタール，Fr. 5-8は無色のオイルである。太平洋炭ではFr. 1-3は黄色のタール，Fr. 4-7は無色のオイルである。

両炭のMAのGPC溶出曲線は2つの山を持っており，この留分中にはほぼ2種のの化学構造を持つ成分からなっている。夕張炭は最初の山の留分は芳香環数が3-4環に脂肪族側鎖の長さが3の成分であり，後の方は芳香環が1環に脂肪族側鎖が3の成分である。太平洋炭は芳香環が3-4環に脂肪族側鎖が5-6の成分と，後の方は芳香環が1環で脂肪族側鎖が3の成分からなっている。このMA留分には単環の芳香族成分が主たる成分と考えられるが実際には単環以外に2-4環の成分が含まれている。夕張炭のすべての留分と太平洋炭の最初の山の部分ではLは約3で

あるが，太平洋炭では最初の山の留分でLは5-6であり，太平洋炭のMA留分には長い脂肪族側鎖を持つ成分が含まれていると考えられる。

(3) BE留分

BE留分はGPCにて6留分に分別した。各留分のMw，収率と原子数比及び構造解析結果をTable 5-7に示す。Mwの値と幅は非常に大きく夕張炭では11000-1160，大平洋炭では7840-866であり，両炭のGPC溶出曲線はいずれも2つの山が重なった形のブロードな1つの山となっている。両炭共この留分には低分子量成分は認められない。GPCで分別された留分は本来ヘキサンに溶解する成分であるが，夕張炭のFr. 1と2はベンゼンに再溶解させると完全に溶解しないため，Mwは測定できないが，この２つの留分のMwはFr. 3の11000より大きいことが予想され，夕張炭のMwの幅はもっと大きいと考えられる。留分は太平洋炭のFr. 6のみ茶褐色のタールで後は茶褐色の固体である。

太平洋炭ではFr. 1から6まで留分の構造は芳香環が1環で脂肪族側鎖の長さが3であり，ほぼ同じ構造で重合度だけが違っている。夕張炭ではFr. 1-3では芳香環が1環程度であるが，後半のFr. 4-6ではほぼ2環と幾分大きいが，脂肪族側鎖の長さは2-3と留分によって変化は見られない。また両炭共にMwが大きく，高分子量の成分である。夕張炭と太平洋炭の各構造パラメーターはよく似ているが，原子数比H/C，O/Cやσoは低石炭化度炭である太平洋炭の方が夕張炭より高い。

(4) PM留分

PM留分はGPCにて5留分に分別した。各留分のMw，収率と原子数比及び構造解析結果をTable 5-8に示す。両炭のGPC溶出曲線は1つの山となっている。Mwの幅は夕張炭では5090-1250と，低分子量成分は認められない。しかし太平洋炭では6300-522とMw522の低分子量成分が10.3%(原炭ベース)と多く含まれている。今回，両炭のFr. 1のMwは太平洋炭が6300，夕張炭が5090と低石炭化度炭である太平洋炭の方が高い。両炭のすべての留分は茶褐色の固体である。このPM留分はCC分別で一番収量が大きいため，ZnとBuIによる溶剤可溶化物の特徴を一番表す留分と考えられる。

夕張炭PMのGPC留分は芳香環が2から3環と従来ピリジン可溶化物で報告されている4環よりも低いが，太平洋炭では1-2環と従来ピリジン可溶化物などの構造解析結果で報告されている値とほぼ同じである[40, 41]。夕張炭の場合ではσalが高く，faが低い事よりブチル基に富むことがわかるが，脂肪族側鎖の長さは3である。また太平洋炭は芳香環数が従来の結果とほぼ一致するが，Fr. 1-3は脂肪族側鎖の長さが3.1-3.4と低い。また太平洋炭ではσoが大きく低石炭化度炭の性

質が現われている。

(5) ME留分

ME留分はGPCにて6留分に分別した。各留分のMw，収率と原子数比及び構造解析結果をTable 5-9に示す。両炭のGPC溶出曲線は低分子領域に肩を持つ1つの山となっており，夕張炭のME留分はMwが6860とCC留分の中で一番高く，この留分の分子量の幅が大きいのではと推測されたが，Fr. 1-5までの留分のMwは約9000以上と高く，一番Mwの低いFr. 6でも3600もある。太平洋炭ではME留分のMwは4090とBEに次いで高いが，GPC分別留分ではFr. 1-5までの留分は4700以上と分別された留分はBEよりもはるかに高い。すなわち両炭のME留分は非常に高い分子量成分からなり，低分子量成分は含まれていない。両炭のすべての留分は褐色の固体である。ME留分はPMについで収量が多い成分であり，この可溶化物の特性を調べるには重要な留分であると言える。

溶出曲線の山にあたる留分と肩の留分では構造パラメーターに違いがあるのではないかと考えられるが，各留分は互いによく似ており，夕張炭では芳香環数が2から3環で脂肪族側鎖の長さは2.5であり，太平洋炭ではFr. 1-6の芳香環数は1-2環で脂肪族側鎖の長さは3である。やはりこの留分でも太平洋炭の方がσ_oが高い。両炭のGPC留分の構造はPMの構造とよく似ている。MEはCC留分中一番極性の高い成分であるのでσ_oなどが他の留分よりかなり高くなることが予想されるが，PMとの違いはMEの方がはるかにMwが高いだけで構造はあまり変わらない。

5.3.4 GC及びGC/MSによるSa留分の分析

5.3.4.1 GCによる分析

5.3.3.1にてSa留分はH/C値が低く，ナフテン環が多い事から，この留分中にはバイオマーカーが含まれていると考えられたため，SaのGPC分別留分をまずGCにて分析した。しかしFr. 1のMwは夕張炭で840，太平洋炭で730と高く，GCカラム中から出てこない重質な成分が含まれていると考えられたため，両炭のFr. 1は測定しなかった。夕張炭GPC分別留分のGCはFig. 5-1に，太平洋炭はFig. 5-2に示す。両炭のガスクロマトグラムではKovatsのIndex[46]で1400-1600の第1群，1600-1880の第2群，1880-2120の第3群，2120-2350の第4群，2350-2620の第5群，2630以上の第6群のピークが存在し，Fr. 2では第1と2のピーク群は存在しなかった。Fr. 2のMwは夕張炭で485，太平洋炭で438であったが，これらの値はそれぞれパラフィンでは$C_{34}H_{70}$, Mw478 (Index,3400)と

$C_{31}H_{64}$, Mw436 (Index,3100)に相当し，ガスクロマトグラムにはそのようなKovats Indexのピークがないことから，GCで流出しなかった成分があることが示唆される。またGPC留分のMwが小さくなると共に，保持時間の短いピーク群が増加している。

上記のようにFr. 2ではGCから流出しない成分があることが示唆されたため，夕張炭のFr. 3－5までをGC/MSにて分析した。太平洋炭ではこれらGPC留分の収量が低かったため分析は行なわなかった。

5.3.4.2　GC/MSによる分析

各成分の同定に関しては標準スペクトルとの比較による以外ないが，天然物質特に脂環式飽和炭化水素については特に情報が少ないため，以下のような仮定をして同定を行なった。文献の化合物のMSと一致したものについては，Referenceに文献番号を示す[47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59]。

1　化合物は全て炭素と水素のみからなる。

2　芳香族，オレフィン化合物は存在せず，結合は全て単結合よりなる。

3　不飽和度の増加は全て環数の増加によるものとする。

これは全ての留分で元素分析ではC，H以外の元素がないこと，^{1}H NMRでオレフィン，芳香族の水素が認められないことから，以上の仮定は妥当と考えられる。Scheme 5-3にGC/MSにて同定された化合物の構造式を示す。

(1)　Fr. 3

Figure 5-3にFr. 3のガスクロマトグラムを同定したピークに番号を付けて示し，Table 5-10にはそのM^+，KovatsのIndexと推定構造を示す。推定構造のRは環数を，その後の数字の付いたCは側鎖の炭素数を表している。この留分ではKovatsのIndexが1400－1600の第3群が一番多く，ついで3，4，5群の順であった。第1群は非常に少なかった。第1群はM^+からMwが224の単環成分，第2群はMw280の単環成分と278の3環成分，第3群は2と3環成分，第4群は3と4環成分，第5群は4と5環成分が混在していた。同定された化合物として，Mwが224，280，336のアルキルシクロヘキサン，ピークNo.128と129はM^+=414で標準スペクトルとの比較により8, 14-Secohopaneと同定した。ピークによってはそのラグメントから分枝炭化水素と考えられたが，M^+がないため，同定出来なかった。

(2)　Fr. 4

Figure 5-4にFr. 4のガスクロマトグラムを同定したピークに番号を付けて示し，

Table 5-11にはそのM$^+$，KovatsのIndexと推定構造を示す。ガスクロマトグラムの形はFr. 3の場合とよく似ているが，最大のピーク群は第2群であり，第1群も大きくあらわれてきた。各ピーク群を構成している成分はFr. 3とほぼ同様であった。同定された化合物は数種あり，ピーク74はM$^+$=276でそのMSのフラグメンテーションが文献値と一致したことにより，イソピマランと同定した。次にピーク127と128はM$^+$=400で，m/z=218にステランに特有のベースピークを示し[47]，MSのフラグメンテーションとKovatsのIndexが20Rが2988，20Sが2996と文献値[52]とほぼ一致したため，127を5αH-14βH- 17βH-24α-エチルコレスタンの20R体，128を20S体と同定した。ピーク130はM$^+$=398でm/z=191のベースピークを持つ。これはノルホパン類に特徴的なフラグメンテーションであり，17βH-21αH- ノルホパンとMSのフラグメンテーションが一致したため[59]，そのように同定した。ピーク133もガンマセランとフラグメントが一致したため，そのように同定した。ピーク134，135，136はいずれもM$^+$=426であったが，そのMSのフラグメンテーションから134は17βH-21αH-ホモホパン[58]，135と136は17αH-21βH-ホモホパンであり，22の位置でRとS体があるが，どちらがRとSであるかは同定出来なかった 。

(3) Fr. 5

Figure 5-5にFr. 5のガスクロマトグラムを同定したピークに番号を付けて示し，Table 5-12にはそのM$^+$，KovatsのIndexと推定構造を示す。ガスクロマトグラムの形はFr. 3，4の場合とやはりよく似ており，最大のピーク群は第2群であり，第1群も大きくあらわれてきた。第4群以降は非常に少なかった。各ピーク群を構成している成分はFr. 3とほぼ同様であった。各ピークの同定を以下に記す。ピーク18はM$^+$=222で，そのMSのフラグメンテーションからC_{16} ホモドリマンと同定された[48, 54]。ピーク70はM$^+$=274で，フィロコラダンと同定された[56]。ピーク71はM$^+$=276で，そのMSのフラグメンテーションが文献と一致したことからアビータンと同定した。69，70，71の化合物は多くの化石燃料からの分離例が報告されており，植物根源物質とされている。ピーク118は5員環トリテルペンと同定された。M$^+$は370で，m/z=191のベースピークを持っている。

5.4 考察

5.4.1 可溶化物の構造特性

(1) Sa留分

Sa留分中の直鎖脂肪族炭素を尿素アダクトにより分別すると，夕張炭中には1.4%，太平洋炭では0.4%といずれもそのような留分は少なかった。加藤らは温和な水素化分解の結果から，直鎖脂肪族炭化水素が，原炭ベースで太平洋炭の液化物中には9-12wt%，新夕張炭では2wt%含まれていると報告している[45]。また伊牟田らは夕張炭をベンゼン次いで石油エーテルで抽出し，尿素アダクト成分は石油エーテル抽出物の0.07%であると報告していること[39]からZnとBuIによる石炭の可溶化法では水素化分解法などと比べて架橋結合などをあまり破壊しないと考えられる。また水素化分解では低石炭化度炭である太平洋炭の方がアダクト成分が多かったが，このアルキル化法では夕張炭の方がこの留分の収量が高いことから，水素化分解では芳香環に置換しているアルキル基が開裂し，直鎖脂肪族留分に混入してくることがわかった。

一般に石炭から得られる直鎖脂肪族炭化水素は，低石炭化度炭では炭素数が奇数個の物が多く，石炭化度が高くなると奇数，偶数の偏在性がなくなり，最大収率の炭化水素の炭素数も小さくなることが知られている。本報告でも太平洋炭のC_{24}から夕張炭のC_{20}と小さいほうにずれ，奇数，偶数の偏在性は認められなかった。また大内は夕張炭のベンゼン抽出物中の直鎖脂肪族炭化水素の最大の収率はC_{20}と報告しており，今回の結果はこの値とほぼ一致した[60]。

両炭のSa留分のH/C値はいずれも2より低く，脂環式構造の成分が多いと考えられ，GC/MS分析の結果から，これらを確かめた。GC/MS分析において今回見い出したバイオマーカーは今まで夕張炭では報告されていない物である。これはこの可溶化法が温和で且つ多量のヘキサン可溶化物が得られるため，これらの成分が分解されずにそのままヘキサン可溶化物に移行したためではないかと考えられる。

(2) PM，ME留分

夕張炭と太平洋炭のCCで分別された留分で収量が多いPMとME留分の特徴が可溶化物の特徴と考えられるため，これらの留分に注目してみる。

これらPMとMEのGPC留分はいずれもfaは0.37-0.41，0.39-0.44と低く，σ alは0.61-0.62，0.62-0.65と高いことから，ブチル基に富むことがわかる。夕張炭のピリジン抽出物のfaはそれぞれ0.7-0.8と，σ alは0.2と報告されている[40,41]。夕張炭のピリジン可溶化物の構造解析結果では，芳香環数がほぼ4環と報告されているが，PMとMEのGPC留分ではそれぞれ2-3環で4環成分は認められない。これはこの可溶化法では還元型のブチル化も起こっているため，夕張炭PM，MEでは芳香環が一部還元され芳香環数が低くなると考えられる。上記のようにCC留分は高度にブチル化されているのにもかかわらず，脂肪族側鎖長はBE留分では2.1 - 2.7，PM，ME留分ではそれぞれ2.7 - 3.0，2.5とブチル基より短かいこと

からも芳香環が還元されたと考えられる(Scheme 5-4)。

太平洋炭でもPM，MEのGPC留分のfaはそれぞれ0.28-0.35，0.32-0.35と低く，σalが，0.60-0.63と高いことから，これらの留分もブチル基に富むことがわかる。PMとMEのGPC留分の芳香環数は1-2環とピリジン可溶化物の構造解析結果とほぼ一致する[40, 41]。しかしCC留分は高度にブチル化されているのにもかかわらず，PMとMEのGPC留分では脂肪族側鎖の長さが3-4とブチル基よりも短い事から，太平洋炭の留分でも芳香環が還元され若干芳香環数が低くなっていると考えられる。すなわち芳香環数の2環成分が減少し，1環成分が増えているのではないかと推定される。

上記の結果から両炭の可溶化物は還元的にブチル化されている事がわかる。可溶化物は低石炭化度炭と高石炭化度炭の特徴を若干残しており，PMとMEのGPC留分のσoは太平洋炭の方が夕張炭より高くこれらの留分中にはエーテルなどの含酸素置換基が多い事がわかる。

5.4.2　分子量分布

ZnとBuIによる可溶化では第5章にて示すが，一部架橋結合の開裂が起こっているが，可溶化物のMwはHSで2000以上と高く，溶剤可溶化物をそのままGPCで分別すると分別留分のほとんどがMwは800以上と非常に高い。このためこの方法では低分子量成分を生成するほど石炭中の架橋結合は開裂しないと考えられ，この方法で得られる可溶化物中に含まれる低分子量成分はもとの石炭に含まれていたものと推定している。

石炭モデルのひとつに2相モデルが報告されている[2, 3]。このモデルは巨大な石炭構造中に低分子物質が取り込まれているとするものであり，Marzecらは低分子量成分のMwを800以下としている[2]。上記のようにこの方法により得られる可溶化物中に含まれる低分子量成分はもとの石炭中に存在するものと考えられるため，今回のGPCで分別された留分中にMw800以下の成分がどの程度含まれているか調べた。Fig. 5-6に今回のCC留分とGPC留分の収率とそのMwとの関係を示す。Mwが800以下の留分は夕張炭では7.7%，太平洋炭では17.8%である。この可溶化法では一部架橋結合が開裂するため，2相モデルの巨大分子のMwはわからないが，低石炭化度炭である太平洋炭には低分子量成分が約20%と多く含まれていた。またMwが8000以上の高分子量成分は太平洋炭では認められないが，夕張炭では20%含まれている。これは夕張炭は原炭ベースで82%がヘキサンに溶解するため，高分子量成分も溶解し，分別留分に含まれるが，太平洋炭では溶解度は55%と低く，高分子量成分が溶解しなかったため分別留分中に認められないと考えられた。

VPOより求めたMwは還元アルキル化による溶剤可溶化物の場合，試料が測定

溶媒中で会合することがあり，ベンゼンではMwは高くピリジンでは低いことが報告されている[13, 62]。しかし試料がヘキサン可溶化物では溶媒によるMwの違いはほとんどないことが報告されており[13]，今回のブチル化から得られる可溶化物はすべてヘキサン可溶化物であるのでMwの値は正確だと考えられる。

5.4.3 石炭の可溶化機構

ZnとBuIによる石炭の可溶化では，ブチル化された石炭の収率が増加すると共にベンゼンへの溶解度が増加するため，石炭のベンゼンへの溶解度の増加はブチル基の導入が原因であることを第2章で，石炭モデル化合物の反応結果から非還元型と還元型のブチル化が同時に起こっていること，一部のエーテルと脂肪族架橋の開裂も可溶化の原因であることを第6章で報告する。しかし可溶化機構の詳細はまだはっきりしていないため，今回の石炭可溶化物の分析結果より可溶化機構を考えてみることにする。

石炭の可溶化でたとえば水素化分解では構造中の架橋結合の開裂による低分子化が可溶化の原因であり，芳香環の水素化が主な原因ではないと言える。また石炭構造を余り破壊せずに，多量の溶剤可溶化物を得ることの出来る温和な可溶化法のひとつであるSternbergの還元アルキル化でも芳香環の還元が可溶化の原因であるが，そのベンゼン可溶化物をGPCで分別すると分子量が300程度の留分が30%(原炭ベース)程度あることから[9]，この可溶化法に於ても，可溶化の原因は架橋結合の開裂が主たる原因である[8]。

しかしZnとBuIを用いるこの可溶化では可溶化物のMwは他の可溶化法によるものよりもはるかに高く，オイルに相当する留分であるヘキサン可溶化物でも夕張炭でMwが3000程度ある。CCにて化合物タイプ別に分別した後，さらにGPCにて分別された留分の分子量分布を調べると，Mwが約800以下の留分の収量(原炭ベース)は夕張炭で7.7%，太平洋炭で17.8%と少ないことから，上記のように水素化分解や還元アルキル化のように低分子量成分を生成するほど架橋結合は開裂していないと言える。また可溶化物は高度にブチル化されており，ブチル基は還元型と非還元型の両方で芳香環に導入されていることが特徴としてあげられる。

以上の結果から考えるとZnとBuIによる可溶化では架橋結合の開裂はあまり起こっておらず，石炭中の芳香環の還元的ブチル化による芳香族構造の破壊と芳香環の脂肪族化が石炭がよく溶解するようになる原因であると考えられる。

5.5 結論

ZnとBuIを用いる可溶化法で夕張炭と太平洋炭を処理し，ベンゼンに大部分を溶解させた。次にHISを再度この可溶化法で処理しその大部分をヘキサンに溶解

させ，原炭ベースで夕張炭の82%，太平洋炭の55%をヘキサンに溶解させた。HS中の中性成分をさらにCCにてSa, MA, DA, TA, BE, PM, MEの7成分に分別し，分別した留分のうち量の多いSa, MA, BE, PM, MEの4留分を更にGPCにて分別し，分子量分布を調べた。各留分は構造解析を行ない，可溶化物の構造特性を調べると共にZnとBuIによる石炭の溶剤への高可溶化の原因について検討した。

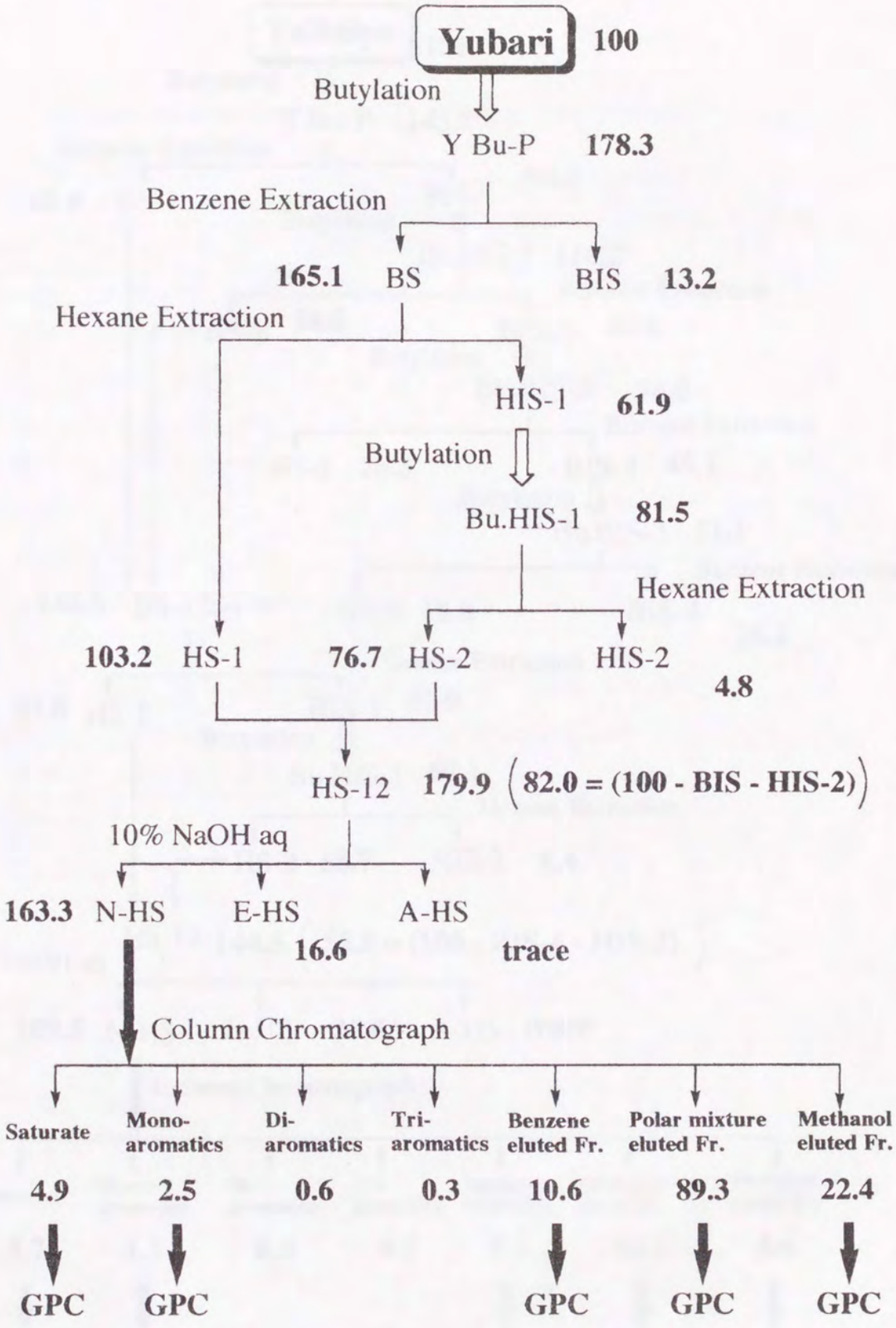
HS中の中性成分をCCにて分別すると両炭ともにPM留分が一番多く，次にME, BE,Sa,MAの順で少なくなり，このほかの留分は非常に少なかった。CC及びGPC分別留分のfaは夕張炭で0.29-0.41，大平洋炭で0.24-0.36と低く，σ alは夕張炭で0.62-0.81，大平洋炭で0.84-0.59と高い。またH/C値はすべての留分で原炭よりも大きいことから，いずれの留分もブチル基に富むことがわかる。またSaではH/C値が2より小さいことから脂環化合物が多い事が推定された。

GPCにて分別された留分は芳香環数が夕張炭で1-3環，大平洋炭で1-2環と夕張炭では今までに報告されているものより小さい。この可溶化法では還元型のブチル化が起こるため芳香環数が小さくなるものと考えられる。これは，これらの留分が高度にブチル化されているにもかかわらず，脂肪族側鎖の平均の長さが2－3と短かいことからも推察される。太平洋炭ではいままでの報告と同じく芳香環数が1-2であるが，やはり還元ブチル化のため，2環成分が少なく1環成分が多くなっている。Sa留分は夕張炭のみGC/MSで分析したが，今までに報告されていないバイオマーカーが見い出され，これはこの可溶化法が温和なため分解されずにヘキサンに溶解したためであると推察された。

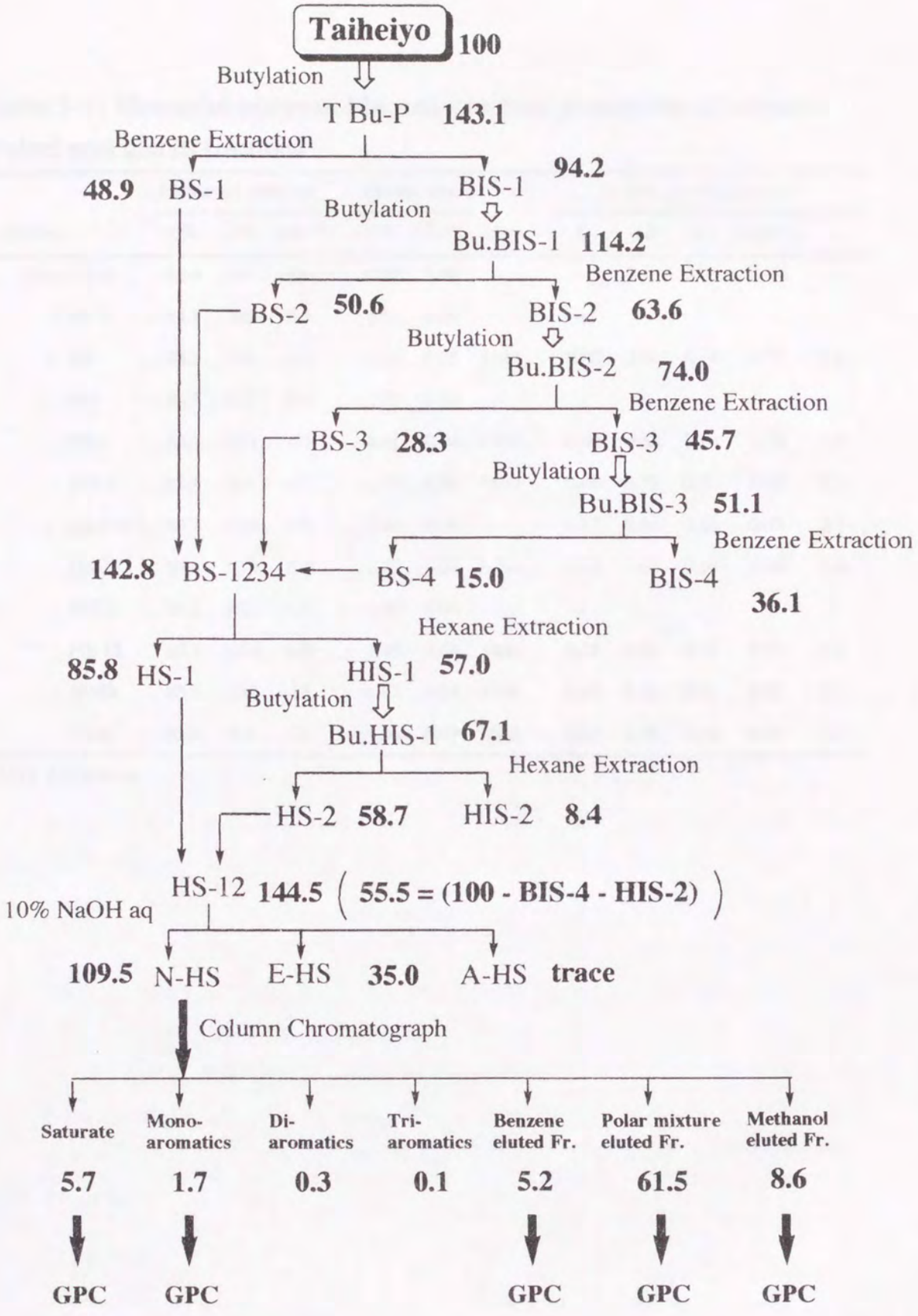
GPCにて分別された留分でMwが800以下の留分の収量が夕張炭で7.7%，太平洋炭で17.8%と極めて少ないことから，水素化分解や還元アルキル化のような架橋結合の開裂による低分子量成分を生成するような反応は起こっていない事が確認される。

以上の結果からZn/BuI処理により石炭が溶剤に高度に溶解するのは，石炭構造中の架橋結合の開裂があまり起こっていないことから，芳香族構造が還元ブチル化のため破壊されπ-π相互作用が弱められることと芳香環の還元による脂肪族化が主な原因であると推察される。

この可溶化法では石炭成分中の芳香環の還元が起こっており，そのままでは芳香環数などの骨格構造に関する情報は得れないため，これらの情報を得るには溶剤可溶化物の脱水素化などの前処理をする必要があると考えられる。しかしこの可溶化法では低分子量成分を生成するほど石炭構造を破壊しないため，石炭成分の分子量分布などを調べるには適した方法である事がわかった。


Yubari 100
Butylation
Y Bu-P 178.3
Benzene Extraction
165.1 BS
BIS 13.2
Hexane Extraction
HIS-1 61.9
Butylation
Bu.HIS-1 81.5
Hexane Extraction
103.2 HS-1
76.7 HS-2
HIS-2 4.8
HS-12 179.9 (82.0 = (100 - BIS - HIS-2))
10% NaOH aq
163.3 N-HS
E-HS 16.6
A-HS trace
Column Chromatograph
Saturate 4.9
Mono-aromatics 2.5
Di-aromatics 0.6
Tri-aromatics 0.3
Benzene eluted Fr. 10.6
Polar mixture eluted Fr. 89.3
Methanol eluted Fr. 22.4
GPC
GPC
GPC
GPC
GPC

Scheme 5-1


Taiheiyo 100
Butylation
T Bu-P 143.1
Benzene Extraction
48.9 BS-1
BIS-1 94.2
Butylation
Bu.BIS-1 114.2
Benzene Extraction
BS-2 50.6
BIS-2 63.6
Butylation
Bu.BIS-2 74.0
Benzene Extraction
BS-3 28.3
BIS-3 45.7
Butylation
Bu.BIS-3 51.1
Benzene Extraction
142.8 BS-1234
BS-4 15.0
BIS-4 36.1
Hexane Extraction
85.8 HS-1
HIS-1 57.0
Butylation
Bu.HIS-1 67.1
Hexane Extraction
HS-2 58.7
HIS-2 8.4
10% NaOH aq
HS-12 144.5 (55.5 = (100 - BIS-4 - HIS-2))
109.5 N-HS
E-HS 35.0
A-HS trace
Column Chromatograph
Saturate
Mono-aromatics
Di-aromatics
Tri-aromatics
Benzene eluted Fr.
Polar mixture eluted Fr.
Methanol eluted Fr.
5.7
1.7
0.3
0.1
5.2
61.5
8.6
GPC
GPC
GPC
GPC
GPC

Scheme 5-2

Table 5-1 Elemental analyses, Mw and structural parameters of butylated Yubari coal and its fractions

Product	Elemental analyses			Atomic ratio		Mw	Structural parameters				
	C%	H%	O% [1)]	H/C	O/C		fa	σ al	σ o	Hau/Ca	L
Yubari coal	85.4	6.0	8.6	0.84	0.08	-	-	-	-	-	-
Y Bu-P	84.1	9.6	6.3	1.36	0.06	-	-	-	-	-	-
BS	84.3	9.6	6.1	1.35	0.05	3140	0.42	0.61	0.17	0.77	2.5
BIS	82.3	9.2	8.5	1.33	0.08	-	-	-	-	-	-
HS-1	85.2	10.1	4.7	1.41	0.04	1960	0.40	0.62	0.14	0.72	2.9
HIS-1	82.3	9.0	8.7	1.30	0.08	9450	0.45	0.55	0.20	0.90	2.1
Bu.HIS-1	84.7	10.4	4.9	1.46	0.04	-	0.37	0.64	0.14	0.87	2.7
HS-2	84.4	10.6	5.0	1.49	0.04	3430	0.35	0.65	0.14	0.88	2.8
HIS-2	83.2	10.2	6.6	1.46	0.06	-	-	-	-	-	-
HS-12	85.1	10.4	4.5	1.45	0.04	2400	0.38	0.63	0.13	0.81	2.8
N-HS	85.5	10.2	4.3	1.42	0.04	2750	0.40	0.63	0.12	0.80	2.6
E-HS	82.8	9.5	7.7	1.36	0.07	7640	0.42	0.58	0.18	0.90	2.3

1) By difference

Table 5-2 Elemental analyses, Mw and structural parameters of butylated Taiheiyo coal and its fractions

	Elemental analyses			Atomic ratio			Structural parameters				
Product	C%	H%	O% [1)]	H/C	O/C	Mw	fa	σ al	σ o	Hau/Ca	L
Taiheiyo coal	75.6	6.2	18.2	0.98	0.18	-	-	-	-	-	-
T Bu-P	79.4	8.9	11.7	1.34	0.11	-	-	-	-	-	-
BS-1	81.6	9.8	8.6	1.43	0.08	2280	0.39	0.54	0.25	0.82	3.2
BIS-1	78.4	8.2	13.4	1.25	0.13	-	-	-	-	-	-
Bu.BIS-1	79.8	9.6	10.6	1.43	0.10	-	-	-	-	-	-
BS-2	82.0	10.1	7.9	1.46	0.07	3330	0.37	0.57	0.22	0.88	3.0
BIS-2	79.0	9.2	11.8	1.39	0.11	-	-	-	-	-	-
Bu.BIS-2	79.8	9.9	10.3	1.48	0.10	-	-	-	-	-	-
BS-3	82.5	10.3	7.2	1.48	0.07	3580	0.35	0.63	0.22	0.83	3.2
BIS-3	78.6	9.6	11.8	1.46	0.11	-	-	-	-	-	-
Bu.BIS-3	80.5	10.0	9.5	1.48	0.09	-	-	-	-	-	-
BS-4	82.7	10.7	6.6	1.54	0.06	2500	0.33	0.63	0.24	0.77	3.8
BIS-4	79.0	9.7	11.3	1.46	0.11	-	-	-	-	-	-
BS-1234	82.3	10.3	7.4	1.49	0.07	2510	0.35	0.59	0.22	0.85	3.2
HS-1	82.8	10.7	6.5	1.54	0.06	1390	0.33	0.61	0.22	0.82	3.6
HIS-1	82.0	9.4	8.6	1.36	0.08	-	0.41	0.57	0.21	0.91	2.3
Bu.HIS-1	83.1	10.4	6.5	1.49	0.06	3550	0.35	0.63	0.21	0.80	3.2
HS-2	83.0	10.7	6.3	1.53	0.06	3220	0.33	0.64	0.19	0.88	3.2
HIS-2	81.9	10.3	7.8	1.50	0.07	-	0.35	0.62	0.18	1.15	2.3
HS-12	83.0	10.7	6.3	1.53	0.06	1650	0.34	0.62	0.20	0.83	3.5
N-HS	83.4	10.7	5.9	1.53	0.05	1580	0.34	0.63	0.20	0.79	3.6
E-HS	82.2	10.2	7.6	1.48	0.07	5040	0.36	0.61	0.20	0.95	2.7

1) By difference

Table 5-3 Atomic ratios, Mw and structural parameters of Yubari and Taiheiyo CC fractions

Sample[1)]		Atomic ratio		Mw	Structural parameter				
		H/C	O/C		fa	σ al	σ o	Hau/Ca	L
Yubari	Sa	1.84	0.00	514	-	-	-	-	-
	MA	1.64	0.00	546	0.29	0.81	0.00	0.79	3.3
	DA	1.53	0.01	724	0.36	0.67	0.02	0.77	3.1
	TA	1.48	0.02	763	0.38	0.63	0.07	0.75	3.0
	BE	1.39	0.05	4830	0.40	0.62	0.13	0.94	2.2
	PM	1.40	0.04	2830	0.41	0.62	0.14	0.75	2.7
	ME	1.42	0.04	6860	0.39	0.64	0.12	0.83	2.5
Taiheiyo	Sa	1.92	0.00	360	-	-	-	-	-
	MA	1.73	0.00	385	0.24	0.84	0.00	0.88	3.8
	DA	1.63	0.00	572	0.30	0.70	0.01	0.77	3.9
	TA	1.56	0.01	578	0.33	0.69	0.06	0.68	3.9
	BE	1.48	0.07	4580	0.36	0.59	0.20	0.94	2.7
	PM	1.52	0.06	1860	0.34	0.61	0.21	0.82	3.4
	ME	1.51	0.05	4090	0.35	0.63	0.18	0.85	3.1

1) Sa, Saturate; MA, Monoaromatics; DA, Diaromatics; TA, Triaromatics; BE, Benzene eluted Fr.; PM, Polar mixture eluted Fr.; ME, Methanol eluted Fr.

Table 5-4 Yield, molecular weight (Mw), elemental analyses, and atomic ratio of GPC subfractions of satutrated fractions of Yubari and Taiheiyo coals

GPC Fr. No.	Yield	Mw	Elemental analyses		Atomic ratio
	wt%		C	H	H/C
Yubari Fr.1	16.7	840	87.6	12.4	1.69
Fr.2	24.1	485	86.6	13.4	1.84
Fr.3	23.8	324	86.2	13.8	1.91
Fr.4	19.1	294	86.3	13.7	1.89
Fr.5	12.7	270	86.5	13.5	1.86
Taiheiyo Fr.1	15.3	730	86.7	13.3	1.83
Fr.2	20.9	438	86.2	13.8	1.91
Fr.3	29.0	313	86.2	13.8	1.91
Fr.4	19.8	270	86.1	13.9	1.92
Fr.5	13.1	270	85.9	14.1	1.96

Table 5-5 Yields of n-paraffin from urea adducts of saturated fractions of Yubari and Taiheiyo coals

Compound	Yield / area% [1]	
	Yubari coal	Taiheiyo coal
$C_{12}H_{26}$	Trace	Trace
$C_{13}H_{28}$	0.46	0.54
$C_{14}H_{30}$	Trace	Trace
$C_{15}H_{32}$	Trace	0.49
$C_{16}H_{34}$	2.81	2.18
$C_{17}H_{36}$	4.99	3.32
$C_{18}H_{38}$	11.48	5.73
$C_{19}H_{40}$	9.59	3.86
$C_{20}H_{42}$	11.04	6.48
$C_{21}H_{44}$	9.30	4.99
$C_{22}H_{46}$	12.45	8.04
$C_{23}H_{48}$	8.88	9.00
$C_{24}H_{50}$	8.81	10.64
$C_{25}H_{52}$	6.25	9.11
$C_{26}H_{54}$	3.45	7.09
$C_{27}H_{56}$	0.71	3.23
$C_{28}H_{58}$	-	1.63

1) Yields are based on the urea adducts of Sa fr. of Yubari and Taiheiyo coals, respectively.

Table 5-6 Yield, atomic ratio, Mw, and structural parameters of GPC fractions of monoaromatics from Yubari and Taiheiyo coals

Product	GPC Fr.No	Yield /wt%	Atomic ratio		Mw	Structural parameter				
			H/C	O/C		fa	σ al	σ o	Hau/Ca	L
Yubari coal	1	11.0	1.55	0.01	1560	0.34	0.74	0.04	0.69	3.4
	2	11.2	1.58	0.00	1080	0.32	0.79	0.00	0.66	3.6
	3	19.6	1.61	0.00	774	0.31	0.81	0.00	0.73	3.4
	4	17.1	1.67	0.00	591	0.28	0.80	0.00	0.75	3.8
	5	10.7	1.68	0.00	450	0.27	0.83	0.00	0.81	3.6
	6	11.7	1.75	0.00	398	0.23	0.88	0.00	1.05	3.1
	7	9.4	1.71	0.00	347	0.25	0.85	0.00	1.07	2.9
	8	9.3	1.65	0.00	302	0.29	0.75	0.00	1.04	2.7
Taiheiyo coal	1	15.1	1.68	0.01	812	0.26	0.76	0.03	0.61	5.8
	2	15.8	1.70	0.00	623	0.24	0.82	0.01	0.66	5.4
	3	11.4	1.72	0.00	492	0.24	0.83	0.00	0.75	4.6
	4	14.4	1.75	0.00	415	0.23	0.88	0.00	0.98	3.5
	5	17.4	1.71	0.00	380	0.24	0.88	0.00	0.97	3.1
	6	13.1	1.71	0.00	344	0.25	0.86	0.00	1.04	3.0
	7	12.8	1.65	0.00	303	0.28	0.75	0.00	1.02	2.8

Table 5-7 Yield, atomic ratio, Mw, and structural parameters of GPC subfractions of benzene eluted fractions from Yubari and Taiheiyo coals

Product	GPC Fr.No.	Yield /wt%	Atomic ratio		Mw	Structural parameter				
			H/C	O/C		fa	σ al	σ o	Hau/Ca	L
Yubari coal	1	9.3	1.42	0.05	-	0.39	0.63	0.14	0.98	2.1
	2	9.6	1.41	0.05	-	0.39	0.62	0.14	0.95	2.2
	3	20.0	1.40	0.05	11000	0.40	0.63	0.15	0.90	2.3
	4	26.5	1.41	0.05	9060	0.40	0.63	0.14	0.86	2.4
	5	17.7	1.37	0.05	4360	0.41	0.64	0.14	0.84	2.3
	6	14.0	1.44	0.04	1160	0.38	0.61	0.12	0.86	2.7
Taiheiyo coal	1	16.4	1.49	0.08	7840	0.35	0.60	0.21	1.01	2.6
	2	16.0	1.49	0.08	5900	0.35	0.60	0.22	1.01	2.7
	3	26.1	1.50	0.08	4700	0.34	0.60	0.22	0.99	2.8
	4	22.0	1.51	0.07	3950	0.34	0.63	0.22	0.97	2.8
	5	10.1	1.52	0.07	3010	0.34	0.62	0.20	1.02	2.7
	6	9.4	1.51	0.06	866	0.34	0.61	0.17	0.96	2.9

Table 5-8 Yield, atomic ratio, Mw, and structural parameters of GPC subfractions of polar mixture eluted fractions from Yubari and Taiheiyo coals

Product	GPC Fr.No.	Yield /wt%	Atomic		Mw	Structural parameter				
			H/C	O/C		fa	σ al	σ o	Hau/Ca	L
Yubari coal	1	16.0	1.41	0.05	5090	0.40	0.62	0.15	0.79	2.7
	2	23.3	1.40	0.05	4820	0.41	0.63	0.15	0.74	2.7
	3	23.6	1.41	0.05	3970	0.40	0.61	0.16	0.76	2.8
	4	18.8	1.42	0.05	3200	0.40	0.61	0.16	0.81	2.7
	5	17.7	1.47	0.05	1250	0.37	0.61	0.16	0.81	3.0
Taiheiyo coal	1	15.0	1.51	0.06	6300	0.35	0.63	0.20	0.88	3.1
	2	28.4	1.50	0.06	4530	0.35	0.62	0.20	0.86	3.1
	3	25.0	1.52	0.06	2510	0.34	0.60	0.21	0.82	3.4
	4	14.0	1.53	0.06	1620	0.33	0.62	0.22	0.78	3.7
	5	16.7	1.64	0.06	522	0.28	0.60	0.24	0.92	4.2

Table 5-9 Yield, atomic ratio, Mw, and structural parameters of GPC subfractions of methanol eluted fractions from Yubari and Taiheiyo coals

Product	GPC Fr. No	Yield /wt%	Atomic H/C	Atomic O/C	Mw	Structural parameter fa	σ al	σ o	Hau/Ca	L
Yubari coal	1	10.9	1.37	0.04	12000	0.42	0.65	0.15	0.71	2.6
	2	12.7	1.38	0.04	9780	0.41	0.63	0.13	0.79	2.5
	3	26.0	1.31	0.04	9620	0.44	0.62	0.14	0.71	2.5
	4	20.9	1.41	0.04	9060	0.40	0.64	0.12	0.82	2.5
	5	16.1	1.41	0.04	8850	0.40	0.65	0.13	0.79	2.6
	6	13.4	1.42	0.05	3600	0.39	0.63	0.15	0.83	2.6
Taiheiyo coal	1	8.8	1.58	0.05	9550	0.32	0.66	0.16	0.95	3.1
	2	13.4	1.50	0.06	7590	0.35	0.64	0.19	0.85	3.1
	3	29.3	1.51	0.05	6230	0.34	0.63	0.19	0.86	3.1
	4	23.5	1.51	0.06	5510	0.34	0.64	0.19	0.86	3.1
	5	9.1	1.51	0.05	4710	0.34	0.65	0.18	0.87	3.0
	6	15.8	1.53	0.06	1550	0.33	0.62	0.21	0.90	3.2

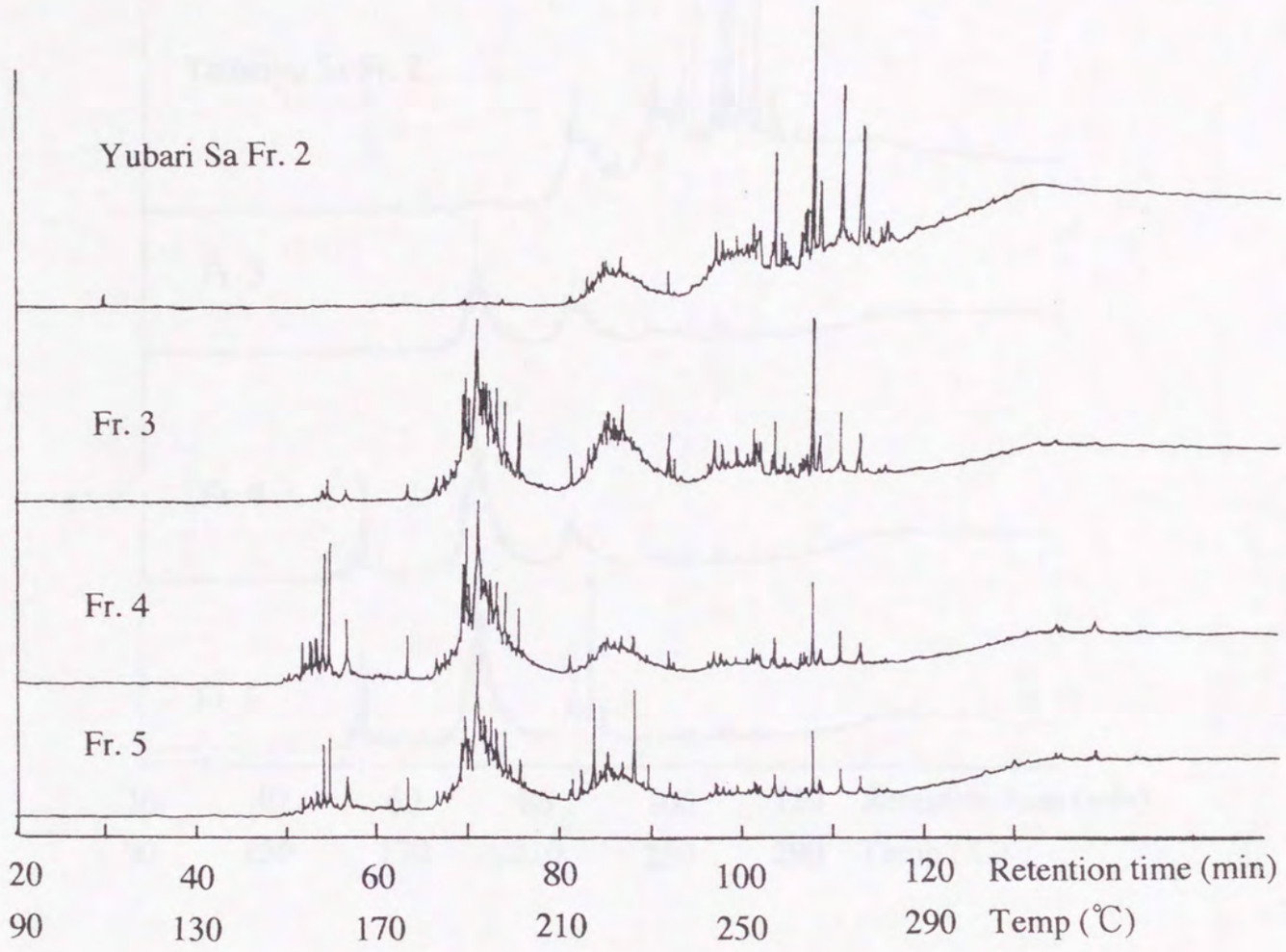


Figure 5-1 Gas chromatograms of GPC subfractions of Yubari Sa fraction

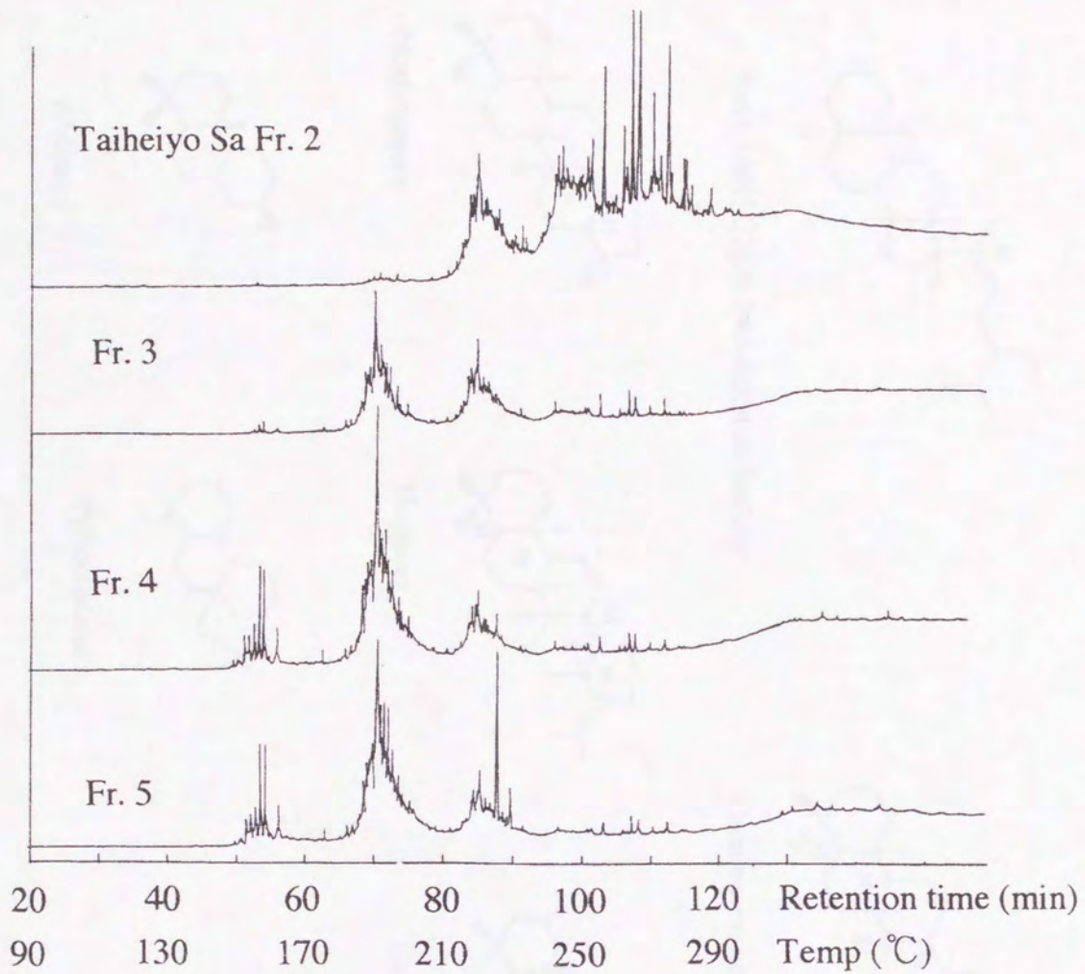
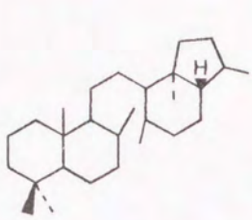
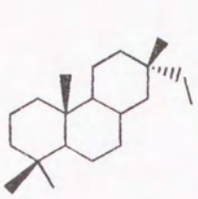


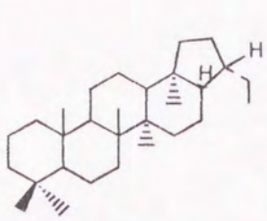
Figure 5-2 Gas chromatograms of GPC subfractions of Taiheiyo Sa fraction



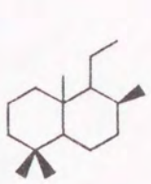
8,14-Secohopanes



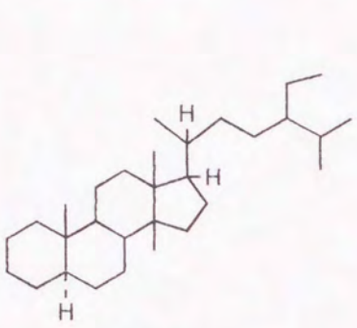
Isopimarane



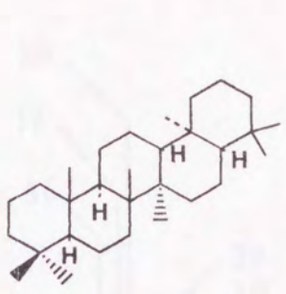
Norhopanes



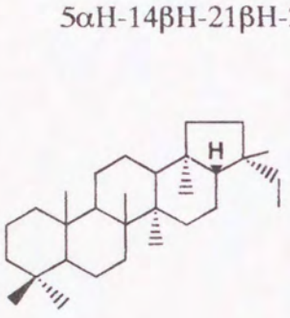
C16 Homodrimane



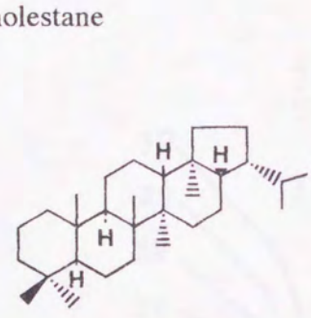
5αH-14βH-21βH-24α-Ethylcholestane



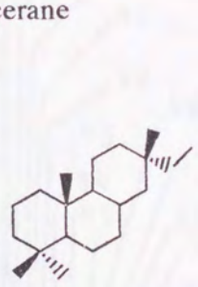
Gammacerane



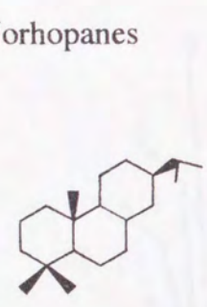
Norhopanes



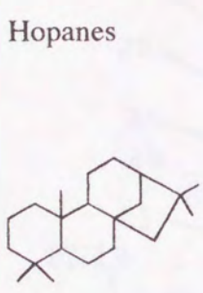
Hopanes



Pimaranes



Abietane



Pyllocladane

Scheme 5-3

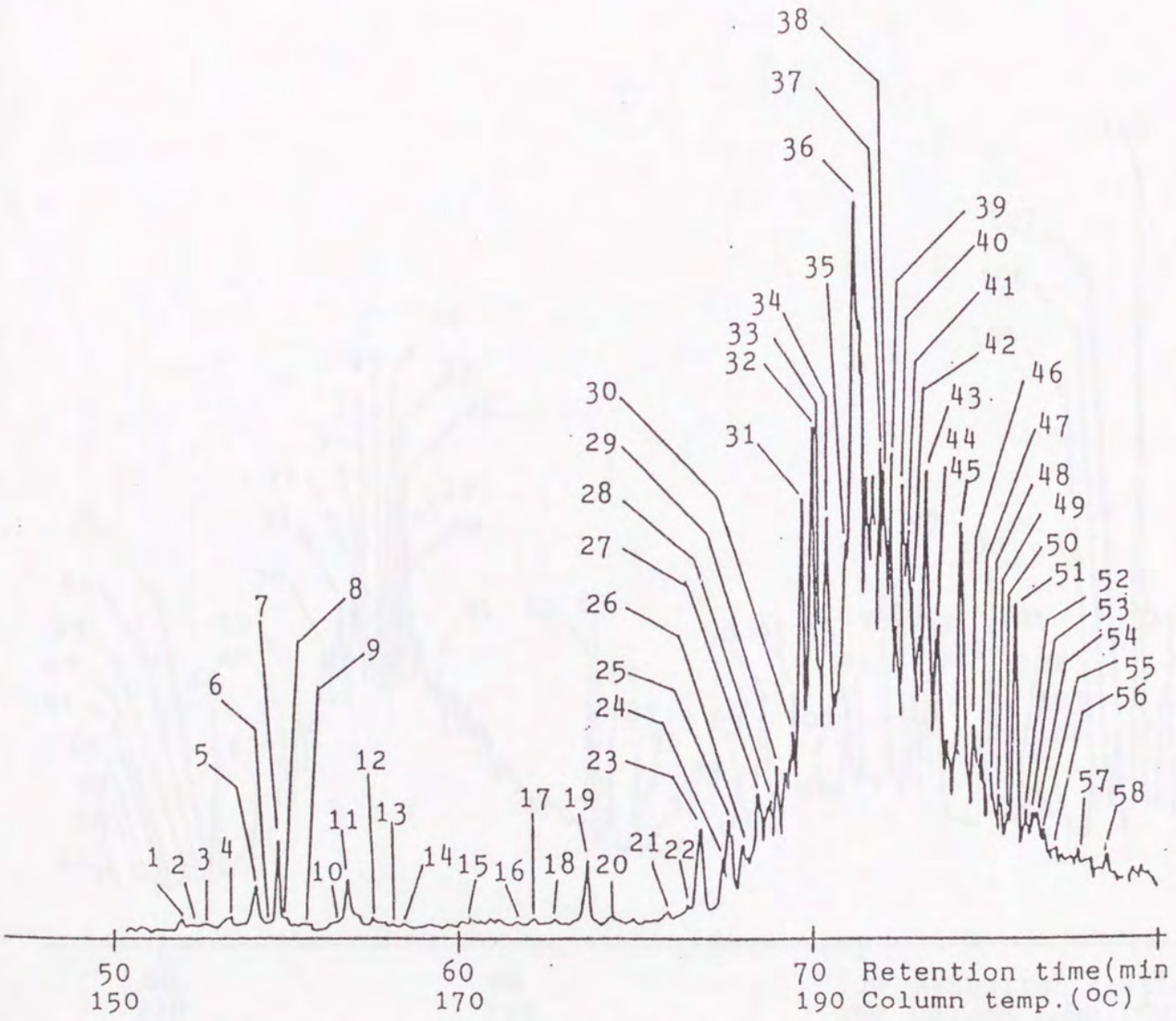


Figure 5-3 Gas chromatogram of GPC subfraction 3 from Yubari Sa fraction.

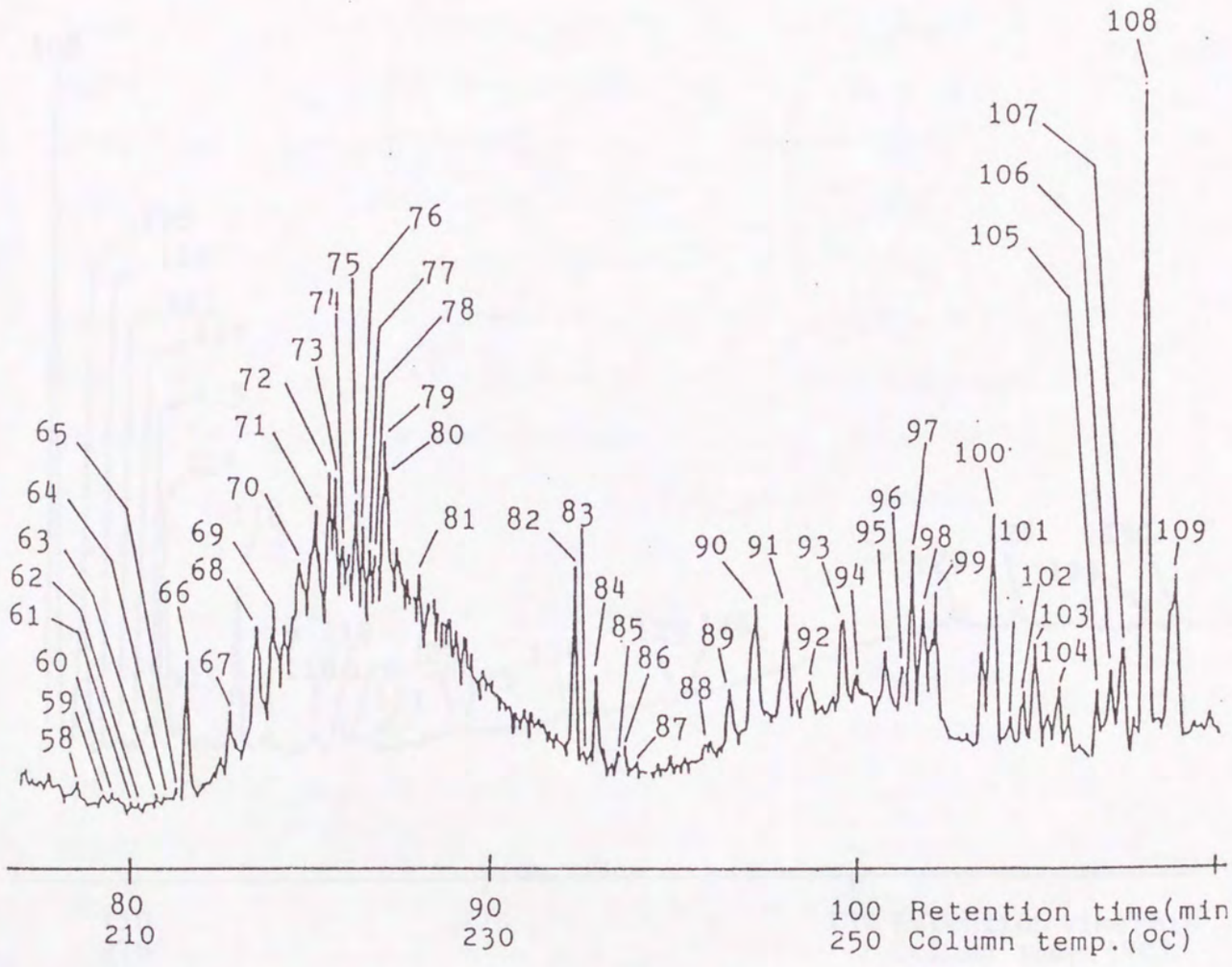


Figure 5-3 Continued

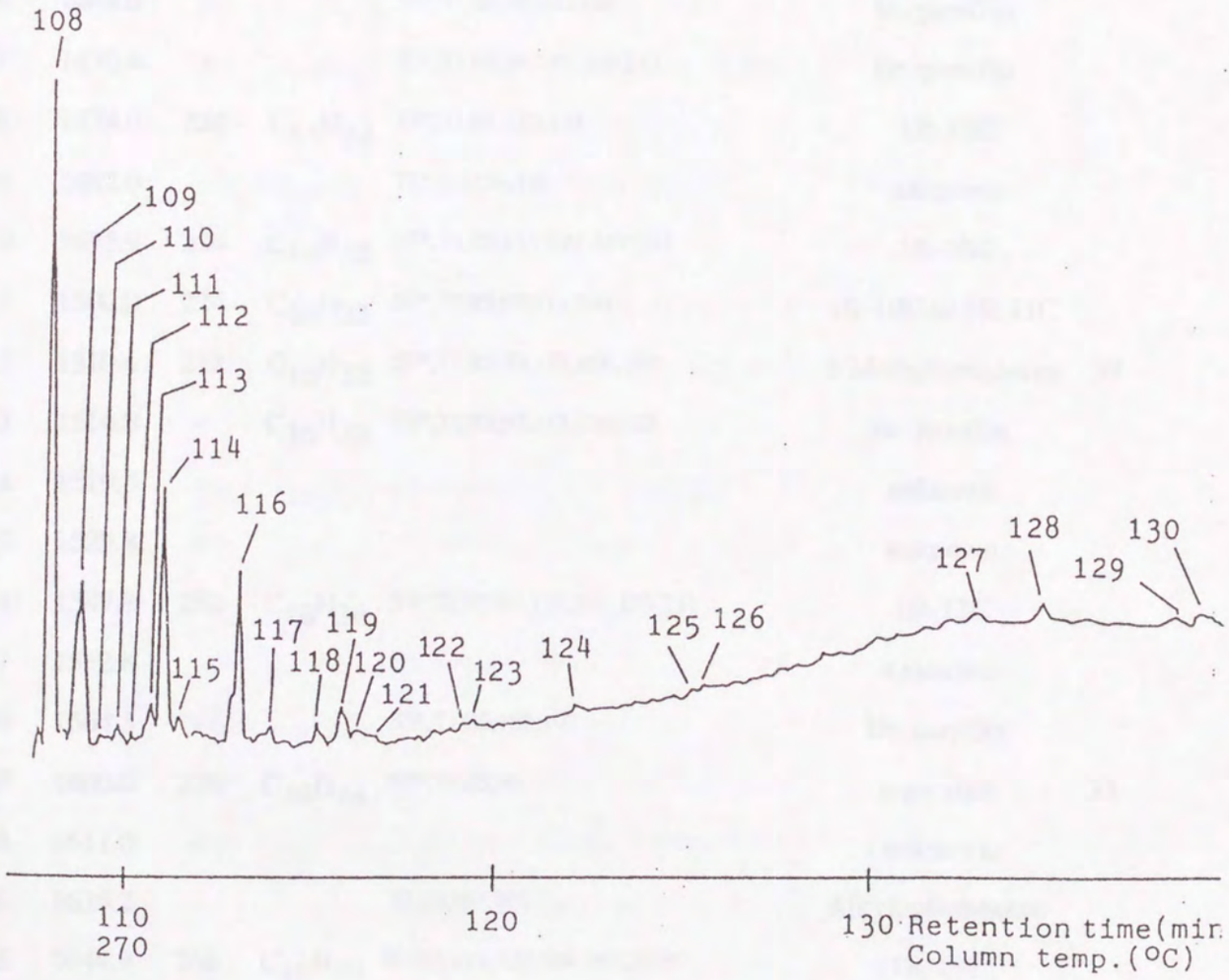


Figure 5-3 Continued

Table 5-10 Components detected in the GPC Fr.3 of Yubari Sa fraction

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
1	1429.8	-		57*,71,85,99,149,183	Br. paraffin	
2	1439.2	224	$C_{16}H_{32}$	57*,71,83,111,167,181	1R-10C	
3	1450.7	224	$C_{16}H_{32}$	57*,71,83,111,167,181	1R-10C	
4	1454.8	224	$C_{16}H_{32}$	57*,71,83,111,154,167,181	1R-10C	
5	1460.4	-		57*,71,85,99,155,169,197	Br. paraffin	
6	1464.0	-		57*,71,85,99,140,141	Br. paraffin	
7	1470.4	-		57*,71,85,99,141,169,211	Br. paraffin	
8	1474.0	224	$C_{16}H_{32}$	57*,71,83,112,141	1R-10C	
9	1482.0	-		71*,99,154,197	unknown	
10	1495.9	224	$C_{16}H_{32}$	57*,71,85,111,123,167,181	1R-10C	
11	1500.0	224	$C_{16}H_{32}$	57*,71,85,97,111,141	1R-10C or 1R-11C	
12	1510.6	212	$C_{15}H_{32}$	57*,71,85,99,113,168,169	2-Methyltetradecan	33
13	1514.8	-	$C_{15}H_{32}$	57*,71,85,97,113,126,183	Br. paraffin	
14	1519.4	-		-	unknown	
15	1529.8	-		-	unknown	
16	1547.8	252	$C_{18}H_{36}$	57*,71,85,99,113,141,183,211	1R-12C	
17	1552.6	-		-	unknown	
18	1564.5	-		57*,71,85,183,197	Br. paraffin	
19	1600.0	226	$C_{16}H_{34}$	57*,71,85,99	n-paraffin	33
20	1611.0	-		-	unknown	
21	1635.2	-		57,69,83*,209	Alkylcyclohexane	
22	1644.9	266	$C_{19}H_{38}$	69,85,111,125,149,167,209*	1R-13C	
23	1650.0	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,83*,97,111,125,167,223	1R-14C	
24	1659.6	280	$C_{20}H_{40}$	57,69*,83,97,111,125,139,167,223,251	1R-14C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-10 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
25	1662.7	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,71,83,97*,111,195,223,237	1R-14C	
26	1669.1	280	$C_{20}H_{40}$	69*,83,97,111,125,181,251	1R-14C	
27	1675.7	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97,111*,125,169,167,223,237	1R-14C	
28	1680.3	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97,111*,167,223,251	1R-14C	
29	1683.9	-	-	195,221,251	Unknown	
30	1690.0	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97*,125,195,221,251	1R-14C	
31	1694.9	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97,111*,125,139,153,167,223	1R-14C	
32	1700.0	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97,111*,125,223	1R-14C	
33	1703.9	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97*,111,125,167,195,221	1R-14C	
34	1706.7	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97,125,167,195*	1R-14C	
35	1714.4	280	$C_{20}H_{40}$	69,71,83*,97,111,125,195,221,223,237	1R-14C	
36	1720.0	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,71,83*,97,111,125,139,209,223	1R-14C	
37	1733.6	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,83*,97,111,125,167,209,223	1R-14C	
38	1737.8	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97*,111,125,153,209,223	1R-14C	
39	1740.4	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,71,83,97*,111,140,154,168,224	1R-14C	
40	1746.2	280	$C_{20}H_{40}$	57,71,83,97,111,140*,141	1R-14C	
41	1750.1	-	-	57,71*,85,99,197	Br. paraffin	
42	1752.0	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,71,83,85,97*,111,125	1R-14C	
43	1756.5	280	$C_{20}H_{40}$	57*,71,85,99,113,126,168,169	1R-14C	
44	1761.6	-	-	57,71*,85,99,112,141,168,239	Br. paraffin	
45	1773.6	-	-	57,71*,85,99,113,197,211,225	Br. paraffin	
46	1780.0	-	-	57,71*,85,99,141,169,225,239	Br. paraffin	
47	1781.8	-	-	57,69,71*,85,99,111,169,235	unknown	
48	1787.4	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,71,83,85,97,111*,167	1R-14C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-10 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
49	1791.0	278	$C_{20}H_{38}$	57,71*,85,125,249	2R-10C	
50	1794.3	-	-	57,71*,85,221,225,249,250,277	unknown	
51	1800.0	254	$C_{18}H_{38}$	57*,71,85,99	n-Paraffin	33
52	1804.4	-	-	57,71*,85,99,113,197	Br.Paraffin	
53	1806.4	-	-	71,83,97,154*,168,211	unknown	
54	1810.6	306	$C_{22}H_{42}$	85,113,137,249*	2R-12C	
55	1814.1	-	-	57,69,71,85,111,125,249*	unknown	
56	1818.8	-	-	97,111,139,153,195*,249	unknown	
57	1828.6	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,71,85*,99,169,197,225	1R-14C	
58	1845.5	-	-	57,71,167,249	unknown	
59	1859.8	-	-	57,71,85,141*,183,225*	Br. paraffin	
60	1863.1	308	$C_{22}H_{44}$	57*,71,83,85,99,111,125,155,263	1R-18C	
61	1872.4	292	$C_{21}H_{40}$	57,71,83*,99,111,196,239,263	2R-11C	
62	1874.8	292	$C_{21}H_{40}$	71,,73,111*,125,235,263	2R-11C	
63	1881.7	336	$C_{24}H_{48}$	83*,97,111,167,223	1R-18C	
64	1887.5	-	-	125,149,184,263	unknown	
65	1894.6	336	$C_{24}H_{48}$	83,97,111,125,1538,167,279	1R-18C	
66	1900.0	268	$C_{19}H_{40}$	57*,71,85,99	n-paraffin	33
67	1921.2	334	$C_{24}H_{46}$	83,97,111,139,153,209,223,277*,291	2R-14C	
68	1935.0	336	$C_{24}H_{48}$	83,97,111,125,139,153,167*,181,195, 279	1R-18C	
69	1973.1	-	-	69,83,97*,111,125,139,153,167	unknown	
70	1954.5	334	$C_{24}H_{46}$	83,97,111,125,153,251,277*	2R-14C	
71	1964.0	334	$C_{24}H_{46}$	69,83,97,111*,125,153,167,195,265, 277,279	2R-14C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-10 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
72	1971.5	334	$C_{24}H_{46}$	83,97,111,125,139,153,265,277*,305	2R-14C	
73	1975.1	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97,111*,125,167,251,277	1R-18C	
74	1979.7	336	$C_{24}H_{48}$	83,97,111*,125,153,167,251,277	1R-18C	
75	1984.9	334	$C_{24}H_{46}$	97,111*,125,167,221,277,291	2R-14C	
76	1986.5	334	$C_{24}H_{46}$	83,111*,167,291	2R-14C	
77	1991.6	334	$C_{24}H_{46}$	69,83,97,111*,125,167,195,277,305	2R-14C	
78	1994.1	348	$C_{25}H_{48}$	57,69,83,97,111*,167,249,277,291,305 348*	2R-15C	
79	2000.0	282	$C_{20}H_{42}$	57*,71,85,99,113,127,141,155,282	n-paraffin	33
80	2004.7	348	$C_{25}H_{48}$	57,83,97,197,291*	2R-15C	
81	2017.3	-	-	177,233,291	unknown	
82	2100.0	-	-	135,191,247,303*	unknown	
83	2106.1	-	-	57*,71,85,99,125	unknown	
84	2109.4	346	$C_{25}H_{46}$	135,191,247,303*	3R-11C	
85	2122.5	-	-	135,191*,247,303	unknown	
86	2126.1	296	$C_{21}H_{44}$	57*,71,85,99	Br. paraffin	
87	2130.8	-	-	191,247,303,331*,	unknown	
88	2171.9	-	-	163,219,275,331*	unknown	
89	2138.9	388	$C_{28}H_{52}$	163,203,219,275,331*	3R-14C	
90	2200.0	346	$C_{25}H_{46}$	163,219,275,331*	3R-11C	
91	2215.4	-	-	163,219,275,331*	unknown	
92	2227.9	310	$C_{22}H_{46}$	57*,71,85,99	n-paraffin	
93	2245.7	360	$C_{26}H_{48}$	177,233,289,345*	3R-12C	
94	2256.0	-	-	111,167,221,233,289,333,345*,351	unknown	
95	2271.4	-	-	177,233,273,289,315,345,356*	unknown	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-10 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
96	2280.4	386	$C_{28}H_{50}$	167,219,233,247,289,345*	4R-10C	
97	2285.9	-	-	191,247,303,333	unknown	
98	2291.7	374	$C_{27}H_{50}$	121,177,233*,289,345	3R-13C	
99	2300.0	-	-	177,233,289,345*	unknown	
100	2336.6	-	-	205,261,301,317,373,386	unknown	
101	2346.1	414	$C_{30}H_{54}$	205,261,315,373*,414	4R-12C	
102	2354.7	384	$C_{28}H_{48}$	191,219,247,275,303,359*,377	5R-6C	
103	2361.0	400	$C_{29}H_{52}$	203,217,231,245,273,287,329,372*, 373	4R-11C	
104	2374.0	400	$C_{29}H_{52}$	189,245,275,301,357*	4R-11C	
105	2400.0	414	$C_{30}H_{54}$	219,275,331,387*	4R-12C	
106	2406.3	-	-	219,275,331,387*	unknown	
107	2413.3	-	-	219,235,331,387*	unknown	
108	2429.5	414	$C_{30}H_{54}$	203,217,231,245*,287,371,387,414*	4R-12C	
109	2448.4	-	-	219,235,331,387*	unknown	
110	2453.4	412	$C_{30}H_{52}$	345,355*,372	5R-9C	
111	2470.6	428	$C_{31}H_{56}$	95,125,207,299,367,369,381*,401	4R-13C	
112	2482.3	414	$C_{30}H_{54}$	217,287,301,343,357,399*	4R-12C	
113	2490.0	-	-	203,249,315,371,381*,401	unknown	
114	2500.0	428	$C_{31}H_{56}$	287,329,385,428*	4R-13C	
115	2508.3	-	-	261,317,373,429*	unknown	
116	2548.6	-	-	261,317,373,429*	unknown	
117	2569.4	-	-	57,71*,85,99,113	unknown	
118	2600.0	470	$C_{34}H_{62}$	167,181,205,217,301,329,357,413,427, 470*	4R-16C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-10 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
119	2615.9	442	$C_{32}H_{58}$	191,217,231,301,357,442*	4R-14C	
120	2624.8	442	$C_{32}H_{58}$	137,151,181,217,231,357,398,413, 442*	4R-14C	
121	2632.2	-	-	251,317,331,443*	unknown	
122	2700.0	484	$C_{35}H_{64}$	205,245,301,357,427,471,484*	4R-17C	
123	2705.9	454	$C_{33}H_{58}$	287,301,397*,454	5R-11C	
124	2770.0	498	$C_{36}H_{66}$	181,279,371,439	4R-18C	
125	2841.9	468	$C_{34}H_{60}$	337,341,397*,411	5R-12C	
126	2850.7	466	$C_{34}H_{58}$	165,179,193,381,437*,451	6R-8C	
127	3000.0	494	$C_{36}H_{62}$	167,221,277,367,395,479*	6R-10C	
128	3016.4	414	$C_{30}H_{54}$	95,123*,137,193,207,399,414	8,14-Secohopane	52, 57
129	3036.0	414	$C_{30}H_{54}$	95,109,123*,137,209,217,218,219,282, 414	8,14-Secohopane	52, 57
130	3043.3	412	$C_{30}H_{52}$	97,109,123*,137,191,369,397,412	4R-14C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

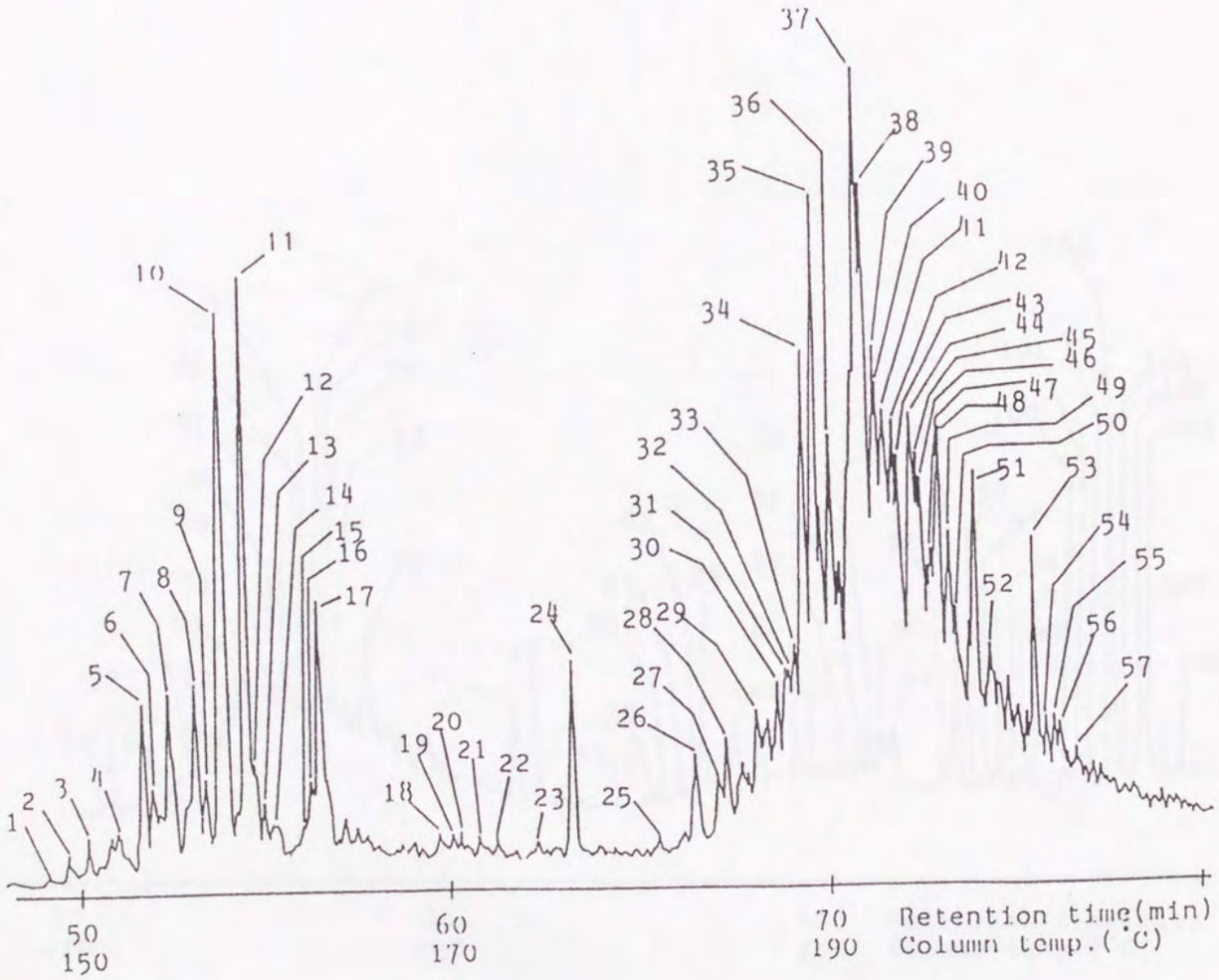


Figure 5-4 Gas chromatogram of GPC subfraction 4 from Yubari Sa fraction

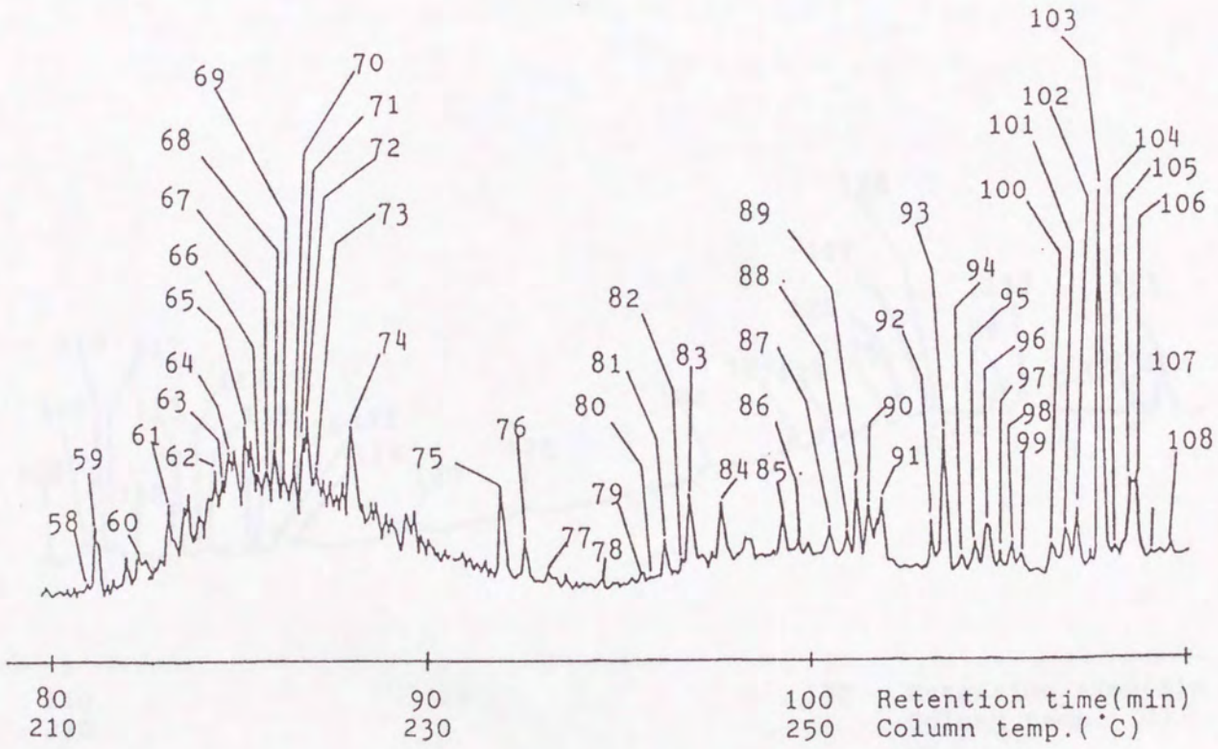


Figure 5-4 Continued

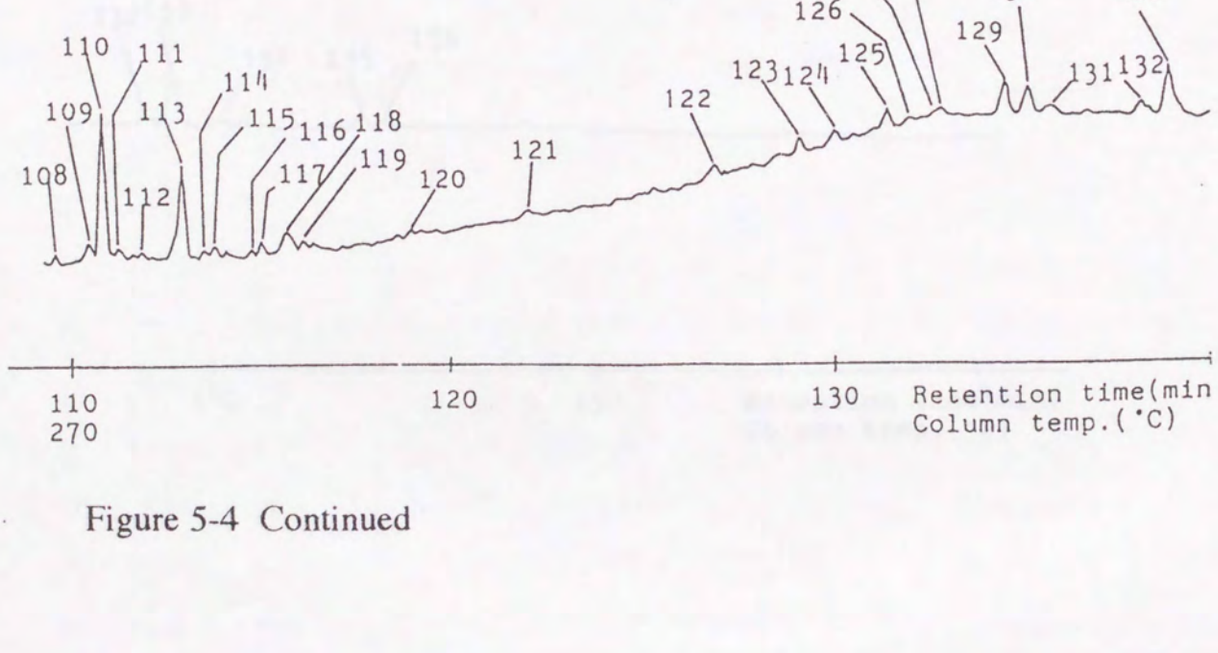


Figure 5-4 Continued

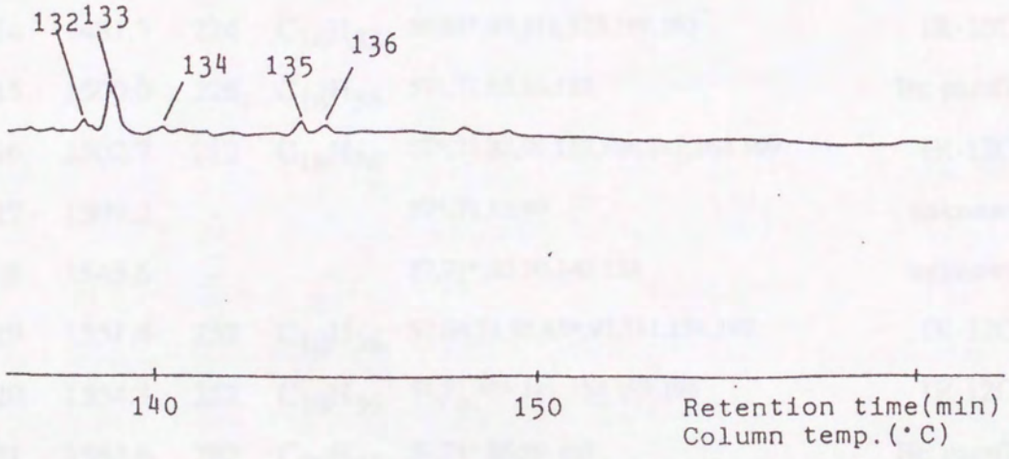


Figure 5-4 Continued

Table 5-11 Components detected in the GPC Fr.4 of Yubari Sa fraction

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
1	1391.0	224	$C_{16}H_{32}$	69,83,97,111,125,167*,181	1R-10C	
2	1400.0	198	$C_{14}H_{30}$	57*,71,85,99,113*	n- paraffin	
3	1406.8	224	$C_{16}H_{32}$	69*,83,97,111,125,167,181,195	1R-10C	
4	1419.4	224	$C_{16}H_{32}$	57,69*,71,83,97,111,125,167,181	1R-10C	
5	1428.8	-	-	57,71,85,99,113,169*,183	unknown	
6	1434.0	224	$C_{16}H_{32}$	57,69*,83,97,111,125,167,181	1R-10C	
7	1439.3	224	$C_{16}H_{32}$	57,69*,71,83,97,111,167	1R-10C	
8	1449.3	224	$C_{16}H_{32}$	55,69,83,97*,111,153,168	1R-10C	
9	1453.8	224	$C_{16}H_{32}$	55,69*,83,97,111,125,140,167,182	1R-10C	
10	1460.7	-	-	57*,71,85,99,113,155,169,197	unknown	
11	1471.0	-	-	57*,71,85,99,113,169	unknown	
12	1473.9	224	$C_{16}H_{32}$	57*,71,83,85,97,112,140	1R-10C	
13	1477.4	224	$C_{16}H_{32}$	57*,69,71,83,85,97,111,197	1R-10C	
14	1481.7	224	$C_{16}H_{32}$	69,83*,97,111,125,169,183	1R-10C	
15	1500.0	226	$C_{16}H_{34}$	57*,71,85,99,113	Br. paraffin	
16	1502.7	212	$C_{18}H_{36}$	57*,71,85,99,113,126,141,168,169	1R-12C	
17	1509.2	-	-	57*,71,85,99	unknown	
18	1545.6	-	-	57,71*,85,99,140,155	unknown	
19	1551.4	252	$C_{18}H_{36}$	57,69,71,83,85*,97,111,154,197	1R-12C	
20	1554.3	252	$C_{18}H_{36}$	57,71,83*,141,154,183,196	1R-12C	
21	1562.6	282	$C_{20}H_{42}$	57,71*,85,99,163	Br. paraffin	
22	1570.0	282	$C_{20}H_{42}$	57*,71,85,99,197	Br. paraffin	
23	1584.8	-	-	57,71*,85,193,197	Br. paraffin	
24	1600.0	226	$C_{16}H_{34}$	57*,71,85,99,113,127,141,155	n-paraffin	33

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-11 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
25	1635.5	266	$C_{19}H_{38}$	69,83,97*,111,153,167,209,223	1R-14C	
26	1652.4	280	$C_{20}H_{40}$	69,83*,97,111,125,139,167,181,223, 251,280	1R-14C	
27	1662.4	280	$C_{20}H_{40}$	83,97,111,125,139,167*,182,223,251, 280	1R-14C	
28	1666.0	280	$C_{20}H_{40}$	57,71,83,97,111,125,139,153,195*,237	1R-14C	
29	1679.5	280	$C_{20}H_{40}$	69*,83,97,111,125,167,181	unknown	
30	1686.1	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97,111*,125,139,167,223	1R-14C	
31	1689.3	-	-	82*,181,235,237	1R-14C	
32	1692.1	-	-	69,97,111,153,167,168*,195,235,251	1R-14C	
33	1694.9	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97,111*,139,153,167,181,221, 223	1R-14C	
34	1700.0	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97,111*,125,153,167,223	1R-14C	
35	1706.9	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97,111*,125,139,167,223	1R-14C	
36	1712.4	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97*,111,125,167,195,221,223, 249	1R-14C	
37	1724.4	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,71,83,97*,111,125,139,167,209, 223	1R-14C	
38	1727.3	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97*,111,125,167,209,223	1R-14C	
39	1731.9	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,71,83*,97,111,195,221,223,249	1R-14C	
40	1733.8	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,71,83*,97,111,195,221,223,249	1R-14C	
41	1735.8	278	$C_{20}H_{38}$	57,69,83,97*,111,211,249	Br. paraffin	
42	1740.4	278	$C_{20}H_{38}$	57*,69,71,83,85,97,111,140,211,249	1R-14C	
43	1743.5	278	$C_{20}H_{38}$	57,69,71,83,85,97*,111,140,211,235, 249	1R-14C	
44	1749.6	278	$C_{20}H_{38}$	57*,71,85,97,111,197,207,211,235,249	Br. paraffin	
45	1751.4	278	$C_{20}H_{38}$	57,69,71,83,85,97*,111,125,167,221, 235,249	Br. paraffin	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-11 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
46	1753.0	278	$C_{20}H_{38}$	57,69,71,83,85,97*,111,148,221	2R-10C	
47	1755.7	278	$C_{20}H_{38}$	57*,69,71,83,85,97,111,137,193,221, 249	2R-10C	
48	1760.0	-	-	57*,71,85,99,197,211,225	unknown	
49	1763.6	278	$C_{20}H_{38}$	57*,71,85,97,111,123,137,169,221,235	2R-10C	
50	1766.3	278	$C_{20}H_{38}$	57*,69,71,83,85,97,111,137,167,193, 221,235	2R-10C	
51	1775.1	278	$C_{20}H_{38}$	57*,69,71,83,85,97,111,137,165,221, 235	2R-10C	
52	1781.5	292	$C_{21}H_{40}$	57,69,71,83,97,111,137,165,193,221, 235*	2R-11C	
53	1800.0	254	$C_{18}H_{38}$	57*,71,85,97	n-paraffin	33
54	1805.5	306	$C_{22}H_{42}$	57*,71,83,85,97,111,123,137,165,221, 235,249	2R-12C	
55	1810.8	306	$C_{22}H_{42}$	57*,71,83,85,97,111,123,137,165,221, 235,249	2R-12C	
56	1815.1	306	$C_{22}H_{42}$	57*,71,85,97,111,137,165,249	2R-12C	
57	1818.8	306	$C_{22}H_{42}$	57,69,71,97,111,137,221,249*	2R-12C	
58	1891.9	336	$C_{24}H_{48}$	83,97,111,139,153*,167,279	1R-18C	
59	1900.0	268	$C_{19}H_{40}$	57*,71,85,99,113,127,141	n-paraffin	33
60	1920.3	336	$C_{24}H_{48}$	83,97,111,209,277*,291	1R-18C	
61	1933.4	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97*,111,125,139,153,167,209, 223,277	1R-18C	
62	1941.8	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97*,111,125,139,153,167,209, 223,277	1R-18C	
63	1953.1	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97,111*,125,167,223,251,277	1R-18C	
64	1962.4	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97*,111,167,223,277	1R-18C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-11 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref
65	1969.6	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97,111*,125,139,153,167,223, 249,251,277	1R-18C	
66	1976.6	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97,111*,125,139,153,167,223, 249,251,277	1R-18C	
67	1981.2	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97,111*,125,153,167,223,277, 291	1R-18C	
68	1984.3	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97,111*,125,167,233,249,291	1R-18C	
69	1986.5	336	$C_{24}H_{48}$	83,97,111*,167,221,249,291	1R-18C	
70	1990.4	336	$C_{24}H_{48}$	83,97,111*,125,137,167,221,277,291, 305	1R-18C	
71	1994.4	336	$C_{24}H_{48}$	69,83,97,111,137,221,249,277*,291, 305	1R-18C	
72	2000.0	282	$C_{20}H_{42}$	57*,71,85,99	n-paraffin	33
73	2004.4	350	$C_{25}H_{50}$	57,69,71,83*,97,111,125,139,167,223, 265,279	1R-19C	
74	2019.5	276	$C_{20}H_{36}$	95,109,123,137,163*,191,247,261	Isopimarane	48, 49, 58
75	2100.0	332	$C_{24}H_{44}$	135,191*,247,303	3R-10C	
76	2109.5	332	$C_{24}H_{44}$	135,191*,247,303	3R-10C	
77	2122.3	296	$C_{21}H_{44}$	57,71,85,99	Br. paraffin	
78	2151.3	-	-	163,219,275,331*	unknown	
79	2171.8	-	-	163,219,275,331*	unknown	
80	2176.9	390	$C_{28}H_{54}$	111,147,203,235,249,291*,315,333	2R-18C	
81	2183.2	388	$C_{28}H_{52}$	163,219,275,331	3R-14C	
82	2191.7	-	-	163,219,275,331*,347	unknown	
83	2200.0	310	$C_{22}H_{46}$	57*,71,85,99	n-paraffin	33

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-11 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
84	2215.2	-	-	177,233,289,345	unknown	
85	2246.8	-	-	69,111,217,,273,329,345*,361	Sterane	
86	2255.5	-	-	217,273,315,329,358*,372	Sterane	
87	2271.9	-	-	177,233,289,345*	unknown	
88	2281.6	-	-	177,233,289,345*	unknown	
89	2287.1	-	-	177,233,289,345*	unknown	
90	2293.7	-	-	177,233,289,345*	unknown	
91	2300.0	-	-	177,233,289,345*	unknown	
92	2329.9	430	$C_{31}H_{58}$	205,261,317,373*	3R-17C	
93	2337.0	386	$C_{28}H_{50}$	205,217,231,245,261,,301,315,343,357 373*	4R(S)-11C	
94	2345.2	386	$C_{28}H_{50}$	205,245,261,303,315,357,373*	4R-10C	
95	2354.5	402	$C_{29}H_{54}$	191,219,237,303,359*,387	unknown	
96	2360.9	400	$C_{29}H_{52}$	205,217,245,261,301,315,357,373*, 385,400	4R-11C	
97	2369.8	372	$C_{27}H_{48}$	203,217,231,245,289,329,372	4R-9C	
98	2376.0	400	$C_{27}H_{50}$	189,245*,301,357	4R-11C	
99	2381.2	444	$C_{32}H_{60}$	163,219,275,321,387*	3R-18C	
100	2400.0	-	-	163,219,275,321,387	unknown	
101	2407.3	-	-	163,219,275,331,387*	unknown	
102	2414.5	414	$C_{30}H_{54}$	203,217,231,245,259,273,287,329,371, 414*	4R(S)-13C	
103	2429.6	414	$C_{30}H_{54}$	203,217,231,245,259,273,287,329,371, 414*	4R(S)-13C	
104	2437.6	-	-	219,275,303,331,359,387*,415	unknown	
105	2445.8	412	$C_{30}H_{52}$	355,367,388*,412	5R-8C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-11 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
106	2448.9	412	$C_{30}H_{52}$	83,111,167,223,325,369,381*	5R-8C	
107	2461.8	412	$C_{30}H_{52}$	83,223,355*,412	5R-8C	
108	2471.6	442	$C_{32}H_{58}$	231,287,301,343,357,3998,413	4R-14C	
109	2490.3	-	-	223,259,289,345,371,401*	unknown	
110	2500.0	428	$C_{31}H_{56}$	287,385,399,412	4R-13C	
111	2508.2	-	-	341*,369,398,428	unknown	
112	2523.9	-	-	205,261,317,373,429*	unknown	
113	2548.6	-	-	261,317,373,429*	unknown	
114	2562.9	470	$C_{34}H_{62}$	209,385,413,427,442,470*	4R-16C	
115	2568.6	442	$C_{32}H_{58}$	149,399,442	4R-14C	
116	2592.4	442	$C_{32}H_{58}$	245,301,315,357,371,423*	4R-14C	
117	2600.0	-	-	261,373,387,409,443*	unknown	
118	2615.2	-	-	261,275,317,331,373,387,443*	unknown	
119	2624.1	-	-	303,423,437,471*,472,484	unknown	
120	2700.0	-	-	423,437,456,457	unknown	
121	2767.3	466	$C_{34}H_{58}$	381,423,437*	6R-8C	
122	2886.8	-	-	123,136,149,176,355,370	unknown	
123	2930.1	410	$C_{30}H_{50}$	123,189,325,395,410*	6R-4C	
124	2944.2	400	$C_{29}H_{52}$	95,149,191*,205,218,385	4R-7C	
125	2964.6	398	$C_{29}H_{50}$	95,109,123,137,177,191,259,383	5R-7C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-11 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
126	2979.7	-	-	207*,281,385,400	unknown	
127	3000.0	400	$C_{29}H_{52}$	149,203,218,259,385,400	5αH,14βH,17βH, 24α-ethylcholestane	47, 52
128	3000.0	400	$C_{29}H_{52}$	149,203,218*,259,385,400	5αH,14βH,17βH, 24α-ethylcholestane	47, 52
129	3009.8	412	$C_{30}H_{54}$	81,95,109,123,137,191,219,259,369, 397	5R-8C	
130	3017.2	398	$C_{29}H_{52}$	163,177,191*,383,398	17βH,21αH-Norhopane	59
131	3022.4	412	$C_{30}H_{52}$	97,123*,137,137,149,191,231,259,397, 412	5R8C	
132	3037.9	426	$C_{31}H_{54}$	97,123,137,149,163,193,205*,259,281, 357,369,411	5R9C	
133	3044.3	412	$C_{30}H_{52}$	163,191*,205,397,411	Gammacerane	51
134	3052.4	426	$C_{31}H_{54}$	123,137,191,205*,231,259,369,411	17βH,21βH-Homoretane	28, 48
135	3080.4	426	$C_{31}H_{54}$	163,177,191*,205,219	17βH,21βH-Homohopane	48, 58
136	3088.2	426	$C_{31}H_{54}$	163,177,191*,205,411	17βH,21βH-Homohopane	48, 58

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

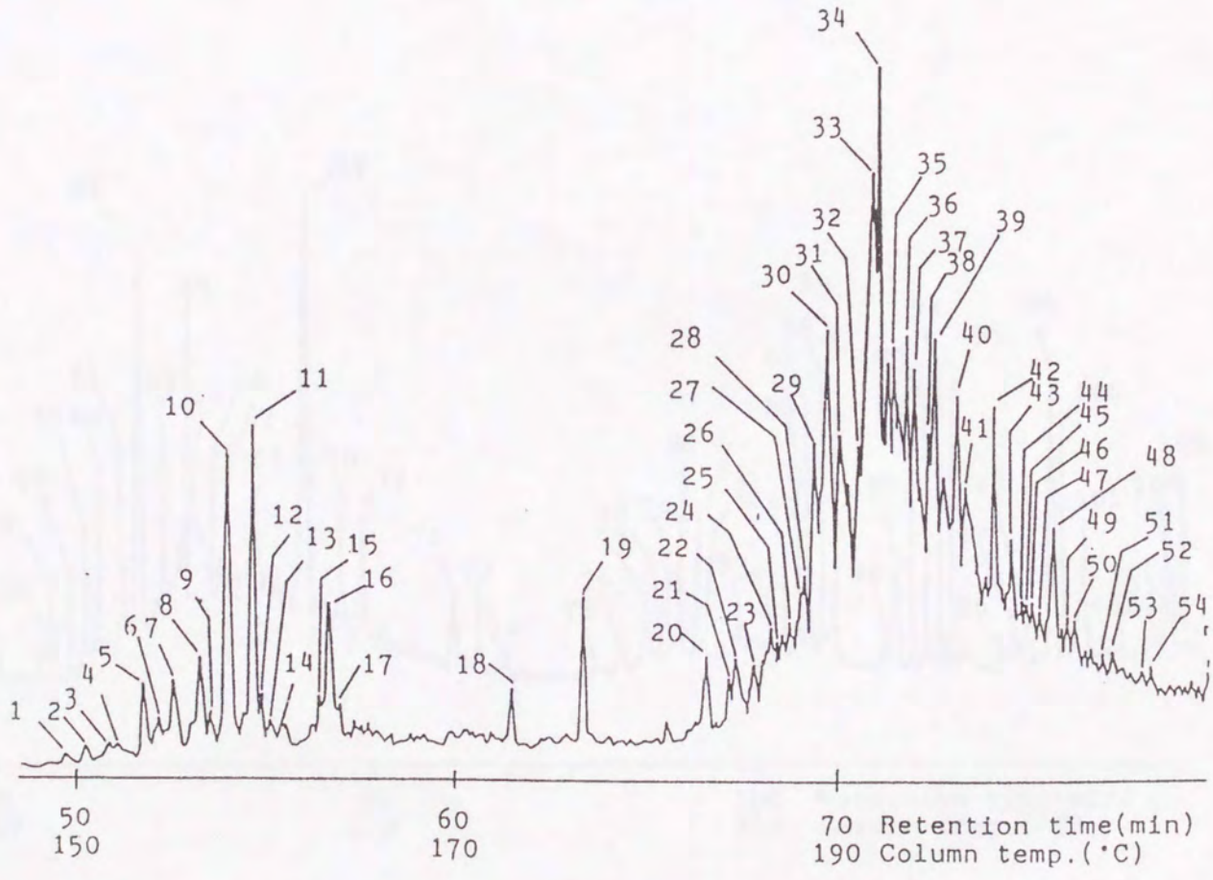


Figure 5-5 Gas chromatogram of GPC subfraction 3 from Yubari Sa fraction

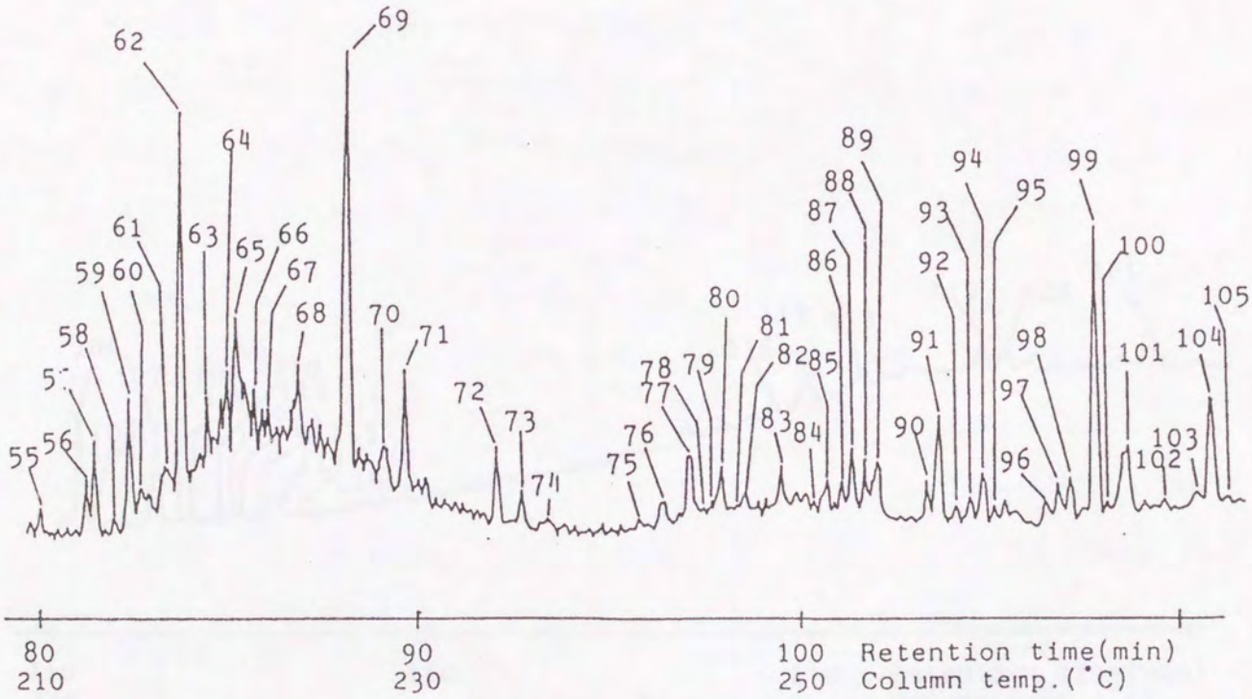


Figure 5-5 Continued

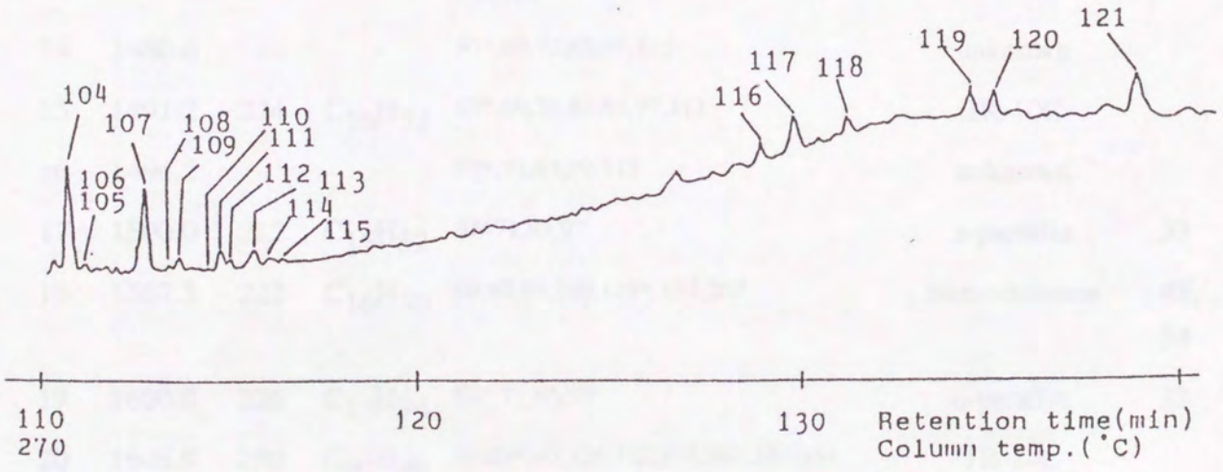


Figure 5-5 Continued

Table 5-12 Components detected in the GPC Fr.5 of Yubari Sa fraction

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
1	1388.8	168	$C_{12}H_{24}$	69*,83,97,111,167	1R-6C	
2	1400.0	198	$C_{14}H_{30}$	57*,71,85,99	n- paraffin	33
3	1405.3	224	$C_{16}H_{32}$	69*,83,97,111,126,167,195	1R-10C	
4	1413.3	224	$C_{16}H_{32}$	57,69*,83,97,111,167,181	1R-10C	
5	1426.9	-	-	57,71*,85,169	unknown	
6	1431.3	224	$C_{16}H_{32}$	57,69*,83,97,111,154,167,181	1R-10C	
7	1437.2	224	$C_{16}H_{32}$	55,57,69*,71,83,97,111,167	1R-10C	
8	1447.8	224	$C_{16}H_{32}$	55,69,83,97*,111,154,167	1R-10C	
9	1452.1	224	$C_{16}H_{32}$	55,69*,83,97,111,168,182	1R-10C	
10	1458.7	-	-	57*,71,85,97,155,169,197	unknown	
11	1468.3	-	-	57*,71,85,97,141,169	unknown	
12	1471.6	224	$C_{16}H_{32}$	57*,71,83,85,97,154,197	1R-10C	
13	1475.0	224	$C_{16}H_{32}$	55,57,69*,71,83,85,97,111,125,127, 154,169	1R-10C	
14	1480.6	-	-	57*,69,71,85,97,125	unknown	
15	1491.2	224	$C_{16}H_{32}$	57*,69,71,83,85,97,111	1R-10C	
16	1494.2	-	-	57*,71,85,99,113	unknown	
17	1500.0	212	$C_{15}H_{32}$	57*71,85,97	n-paraffin	33
18	1567.3	222	$C_{16}H_{30}$	69,82,95,109,123*,137,207	Homodrimane	48, 54
19	1600.0	226	$C_{15}H_{34}$	57*,71,85,97	n-paraffin	33
20	1646.9	280	$C_{20}H_{40}$	69,83*,97,111,125,167,181,223,251	1R-14C	
21	1656.9	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,83,97,111,125,167*	1R-14C	
22	1660.4	280	$C_{20}H_{40}$	55,57,69,71,85,97*,111,195,223,237	1R-14C	
23	1667.0	280	$C_{20}H_{40}$	69*,97,125,153,181,251	1R-14C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-12 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
24	1672.6	280	$C_{20}H_{40}$	69*,83,97,111,125,167,223	1R-14C	
25	1677.3	280	$C_{20}H_{40}$	69*,83,97,111,125,167,223	1R-14C	
26	1685.7	280	$C_{20}H_{40}$	83,111,139,153,181,223,237,251	1R-14C	
27	1687.8	280	$C_{20}H_{40}$	69*,83,97,111,125,153,167,168,251	1R-14C	
28	1691.1	278	$C_{20}H_{38}$	81,123,221*,249	2R-11C	
29	1691.9	280	$C_{20}H_{40}$	69,83,97*,111,125,139,153,167,223	1R-14C	
30	1700.0	280	$C_{20}H_{40}$	69*,83,97,111,125,139,153,167,223	1R-14C	
		240	$C_{17}H_{36}$	57*,71,85,99	n-paraffin	33
31	1704.5	278	$C_{20}H_{38}$	69*,83,97,111,221	2R-11C	
32	1712.3	280	$C_{20}H_{40}$	71,85,99*,111,223	1R-14C	
33	1715.7	280	$C_{20}H_{40}$	55,69,83,97*,111,125,139,167,209,223	1R-14C	
34	1718.7	280	$C_{20}H_{40}$	55,69,83,97*,111,125,167,223	1R-14C	
35	1726.6	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,83*,99,221	1R-14C	
36	1731.4	280	$C_{20}H_{40}$	57,69,83,99*,221	1R-14C	
37	1735.4	280	$C_{20}H_{40}$	57*,69,71,83,97,221	1R-14C	
38	1742.2	280	$C_{20}H_{40}$	55,69,83,97*,111,125,140,221,249	1R-14C	
39	1743.0	278	$C_{20}H_{38}$	69*,83,97,111,125,167,221	2R-10C	
40	1754.2	278	$C_{20}H_{38}$	69*,83,97,111,125,153,167,221	2R-10C	
41	1759.2	278	$C_{20}H_{38}$	123,137,151,165,193,207,221,235,249	2R-10C	
42	1771.8	-	-	57,71,85,99,113,127,141,211,225	unknown	
43	1777.0	278	$C_{20}H_{38}$	57*,71,85,99,111,123,137,221,235	2R-10C	
44	1779.8	278	$C_{20}H_{38}$	57*,69,71,83,85,97,111,123,137,221, 235,249	2R-10C	
45	1782.9	278	$C_{20}H_{38}$	57*,69,71,83,85,97,123,137,221,235, 249	2R-10C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-12 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
46	1785.0	264	$C_{19}H_{36}$	69,83,97*,123,151,165,221	2R-9C	
47	1788.2	292	$C_{21}H_{40}$	109,123,124,221,235*	2R-11C	
48	1800.0	254	$C_{18}H_{38}$	57*,71,85,99	n-paraffin	33
49	1808.2	264	$C_{19}H_{36}$	57*,71,85,113,123	2R-9C	
50	1813.7	262	$C_{19}H_{34}$	81,95,191,233,249	3R-5C	
51	1826.2	-	-	-	unknown	
52	1830.5	-	-	-	unknown	
53	1839.2	276	$C_{20}H_{36}$	95,135*,163,233,261	3R-6C	
54	1842.8	276	$C_{20}H_{36}$	81,191*,247,261	3R-6C	
55	1868.2	-	-	-	unknown	
56	1889.2	262	$C_{19}H_{34}$	55,81,95,,109,123,137,191,233,247, 262	3R-5C	
57	1900.0	268	$C_{19}H_{40}$	43,57*,71,85,99	n-Paraffin	33
58	1904.3	334	$C_{24}H_{46}$	209,277*,291,306,334	2R-14C	
59	1910.0	304	$C_{22}H_{40}$	81,95,109,123,137,151,191,233,247	3R-8C	
60	1918.0	-	-	69,83,97*,111	unknown	
61	1931.1	-	-	83,97,111,277*,278,305,334	unknown	
62	1936.2	262	$C_{19}H_{34}$	109,123,137,151,233*	Pimarane	48, 49, 55, 56, 58
63	1950.2	334	$C_{24}H_{46}$	69,83*,97,111,125,139,153,167,233, 277,305,334	2R-14C	
64	1955.6	-	-	97,149*,277	unknown	
65	1963.5	262	$C_{19}H_{34}$	95,109,123,137,191*,219,247,262	3R-5C	
66	1980.3	334	$C_{24}H_{44}$	95,109123,137,191*,233,247	3R-10C	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-12 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1]	Identified or possible structure[2]	Ref
67	1980.3	334	$C_{24}H_{46}$	57,69*,83,97,111,139,177,251,277,305 319	2R-14C	
68	2000.0	282	$C_{20}H_{42}$	57*,71,85,99	n-paraffin	33
69	2019.2	276	$C_{20}H_{36}$	95,109,123,137,163*,191,247,261	Isopimarane	48, 49, 55, 56, 58
70	2036.3	274	$C_{20}H_{34}$	123*,136,189,231,259	16αH or 16βH Phyllocladane	48, 55, 56
71	2047.3	276	$C_{20}H_{36}$	95,123,163*,191,233,261	Abietane	48, 49, 55, 56
72	2100.0	-	-	135,191*,247,303	unknown	
73	2106.5	-	-	135,191*,247,303	unknown	
74	2121.5	-	-	57,71,85,99	unknown	
75	2168.3	-	-	163,219,275,331	unknown	
76	2180.4	-	-	97,203,259,315*	unknown	
77	2200.0	-	-	163,219*,275,331	unknown	
78	2204.7	330	$C_{24}H_{42}$	69,111,147,203*,259,291,315	4R-2C	
79	2209.5	-	-	57,69,97,111,231,287	unknown	
80	2213.6	-	-	163,219*,275,331	unknown	
81	2221.5	-	-	163,219,275,331	unknown	
82	2225.7	310	$C_{22}H_{46}$	57*,71,85,99	Br-paraffin	
83	2246.0	-	-	177,233,289,345	unknown	
84	2260.9	372	$C_{27}H_{48}$	231,273,315	4R-9C	
85	2270.9	-	-	177,233*,289,345,373	unknown	
86	2280.3	-	-	177,233*,289,345	unknown	
87	2285.5	-	-	177,233*,289,345	unknown	

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-12 Continued

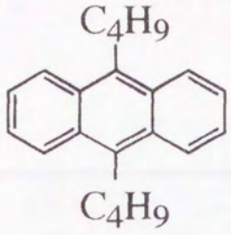
Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
88	2292.5	370	$C_{27}H_{46}$	177,233*,289,345	5R-5C	
89	2300.0	-	-	177,233*,289,345	unknown	
90	2328.3	-	-	205,261*,317,373	unknown	
91	2335.6	386	$C_{28}H_{50}$	57,71,85,205,245,261,301,315,343,373 386	4R-11C	
92	2344.7	386	$C_{28}H_{50}$	205,245,261*,317,373	4R-11C	
93	2353.5	-	-	191,275,303,359,387	unknown	
94	2362.6	372	$C_{27}H_{48}$	203,217,231,245,273,287,329,372*	4R(S)-10C	
95	2368.1	400	$C_{29}H_{52}$	189,245*,301,357	4R-7C	
96	2400.0	414	$C_{30}H_{54}$	219*,275,331,387	4R-10C	
97	2404.6	-	-	163,219,275,331,387,429	unknown	
98	2413.3	-	-	163,219,275,331,387*	unknown	
99	2426.9	414	$C_{30}H_{54}$	203,217,231,245,259,273,287,319,371	4R-12C	
100	2433.7	414	$C_{30}H_{54}$	57,71,85,219,275,331,387*,414	4R-12C	
101	2446.8	-	-	219,247,275,303,331,359,387*,415	unknown	
102	2468.3	-	-	231,287*,301,343,357,399,413	unknown	
103	2488.5	-	-	-	unknown	
104	2500.0	428	$C_{31}H_{56}$	217,231,245,287,329,385,428	4R(S)-14C	
105	2505.8	428	$C_{31}H_{56}$	341*,351,399,428	4R-13C	
106	2542.3	-	-	205,261,317,373,429	unknown	
107	2546.5	-	-	205,261,317,373,429	unknown	
108	2561.3	470	$C_{34}H_{62}$	175,217,329,371,413*,427	4R-16C	
109	2567.8	442	$C_{32}H_{58}$	111,149*,167,279,413	4R-14C	
110	2579.3	442	$C_{32}H_{58}$	85*,191,217,231,301,413	4R-14C	

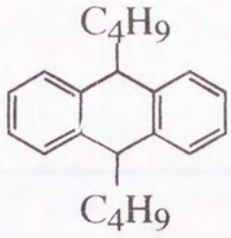
1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.

Table 5-12 Continued

Peak No.	Kovats index	M^+	Molecular formula	Major fragments[1)]	Identified or possible structure[2)]	Ref.
111	2589.3	-	-	443*	unknown	
112	2600.0	-	-	-	unknown	
113	2614.3	330	$C_{20}H_{42}$	109,123,136,149,167,191*,219,275, 315	4R-6C	
114	2623.3	454	$C_{33}H_{58}$	149,207,249,277,397*	5R-11C	
115	2632.5	-	-	-	unknown	
116	2923.8	-	-	-	unknown	
117	2941.7	370	$C_{27}H_{46}$	123,137*,149,163,205,259,355	5R-5C	
118	2962.9	370	$C_{27}H_{46}$	123,137,149,163,177,191,355	Pentacyclic triterpane	52
119	3037.0	412	$C_{30}H_{52}$	123*,137,149,177,191,205,259,369, 383	5R-8C	
120	3043.7	398	$C_{29}H_{50}$	123,179,189,191*,383	17aH,21bH-norhopane	59
121	3087.8	412	$C_{30}H_{52}$	137,191*,397	Gammacerane	50

1) *, Base peak 2) R, ring; 4(S), Steroid skeleton; 5(H), Hopanoid skeleton; Br, branched.





No. of ring	3.0	1.0
Average length of alkyl group	4.0	2.5

Scheme 5-4

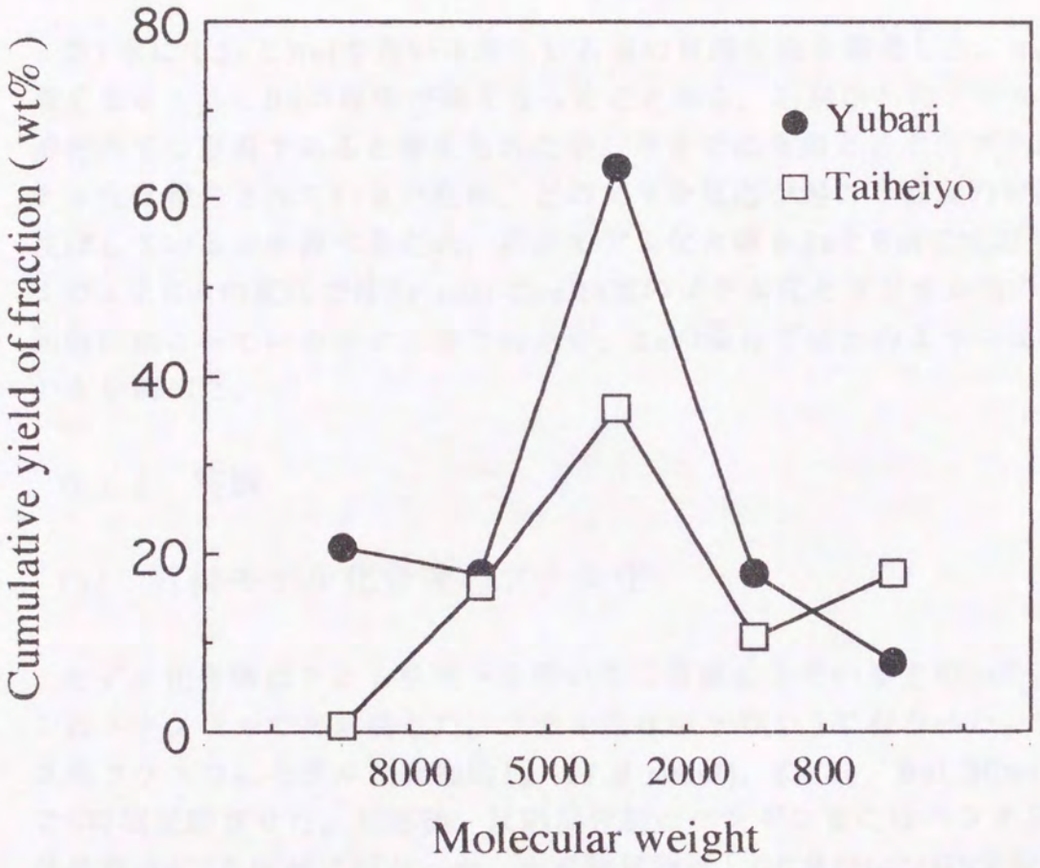


Fig. 5-6 Cumulative yields of GPC subfractions with various Mw
Mw range: over 8000; 8000 - 5000; 5000 - 2000;
2000 - 800; under 800.

第6章　亜鉛とヨウ化ブチルによる石炭の可溶化法での可溶化機構と反応活性種

6.1　石炭モデル化合物での反応

6.1.1　緒言

第1章にてZnとBuIを用いる新しい石炭の可溶化法を開発した。Bu-Pの収率が高くなると共にBSの収率が高くなったことから，石炭中へのブチル基の導入が可溶化の主な原因であると考えられたが，今までに亜鉛とヨウ化ブチルを用いたブチル化は報告されていないため，どのような反応が起こり石炭の可溶化に影響を及ぼしているかを調べるため，石炭モデル化合物をZnとBuIで反応させた。カドミウムとBuIの反応では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事が示唆されたが，Znの場合ではどのような反応が起こっているか調べた。

6.1.2　実験

(1)　石炭モデル化合物のブチル化

モデル化合物はアントラセンを除いては市販品をそのまま用いた。アントラセンはメタノールで再結晶した。ブチル化は以下のように行なった。100 mlのナス型フラスコにモデル化合物約1g (11.9 mmol)，Zn 8g，BuI 30mlを加え130℃で5時間反応させた。反応後，反応混合物はベンゼンまたはペンタンで抽出し，後処理は4.2と同様に行なった。生成物は秤量しGC及びGC/MSで分析した。反応率は4.2と同様にして求めた。

(2)　機器分析

GC及びGC/MSは4.2と同様にして行なった。ただしGCのカラムはキャピラリーカラム0.28 mm×12 m; SE-52を用いた。

6.1.3　結果と考察

4.3.2にて示したように石炭は2－3環の芳香環がメチレン，エチレン，エーテル結合により架橋された構造と考えられるため，石炭モデル化合物として多環芳

香族化合物，エーテル及びメチレン，エチレン架橋を持つ化合物を選び，反応させた。

多環芳香族化合物として1-メチルナフタレン，アセナフテン，フェナントレン，アントラセンを選び反応させた時の反応率と生成物の収率をTable 6-1に示す。反応率はいずれも高く，フェナントレン，アントラセンでは100%であった。4.3.2のようにして生成物のMSスペクトルを調べると，Scheme 4-1に示したようなBSD，BAD，BDADの3つのタイプが生成していた。アントラセンではBADタイプの生成物が多く生成したが，1-メチルナフタレン，アセナフテン，フェナントレンではBSDタイプの方が多く生成し，化合物によって生成物のタイプが異なることがわかる。

ZnとBuIでの石炭の可溶化反応でもCdの反応の場合と同様に，芳香環にブチル基が置換した生成物と付加した生成物が認められたため，反応させたモデル化合物に1個ブチル基が置換した生成物のブチル基が，*n*-ブチルか，*s*-ブチル化を4.3.2と同様にして調べた結果をTable 6-2に示す。反応させた全てのモデル化合物において*n*-ブチル基以外に異性化した*s*-ブチル基もモデル化合物に導入されていたため，Znの反応でもFriedel-Crafts型のブチル化が起こっていることがわかる。またBADタイプのブチル基が芳香環に付加した生成物も存在していたため，ラジカル型のブチル化も起こっていることが推定された。

メチレン，エチレン結合は石炭中の芳香環をつなぐ主要な架橋結合のひとつとして知られているため，これらの架橋結合が開裂するかどうか調べるため，ジフェニルメタンとビベンジルを反応させた結果をTable 6-3に示す。両方の化合物ともにBSDが多く生成したが，ジフェニルメタンではベンジルトルエンが，ビベンジルではベンジルトルエン，ベンチルベンゼン，ジフェニルメタンが生成した。これらは架橋結合が開裂した生成物であり，ZnとBuIではメチレンエチレン架橋が開裂することがわかった。柘植と田代はジフェニルメタンにあるメチレン架橋はFriedel-Crafts型の反応では，そのベンゼン環にアルキル基が多くなればなるほど開裂しやすくなることを報告している[30]。すなわち今回のモデル化合物では芳香環にアルキル基が付いていないため，これらの架橋結合は開裂しにくく，石炭ではその芳香族骨格に多くのアルキル基が置換しているため，石炭中ではこれらの架橋結合はいくぶん開裂しやすいと考えられる。またCdとBuIでジフェニルメタンを反応させたときに認められた1,1,2,2-テトラフェニルエタンが6.2%認められた。以上よりZnとBuIでの反応ではメチレン，エチレン架橋は開裂することがわかった。しかし第5章で夕張炭と太平洋炭のヘキサン可溶化物の詳細な分析結果から石炭中ではこれらの開裂反応により，低分子量成分が生成するほどにはメチレン・エチレン架橋は開裂していないこともわかる。

石炭中のもう1つの重要な架橋結合として，エーテル結合がある。エーテル架橋を持つ化合物としてジフェニルエーテル，2-メトキシナフタレン，ジベンジル

エーテルを選び，反応させた結果をTable 6-4に示す。ジフェニルエーテルではブチル基が置換したBSDのみが生成しただけでエーテル架橋は開裂しなかった。メトキシナフタレンではメトキシナフタレンのBSDとBADが生成したが，それ以外にブトキシナフタレンのBSDとBADも生成した。この生成物はO-メチルのエーテル架橋が開裂した生成物であり，この種のエーテル架橋は開裂する事がわかった。ジベンジルエーテルの生成物は全てエーテル架橋が開裂しており，ベンチルベンゼンとそのBSDとトルエンのBSDが多く生成していた。MSスペクトルではトルエンのBSDとベンチルベンゼンのBSDは区別が出来ないためこれらをまとめて示した。また生成物のガスクロマトグラムでは非常に多くの生成物が出来ていたため，成分の同定はあまり出来なかった。以上よりZnとBuIの反応ではアリールエーテル架橋は開裂しがたいが，アルキルエーテル架橋は開裂することがわかった。

6.2 有機亜鉛化合物を用いた石炭の可溶化

6.2.1 緒言

ZnとBuIの反応では反応中にヨウ化亜鉛 (以下ZnI_2) を生成させ，これを触媒にしてFriedel-Crafts型の石炭のブチル化を目的としたものであるが，上記のように多環芳香族化合物をZnとBuIで反応させるとブチル基は芳香環に置換するだけでなく，付加もしていた。反応活性種はZnI_2とBuIと考えていたが，これら化学種ではブチル基の付加物の生成は説明できないため，他に反応活性種があることが示唆される。ZnI_2が生成するときにはジブチル亜鉛 (以下 Bu_2Zn と略す) やヨウ化ブチル亜鉛 (以下 BuZnIと略す) が生成すると考えられるため[62, 63] (Eq.6-1)，これらの有機亜鉛化合物の反応活性種としての可能性を検討した。

$$2\,C_4H_9I + 2\,Zn \longrightarrow 2\,C_4H_9ZnI \rightleftharpoons (C_4H_9)_2Zn + ZnI_2 \quad (6\text{-}1)$$

6.2.2 実験

6.2.2.1 石炭試料

夕張炭(C, 85.5wt%; H, 6.0wt%; Odiff., 8.5wt%; Ash, 6.0wt%)を100メッシュ以下に粉砕し，60℃，真空下で恒量になるまで乾燥してから反応に用いた。

6.2.2.2 有機亜鉛化合物の合成

有機亜鉛化合物の合成は全て窒素雰囲気下で行なった。Bu_2Znは以下のようにして合成した[62]。銅亜鉛カップル52.3g (Zn0.82 mol，銅 0.082 mol)，BuI36.8g (0.20 mol)および臭化ブチル27.4g (0.20 mol)を300 mlなす型フラスコに入れ加熱撹拌した。反応終了後，減圧して未反応のハロゲン化ブチルを取り除いてから，Bu_2Znを真空蒸留し，34－35℃/1mmHgの留分を集めた。

BuZnIは2通りの方法で合成した[63, 64]。銅亜鉛カップル35g (Zn0.48 mol，銅 0.055 mol)，BuI12.5g(0.068 mol)及び酢酸エチル8.3g (0.094 mol)を300 ml三ツ口フラスコに入れ，90℃で撹拌した。反応が始まるとBuI42.3g (0.23 mol)を滴下し，1時間撹拌した。反応後内容物をろ過し，酢酸エチルと未反応のBuIを減圧にして蒸発させ， BuZnIの濃度が2.5 mol dm^{-3}になるまでテトラヒドロフラン(以下THFと略す)を加え，THF溶液で用いた。もうひとつの方法はBu_2Zn15g (0.08 mol)に過剰量のハロゲン化亜鉛(0.19 mol)を加え70℃で1時間撹拌し，室温まで冷却後上澄み液を集め，それをそのまま反応に用いた。この上澄み液は BuZnIのBu_2Zn溶液である。 BuZnIは固体なので，THF溶液若しくはBu_2Znとの混合溶液で反応に用いた。

6.2.2.3 石炭のアルキル化

夕張炭1gと所定量の有機亜鉛化合物及びハロゲン化アルキルを100 mlなす型フラスコ若しくは100 mlオートクレーブに入れ，所定時間，130－180℃で反応させた。オートクレーブはハロゲン化ブチル亜鉛のTHF溶液の反応時のみ用い，あとの反応はなす型フラスコを用いた。反応後，フラスコの内容物をゆっくりと水に注ぎ入れてから，生成物は希塩酸で洗浄し，ついでハライドイオンが検出されなくなるまで，温水で繰り返し洗浄した。Bu-Pは60℃真空下で恒量になるまで乾燥し，収量を求めた。Bu-Pは60℃でベンゼンにて抽出し，BSを得た。Bu-PとBSの収率はそれぞれ，夕張炭とBu-Pをベースに計算している。

6.2.2.4 機器分析

IRスペクトルは3.2.4と同様にして測定した。NMRスペクトルは日本電子社製JNM FX-90Q とGSX 400を用い，2.2.4と同様にして測定した。GSX 400の測定は大阪大学工学部分析センターに依頼した。

6.2.3 結果と考察

6.2.3.1 ブチル亜鉛化合物を用いた石炭の可溶化

まずBu_2ZnとBuZnIを用いて夕張炭を処理した。Bu_2ZnとBuZnIはエーテル系の溶媒中ではシュレンク平衡の状態にあることが知られている(Eq.2)。

$$Bu_2Zn + ZnI_2 \rightleftharpoons 2\,BuZnI \qquad \text{(Eq.6-2)}$$

この平衡はTHF中ではBuZnIの方に完全に片寄っていることが知られているため[65]，BuZnIはTHF溶液で用いた。Bu_2ZnとBuZnIそれぞれ単独で夕張炭と反応させたときの反応条件とBu-P，BSの収率をTable 6-5に示す。Bu_2ZnとBuZnIそれぞれ単独ではベンゼンへの溶解度は最高でも約37%と低かった。またBuZnIの反応では溶媒として用いたTHFの分解生成物がBu-PとBSに混入していた[66]。

次にZn/BuI系での石炭の可溶化では，これらブチル亜鉛化合物はBuIと共存していると考えられるため，BuIの添加効果を検討した。BuZnIのTHF溶液の反応では，反応中でTHFが分解したため，Bu_2Zn溶液で用いた (以下ではこの混合溶液を$BuZnI(Bu_2Zn)$と表す)。Bu_2Znと$BuZnI(Bu_2Zn)$のそれぞれの反応で，BuIを加え夕張炭を反応させたときのBuIの添加量とBu-PとBS収率の関係をFig. 6-1, 2に示す。BuIの添加量が増えるとBu-PとBSの収率は高くなり，Bu_2Znの場合では193%と93.7%に，$BuZnI(Bu_2Zn)$では189%と93.9%と著しく増大した。これらの可溶化度はZn/BuI系の石炭の可溶化結果に匹敵する。$BuZnI(Bu_2Zn)$の反応ではBu_2Znの場合よりも少量のBuIの添加で，高いベンゼンへの溶解度が達成されたため，式6-3－5に示す様にBu_2Znの場合でも反応中にBuZnIが生成し，これ

$$Coal-H + Bu_2Zn + BuI \longrightarrow Coal-Bu + BuZnI + Butane \qquad \text{(Eq.6-3)}$$

$$Coal-2H + Bu_2Zn + 2BuI \longrightarrow Coal-2Bu + ZnI_2 + 2Butane \qquad \text{(Eq.6-4)}$$

$$Bu_2Zn + ZnI_2 \longrightarrow 2BuZnI \qquad \text{(Eq.6-5)}$$

が反応活性種となっているのではと考えられたため，夕張炭1gをBuZnI5.8gとBuI16gで130℃，5時間反応させた(この条件はFig.2のBuI16gの反応条件に相当する)。しかしBu-PとBSの収率はそれぞれ131%と51.2%と低く，ベンゼンにはあまり溶解しなかった。すなわち石炭をベンゼンによく溶解させるにはBuZnI，Bu_2ZnおよびBuIの3種が必要であることがわかった。

$BuZnI(Bu_2Zn)$が石炭の可溶化に非常に効果が見られたため，この溶液中にBuZnIがどの程度含まれているか調べた。$BuZnI(Bu_2Zn)$溶液を加水分解し，発生するブタンガスと水溶液中の亜鉛とヨードイオンを定量したところ，BuZnI約1.0 molにBu_2Zn0.8 molから成ることがわかった。またこの溶液中にどのような

化学種が存在するのか，BuZnIとBu_2Znが相互作用をしているのかを調べるため，BuZnI(Bu_2Zn)溶液とBu_2Znの^1H と^{13}C NMRスペクトルを測定した。Table 6-6に示すようにBuZnI(Bu_2Zn)溶液とBu_2Znはほとんど同じ^1H と^{13}C NMRスペクトルである事がわかった。BoersmaとNoltesはハロゲン化エチル亜鉛(ハロゲン=Cl，Br，I)とジエチル亜鉛の混合物を非プロトン性，非極性溶媒中で^1H NMRスペクトルを測定し，ハロゲン化エチル亜鉛とジエチル亜鉛の間ではエチル基の交換が起こり，1セットのトリプレットとカルテットのピークしかないことを報告している[67]。それゆえBuZnI(Bu_2Zn)溶液でもBuZnIとBu_2Znとの間で交換反応が起こり，1種類のブチル基のピークしかないと考えられた。

6.2.3.2 ハロゲン化アルキルのアルキル基の長さが溶解度に及ぼす影響

有機亜鉛化合物を用いた石炭の反応では，BuIを添加するとBu-Pのベンゼンへの溶解度が著しく増大するが，用いるハロゲン化アルキルのアルキル基の長さが溶解度にどのような影響を与えるのか，炭素数が1－6までのヨウ化アルキルを用いてそれぞれBuZnI(Bu_2Zn)とBu_2Znで夕張炭を反応させ，ベンゼンへの溶解度を調べた。Figure 6-3にアルキル基の長さとBu-P，BS収率との関係を示す。Bu-Pの収率はアルキル基が長くなるほど高くなり，ほぼ直線関係となっていることから，一定量のアルキル基が石炭中に導入されることがわかった。ベンゼンへの溶解度はエチル基の場合を除いて，いずれも高く83%以上がベンゼンに溶解した。有機亜鉛化合物による石炭の可溶化では，ヨウ化メチルを用いた場合でも，ベンゼンへの溶解度は高かったが，一般にアルキル化による石炭の可溶化では，石炭中に導入されるアルキル基の長さが長くなるほど，Bu-Pのベンゼンへの溶解度が高くなることが知られている[8, 20]。そのためこのアルキル化ではヨウ化アルキルのアルキル基とBu_2Zn若しくはBuZnIのブチル基の両方が石炭中に導入されているのではないかと考えられたため，アルキル基の導入について検討した。

夕張炭をBuZnI(Bu_2Zn)と^{13}Cでラベルしたヨウ化メチル($^{13}CH_3I$)，CH_3I及びBuIで反応させた時のBSの^{13}C NMRスペクトルをFig. 6-4に示す。$^{13}CH_3I$でのBSはδ=10－30 ppmに$^{13}CH_3$によるブロードなバンドが盛り上がっており，BS中にメチル基が導入されていることがわかる。またCH_3IとBuIで処理したBSのスペクトルはよく似ており，δ=14.0と22.9 ppmのシグナルはそれぞれ芳香環に導入されたブチル基のC_δとC_γに帰属されるため[68]，ブチル亜鉛化合物からのブチル基もBS中に導入されていることもわかった。また$^{13}CH_3$ 化BSのスペクトルにおいて，10－22 ppmの間のバンドは芳香環に直接置換したメチル基に帰属され，22－30 ppmのバンドは還元的に導入されたメチル基に帰属されるため，BuZnI(Bu_2Zn)とハロゲン化アルキルの石炭の可溶化反応ではアルキル基は芳香

環に置換と付加をすることがわかった。この結果は第5章のZn/BuIによる石炭の可溶化物の分析結果および6.1のモデル化合物の反応結果とも一致する。

6.2.3.3 BuZnXとBuXのハロゲン元素の違いによる可溶化

上述のようにBuZnXとBuXのハロゲン元素はヨウ素の反応しか検討していないため，BuZnXとBuXのハロゲンの種類が可溶化に及ぼす影響を調べた。夕張炭をBuZnX(Bu_2Zn)，(X=Cl, Br, I)とBu_2ZnおよびBuX(X=Cl, Br, I)で反応させたときの，Bu-PとBSの収率と反応条件をTable 6-7に示す。BuZnX(Bu_2Zn)を用いた場合はハロゲンの種類によらず，Bu-Pのベンゼンへの溶解度は高いが，Bu_2Znを用いた場合ではBuClとBuBrの反応ではBu-Pのベンゼンへの溶解度は低かった。特にBuClの場合ではBu-Pの収率はBu_2Znの方がBuZnX(Bu_2Zn)よりも高いにもかかわらず，ベンゼンへの溶解度はBu_2Znの方が低かった。またBuIの場合も上記のものと同様に，BuZnX(Bu_2Zn)がBu_2Znよりも可溶化に効果が見られた。これらの結果からBuZnXが石炭の可溶化により効果があることがわかった。

6.2.3.4 石炭の可溶化機構

Table 6-7に示したようにBuZnX(Bu_2Zn)とBuXの反応はBu_2ZnとBuXの場合よりも石炭の可溶化に効果が見られた。6.1.3の石炭モデル化合物の反応で，Zn/BuI系の反応ではFriedel-Crafts型とラジカル型のブチル化が競争的に起こっていることが示唆され，Friedel-Crafts型の反応ではブチル基の置換反応が，ラジカル型の反応ではブチル基の付加反応が起こると考えられる。一般にアルキル化による石炭の可溶化反応では，アルキル基の付加反応の方が置換反応よりも可溶化に効果があることが知られている。BuZnI(Bu_2Zn)とBuI，Bu_2ZnとBuIの反応で，上記の2種のアルキル化が起こっていると推察されたため，両反応で導入されるブチル基の導入数がBS収率に及ぼす影響を調べ，Fig. 6-5にその結果を示す。ブチル基の導入数はブチル化によるH/C比の変化，炭素収支及び物質収支の3通りで計算し，平均した。ブチル基がBu-Pに多く導入されると両反応のBS収率は約90%とほとんど同じで高いが，ブチル基導入数が100炭素当り12個程度では，BuZnX(Bu_2Zn)で90%ベンゼンに可溶化するが，Bu_2Znの反応では30%しか可溶化しない。これらの結果からBu_2ZnとBuIの反応では反応の初期はFriedel-Crafts型のブチル化が主に起こり(Eq. 6-3, 4)，反応が進行するとBuZnIの生成量が増え(Eq. 6-4, 5)，ラジカル型のブチル化の方が優勢に起こるのではないかと考えられる。すなわちBuZnI(Bu_2Zn)とBuIの反応ではラジカル型のブチル化が主に起こっていると予想される[69]。

そこでBuZnX(Bu_2Zn)とBuIの反応ではラジカル型のブチル化(ブチル基の付加

反応)が優勢に起こっているかどうか確かめるため，Fig. 6-5に示したブチル基導入数が12の場合のBuZnI(Bu_2Zn)とBu_2Znの反応によるBu-PのFT-IRスペクトルを測定し，それらの差スペクトルと共にFig. 6-6に示す。もしBuZnI(Bu_2Zn)とBuIの反応でブチル基の付加反応が起こるのであれば，1600 cm^{-1}の芳香環のC=Cの伸縮振動と900－700 cm^{-1}の芳香環のC－H面外変角振動によるピークは小さくなり，還元により生成するメチンのC－H伸縮振動によるピークは大きくなると予想される。それぞれBuIとBuZnI(Bu_2Zn)，Bu_2Znの反応からのBu-Pの差スペクトルでは1600 cm^{-1}に負のピーク，2959 cm^{-1}に正のピーク，900－700 cm^{-1}の負のピークが認められた。これらの結果からBuIとBuZnI(Bu_2Zn)の反応ではブチル基の付加反応が優勢に起こっていることがわかった。すなわちBuIとBuZnI(Bu_2Zn)の反応はBuIとBu_2Znの反応よりも石炭の可溶化に効果がある事がわかった。

6.3　結論

Zn/BuI系の石炭の可溶化反応では，いかなる反応が起こり石炭がベンゼンに溶解するのかを調べるため，石炭モデル化合物を反応させたところ以下の結果を得た。

1　多環芳香族化合物の反応から，ブチル基は芳香環に置換と付加する。
2　アリールエーテル架橋は開裂しがたいが，脂肪族エーテル架橋は容易に開裂する。
3　メチレン，エチレン架橋は一部開裂する。
4　ジフェニルメタンからはメチレン部分で縮合したと考えられる1,1,2,2-テトラフェニルエタンが生成する。

上記の結果から，Zn/BuI系の石炭の可溶化反応で石炭が溶剤によく溶解するのはブチル基の導入による芳香環のπ－π相互作用の開裂，および脂肪族エーテル架橋と脂肪族架橋が一部開裂するためであることがわかった。またZn/BuI系の石炭の可溶化反応では，ブチル基は芳香環に置換と付加をしたことから，Friedel-Crafts型のブチル化とラジカル型のブチル化が競争的に起こっていることが示唆された。

またBuZnIとBu_2ZnをZn/BuI系の反応活性種としての可能性を検討したところ以下の結果を得た。

1　BuZnI，Bu_2Znそれぞれ単独で夕張炭を処理しても，ベンゼンへの可溶化にはあまり効果は認められないが，BuIを加えて反応させると，Bu-Pは90%

以上ベンゼンに可溶化し，Zn/BuI系の場合と同様な可溶化効果が認められた。

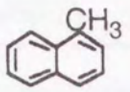
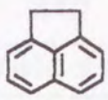
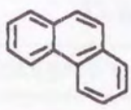
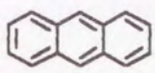
2　Bu_2ZnとBuIの反応中にBuZnIが生成することが考えられたため，BuZnIとBuIで夕張炭を反応させたが，Bu-Pのベンゼンへの溶解度は51.2%と低く，石炭をベンゼンによく可溶化させるためには，BuZnI，Bu_2Zn及びBuIの3種が必要であることがわかった。すなわちZn/BuI系の反応活性種はBuZnI，Bu_2Zn及びBuIの3種の化合物であることがわかった。

3　BuZnI(Bu_2Zn)と$^{13}CH_3I$，CH_3IおよびBuIで反応させた夕張炭のBSの^{13}C NMRスペクトルから，有機亜鉛化合物のアルキル基とヨウ化アルキルのアルキル基の両方がBS中に導入されることがわかった。

4　BuZnX(Bu_2Zn)とBuX，Bu_2ZnとBuXの2つの方法で反応させた夕張炭Bu-PのIRスペクトルから，Bu_2ZnとBuXの反応では主にアルキル基の置換反応が起こり，BuZnX(Bu_2Zn)とBuXではアルキル基の付加反応が起こるため，ベンゼンへの溶解度が高いことが示唆された。

上記のことから，Zn/BuIの石炭の可溶化ではBuZnI，Bu_2ZnおよびBuIの3種が反応活性種であり，石炭をベンゼンによく溶解させるには3つの化学種が必要であり，Bu_2ZnとBuIの反応では主にFriedel-Crafts型のブチル化(置換反応)が起こり，BuZnI(Bu_2Zn)とBuIの反応で主にラジカル型のブチル化(付加反応)が起こるのではないかと考えられる。Bu_2ZnとBuIの反応では，反応中で生成するBuZnIのため，次第にBuZnI (Bu_2Zn)型の反応に変わると考えられる。またBuZnI (Bu_2Zn)型の反応がBu_2ZnとBuIの反応よりも石炭の溶剤への溶解に効果があることがわかった。

Table 6-1 Results of butylation of polynuclear aromatic compound

	Reactant			
				
Conversion/%	80	93	100	100
Product [1]	Yield of fraction/area%			
BSD of reactant	65.4	51.1	42.0	7.3
BAD of reactant	15.8	20.4	20.5	43.7
BDAD of reactant	1.8	-	-	0.2

1) BSD, Mono and polybutyl-substituted derivatives; BAD, Polybutylated dihydroreactant; BDAD, Butyldiaddition derivatives.

Table 6-2 Rearrangement of the butyl group of the monobutyl substitured model compounds

Model compound	Yield of the fraction/area%	
	n-butyl	*s*-butyl
1-Methylnaphthalene	29.6	5.8
Acenaphthene	14.6	1.6
Phenanthrene	15.0	2.6
Anthracene	0.9	Nil
Diphenylmethane	34.0	14.5
Bibenzyl	42.6	15.6
Diphenyl ether	45.7	7.0

Table 6-3 Results of butylation of diphenylmethane and bibenzyl

	Reactant	
	Diphenylmethane	Bibenzyl
Conversion/%	44.7	43.6
Product 1)	Yield of fraction/area%	
BSD of reactant	59.0	69.1
Benzyltoluene	9.7	0.5
Pentylbenzene	-	2.8
Diphenylmethane	-	0.5
1,1,2,2-tetraphenyl-ethane	6.2	-

Table 6-4 Results of butylation of ether-linkage containing compounds

	Reactant		
	Diphenyl ether	2-Methoxy-naphthalene	Dibenzyl ether
Conversion/%	39.7	95.4	100
Product 1)	Yield of fraction/area%		
BSD of reactant	92.2	29.5	Nil
BAD of reactant	Nil	23.4	Nil
BSD of butoxy-naphthalene	--	7.1	--
BAD of butoxy-naphthalene	--	26.2	--
BSD of toluene and pentylbenzene	--	--	51.3
BSD of benzyltoluene	--	--	28.2

Table 6-5 Yields of butylated products (Bu-P) and benzene soluble products (BS) of Yubari coal treated with either of butylzinc iodide (BuZnI) or dibutylzinc (Bu_2Zn)

Butylzinc compound[a]	Reaction temp/ °C	Reaction time/h	Yield (wt%, daf) [b]	
			Bu-P	BS
BuZnI 15ml	140	6.0	133	27.3
BuZnI 15ml	140	6.0	142	35.7
BuZnI 35ml	140	6.0	151	37.4
BuZnI 15ml	130	5.0	140	34.6
Bu_2Zn 4g	180	2.2	114	20.5
Bu_2Zn 7g	180	2.2	134	26.7
Bu_2Zn 7g	130	5.0	109	11.0
Bu_2Zn 10g	180	2.3	130	28.5
Bu_2Zn 12g	180	2.7	138	30.7
Bu_2Zn 15g	180	2.7	140	37.1

a) BuZnI in THF (2.5 mol dm^{-3}) was used and reacted in an autoclave. b) Bu-P and BS yields are based on the Yubari coal and Bu-P, respectively.

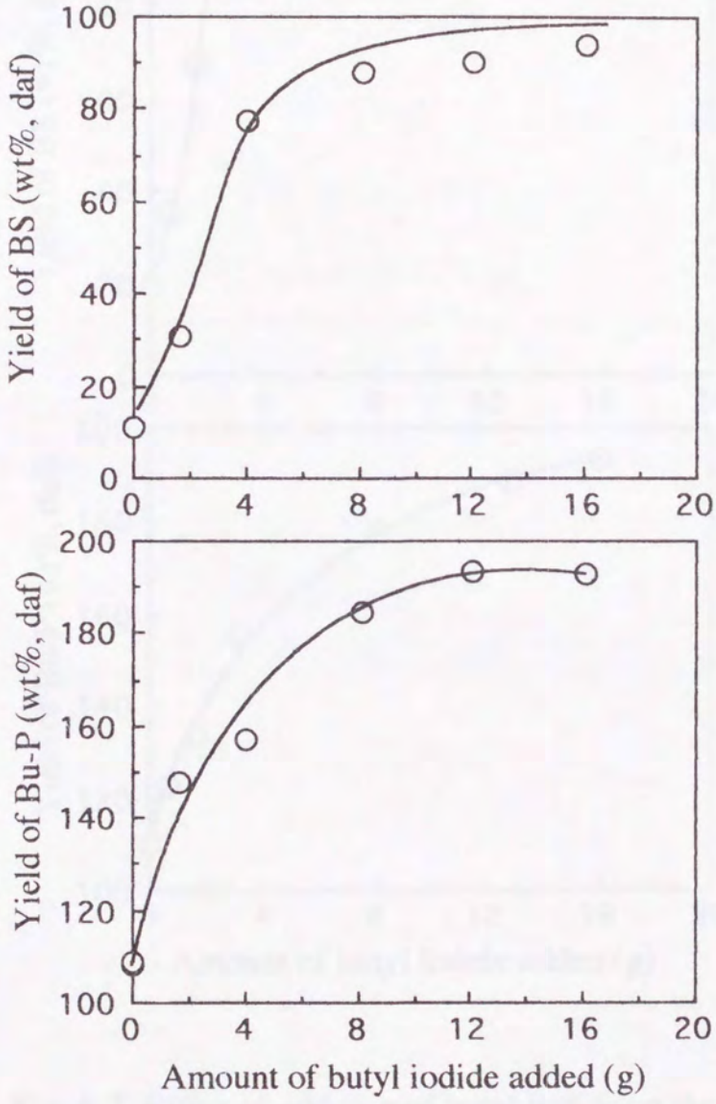


Fig. 6-1 Effect of addition of butyl iodide on the yield of butylated products (Bu-P) and benzene soluble product (BS) : Yubari coal/ Bu_2Zn=1g/7g; reaction was carried out in a glass flask at 160°C (bath temp).

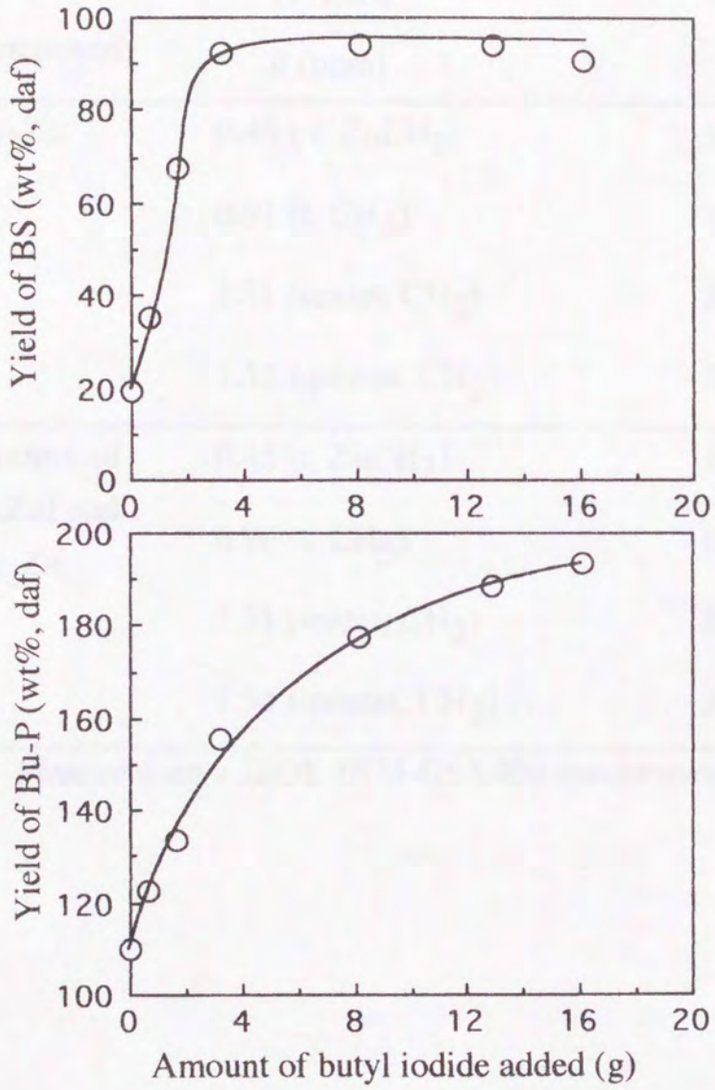


Fig. 6-2 Effect of addition of butyl iodide on the yields of Bu-P and BS: Yubari coal/ BuZnI (Bu_2Zn) = 1 g/ 11 g; reaction was carried out in a glass flask at 160 °C (bath temp).

Table 6-6 ^{1}H and ^{13}C NMR spectral data of butylzinc compounds[1)]

Compound	^{1}H NMR δ (ppm)	^{13}C NMR δ (ppm)
Bu_2Zn	0.40 (t, $ZnCH_2$)	14.1(CH_3)
	0.91 (t, CH_3)	16.0(CH_2Zn)
	1.31 (sextet, CH_2)	28.8(CH_2)
	1.55 (quintet, CH_2)	29.5(CH_2)
Mixture of BuZnI and Bu_2Zn	0.45 (t, $ZnCH_2$)	14.1(CH_3)
	0.90 (t, CH_3)	16.1(CH_2Zn)
	1.31 (sextet, CH_2)	28.9(CH_2)
	1.54 (quintet, CH_2)	29.3(CH_2)

1) Measured on a JEOL JNM-GSX400 spectrometer.

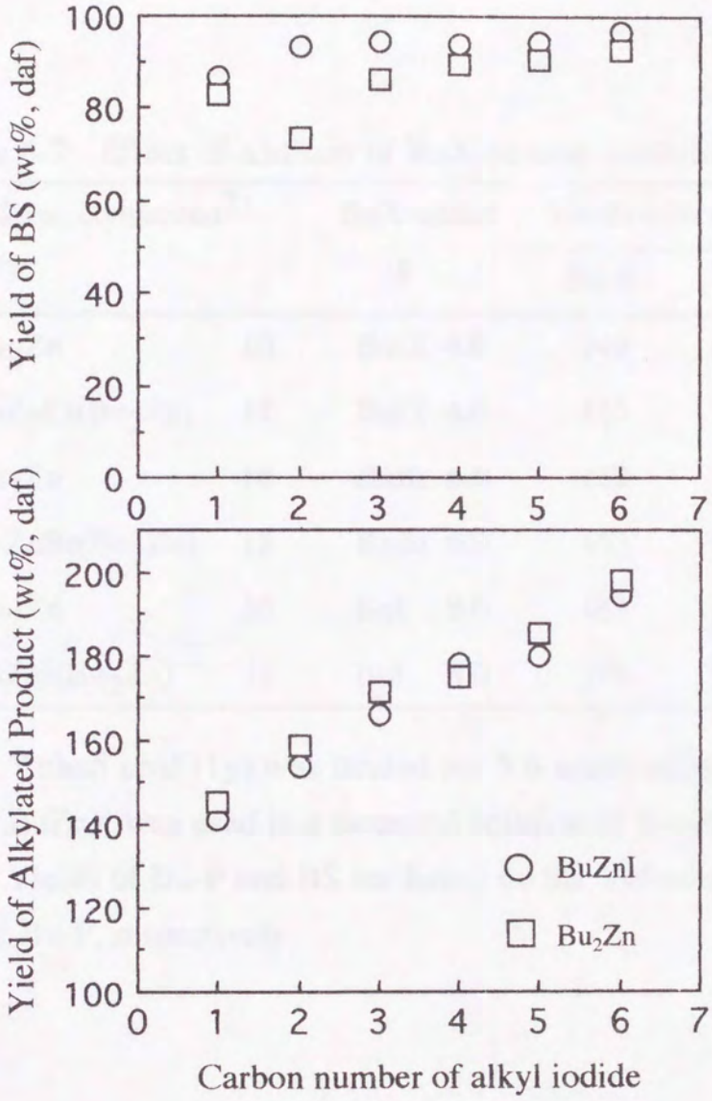


Figure 6-3 Relation between the yield of BS and the chain length of alkyl iodide: Reaction was carried out in a glass flask.

Table 6-7 Effect of addition of BuX on coal solubilization[1)]

Butylzinc compound[2)] /g		BuX added /g		Yield (wt%, daf)[3)]	
				Bu-P	BS
Bu_2Zn	10	BuCl	4.0	144	48.8
$BuZnCl(Bu_2Zn)$	12	BuCl	4.0	133	73.3
Bu_2Zn	10	BuBr	6.0	132	50.6
$BuZnBr(Bu_2Zn)$	12	BuBr	6.0	155	96.1
Bu_2Zn	10	BuI	8.0	185	87.7
$BuZnI(Bu_2Zn)$	11	BuI	8.0	178	93.8

1) Yubari coal (1g) was treated for 5 h under reflux.

2) BuZnX was used in a saturated solution of Bu_2Zn.

3) Yields of Bu-P and BS are based on the Yubari coal and Bu-P, respectively.

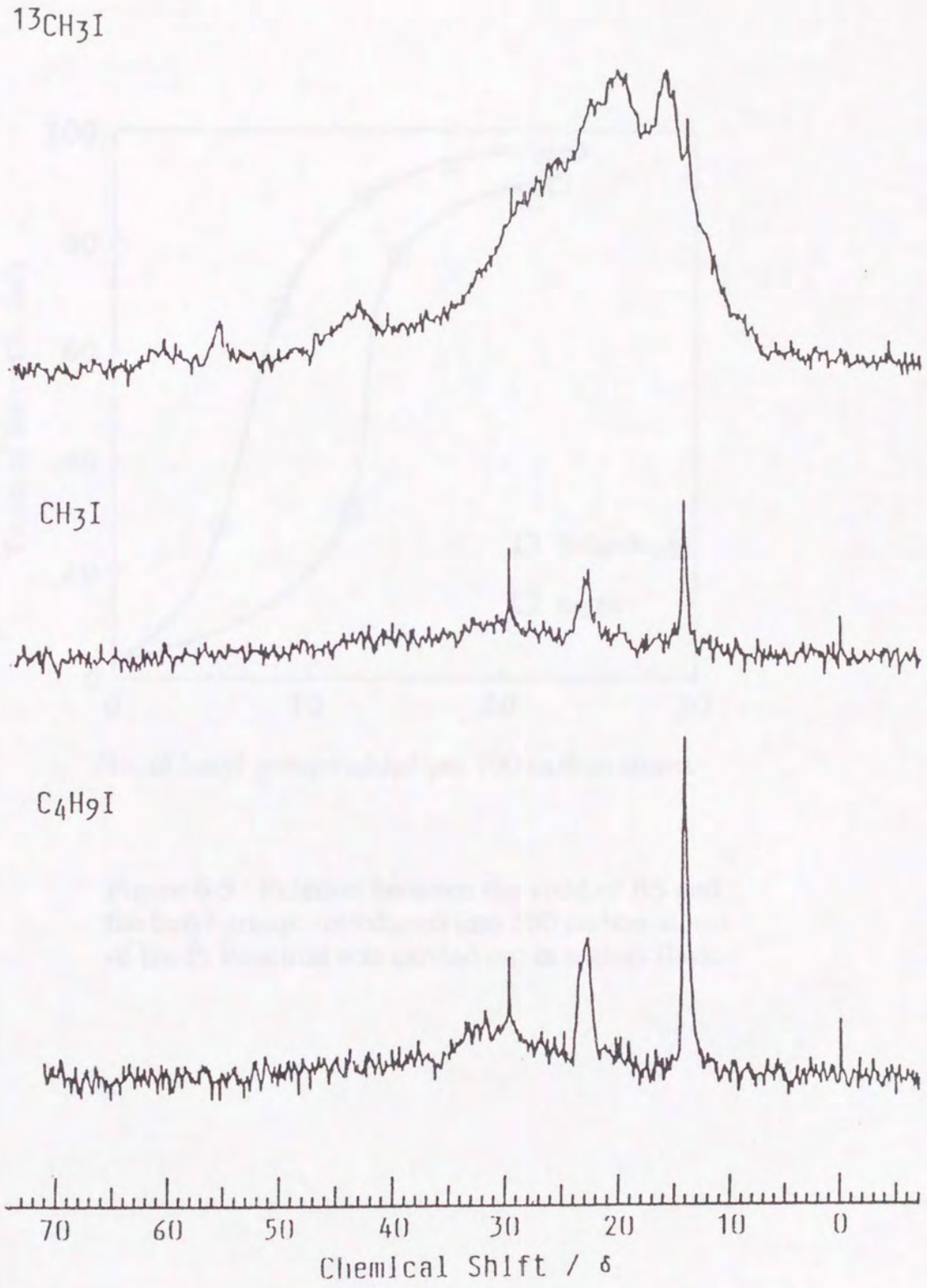


Figure 6-4 ^{13}C NMR spectra of the BS of alkylated Yubari coal treated with $^{13}CH_3I$, CH_3I, or BuI and BuZnI in the presence of Bu_2Zn

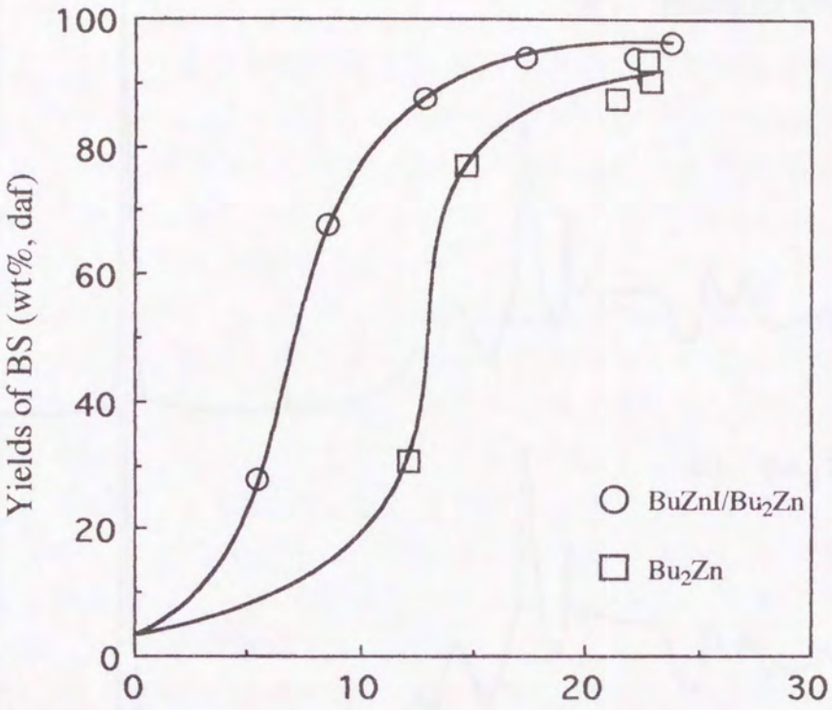


Figure 6-5 Relation between the yield of BS and the butyl groups introduced into 100 carbon atoms of Bu-P: Reaction was carried out in a glass flask.

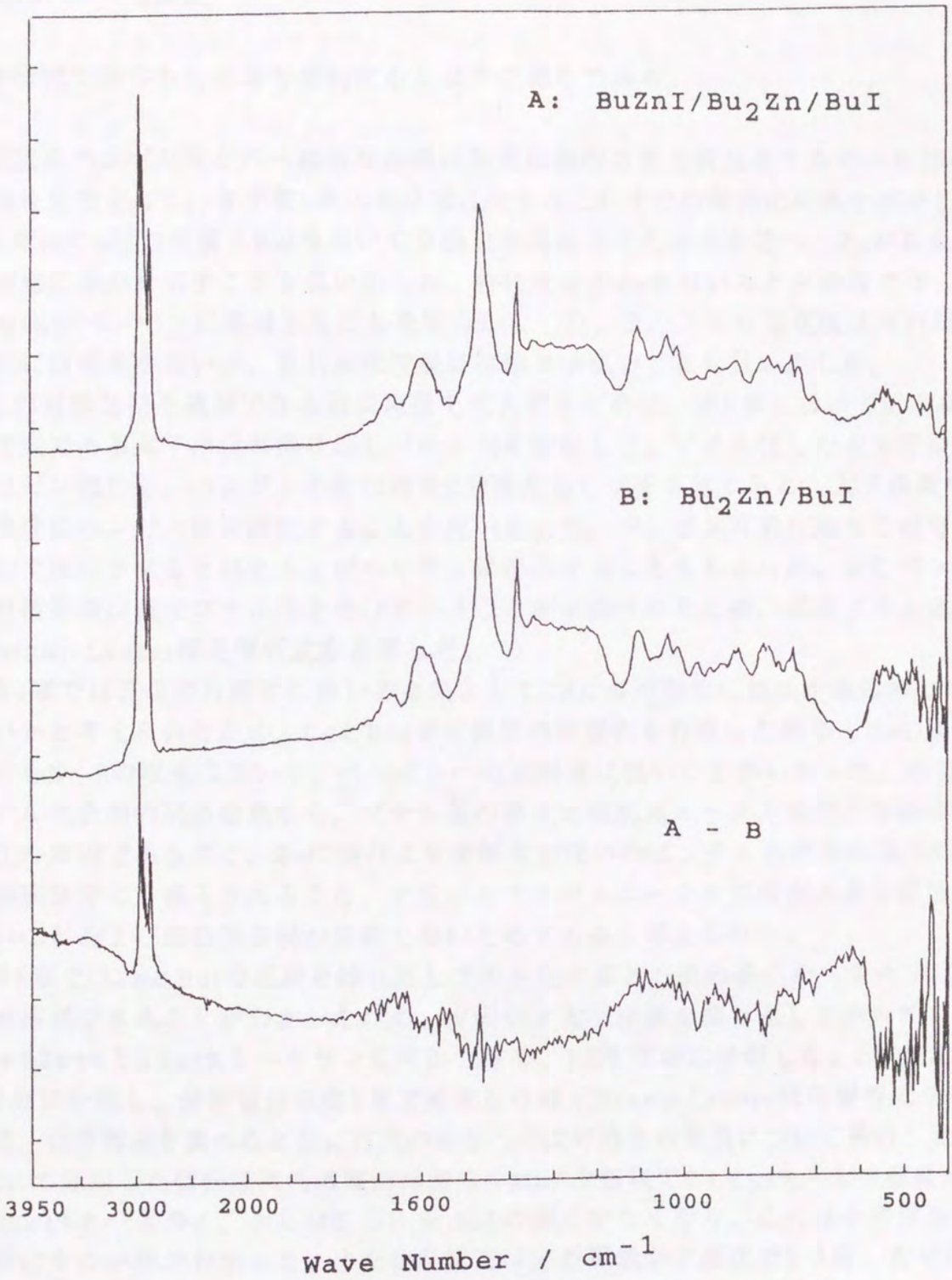


Figure 6-6 FT-IR spectra of the butylated Yubari coal and their difference spectrum

第7章　総括

本研究で得られた結果を要約すると以下の通りである。

石炭をベンゼンなどの一般的な溶剤に高度に溶解させる新規なアルキル化法の開発を目的として，まず第1章に本研究に関するこれまでの研究の結果を紹介し，第2章にて4種の金属とBuIを用いて夕張炭を反応させた結果を述べ，Znが石炭の可溶化に効果を示すことを見い出した。特に大量のZnを用いると夕張炭では90wt%がベンゼンに溶解することを明らかにした。またこの可溶化法は高石炭化度炭には効果が高いが，低石炭化度炭には効果が低いことも見い出した。

この可溶化法を適用できる石炭炭種を拡大するために，第3章において低石炭化度炭である太平洋炭の繰り返しブチル化を検討した。ブチル化した太平洋炭をベンゼン抽出し，ベンゼン不溶化物を2回繰り返しブチル化すると，太平洋炭でも高度にベンゼンに可溶化することを見い出した。ベンゼン可溶化物をこの可溶化法で反応させるとほとんどがヘキサンに溶解することもわかった。またベンゼン可溶化物は還元ブチル化を受けていることが示唆されたため，還元ブチル化用のBrown-Ladner構造解析式を考案した。

第4章では石炭の可溶化に用いる金属としてCdにも可溶化に効果があるのではないかと考えられたため，CdとBuIで夕張炭の可溶化を行なった結果，Znの場合よりもBu-Pの収率は高いが，ベンゼンへの溶解度は低いことがわかった。石炭モデル化合物の反応結果から，ブチル基の導入と脂肪族エーテル架橋の開裂が可溶化の原因であること，Znの場合より溶解度が低いのはブチル基が芳香環以外に脂肪族部分にも導入されること，アリールアルキルエーテル架橋があまり開裂しないことおよび脂肪族架橋が開裂しないためであると考えられた。

第5章ではZnとBuIで石炭を繰り返しブチル化すると石炭の多くをヘキサンにまで可溶化できることがわかったため，夕張炭と太平洋炭を繰り返しブチル化し，夫々83wt%と55wt%をヘキサンに可溶化させ，HSを詳細に分析した。HSはCCで7留分に分別し，分別留分は第3章で考案した修正Brown-Ladner構造解析式を用いて，化学構造を調べると共に石炭の溶剤への高可溶化の原因について検討した。CCにて分別した留分は極性溶媒溶出留分(PM)が夕張炭で54.2wt%，太平洋炭で56.2wt%と一番多く，次にME, BE,Sa,MAの順で少なくなり，このほかの留分は非常に少ない事がわかった。また化学構造は芳香環数が夕張炭で1-3環，太平洋炭で1-2環と今までに報告されている値より小さく，脂肪族側鎖の平均の長さが2－3とブチル基よりも短かいことがわかった。このためこの可溶化法では還元型のブチル化が起こっていると推定された。CC分別留分のPM，ME，BE，MA及びSa留分は更にGPCで分別した。Sa留分は夕張炭のみGC/MSで分析したが，今までに報告されていないバイオマーカーが見い出され，これはこの可溶化法が

温和なため分解されずにヘキサンに溶解したためであると推察された。GPCにて分別された留分でMwが800以下の収量が夕張炭で7.7%，太平洋炭で17.8%と極めて少ないことから，水素化分解や還元アルキル化のような架橋結合の開裂による低分子量成分が生成する反応は起こっていない事がわかった。以上の結果からZn/BuI処理により石炭が溶剤に高度に溶解するのは，石炭構造中の架橋結合の開裂があまり起こっていないことから，芳香族構造が還元ブチル化のため破壊されπ-π相互作用が弱められることと芳香環の還元による脂肪族化が主な原因であると推察された。

第6章ではZn/BuI系での石炭モデル化合物の反応結果から，石炭が溶剤によく溶解するのはブチル基の導入による芳香環のπ－π相互作用の開裂，脂肪族エーテル架橋と脂肪族架橋が一部開裂するためであることがわかった。これは石炭可溶化物から推定された結果と一致した。またZn/BuI系の石炭の可溶化反応では，ブチル基は芳香環に置換と付加をしたことから，フリーデルクラフト型のブチル化とラジカル型のブチル化が競争的に起こっていることが示唆された。

また，Zn/BuIの石炭の可溶化ではBuZnI，Bu_2ZnおよびBuIの3種が反応活性種であり，石炭をベンゼンによく溶解させるにはこの３つの化学種が必要であることがわかった。Bu_2ZnとBuIの反応では主にFriedel-Crafts型のブチル化(置換反応)が起こり，BuZnI(Bu_2Zn)とBuIの反応で主にラジカル型のブチル化(付加反応)が起こるのではないかと推定された。またブチル基の付加反応の方が置換反応よりも石炭の溶剤への溶解に効果があることがわかった。

この可溶化法では130℃，常圧という非常に温和な反応条件で，ヘキサン可溶化物には低分子量成分が含まれていなかったため，石炭構造をあまり破壊せずに溶剤に溶解してきたと考えられ，石炭の分子量分布を調べるには適した方法である事がわかった。ヘキサン可溶分中の芳香環は還元ブチル化されており，そのままでは芳香環数などの骨格構造に関する情報は得ることができないため，これらの情報を得るには溶剤可溶化物の脱水素化などの前処理をする必要があると考えられる。

また反応活性種は当初期待した発生期のヨウ化亜鉛とBuIではなく，BuZnI，Bu_2ZnおよびBuIの3種の化合物であることを明らかにし，反応中ではフリーデルクラフト型とラジカル型のブチル化が競争的に起こっていると推察されたが，今までにそのような反応は報告されていないため，ラジカルの直接の観察を行ない，有機亜鉛化合物による反応機構の解明が残された課題である。

公表論文

本研究に関して公表した論文は以下の通りである。

1. " Coal Solubilization with Metal-Alkyl Halide System under Mild Conditions"
H. Tsukashima, T. Kato, Y. Yoneyama, Y. Sakai
Fuel Process. Technol., **14**, 193 (1986)

2. " Increase of Solvent-Soluble Products of Coal by Repeated Butylation with Zinc and Butyl Iodide under Mild Conditions"
Y. Yoneyama, Y. Yamamura, K. Hasegawa, T. Kato
Bull. Chem. Soc. Jpn., **64**, 1669 (1991)

3. " 還元アルキル化による石炭の溶解 -ベンゼン可溶分の繰り返し還元メチル化について-"
加藤勉，山本至臣，長谷川淳，米山嘉治，塚島　寛
日本エネルギー学会誌，71，1108 (1992)

4. " Coal Solubilization with Cadmium and Butyl Iodide under Mild Conditions"
Y. Yoneyama, H. Nakayama, H. Nishi, T. Kato
Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, 1067 (1992)

5. " Model Compound Studies of Coal Liquefaction with Zinc-Butyl Iodide under Mild Conditions "
Y. Yoneyama, Y. Akaki, T. Kato
Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, 3959 (1989)

6. " Active Species in Zn-Butyl Iodide System for Coal Solubilization "
Y.Yoneyama, K. Gonda, T. Kato
Chem. Lett., **1992**, 843

7. " Solubilization of Coal by The Treatment with Butylzinc Compounds under Mild Conditions -Active Species in a Zinc-Butyl Iodide System for Coal Solubilization- "
Y. Yoneyama, T. Kato, M. Mizutani, K. Gonda
Bull. Chem. Soc. Jpn., in press

8. "亜鉛とヨウ化ブチルを用いる石炭の可溶化法により得られた夕張炭と太平洋炭の溶剤可溶化物の分析"

米山嘉治，喜多理，吉本修一，西村尚之，野口みのり，牧野勲，
樋口陽子，加藤彰，加藤勉
日本化学会誌，印刷中

関連論文

1. "アルキル化による石炭の可溶化 -ジグライムを溶媒とした石炭の繰り返し還元メチル化-"

加藤勉，厚主文弘，大川浩志，米山嘉治，塚島　寛
燃料協会誌，64，321 (1986)

参考文献

1) 相田哲夫，日本エネルギー学会誌，73，42 (1994)

2) Given P. H., Marzec A., Barton W. A., Lynch L. J., Gerstein B. C., *Fuel*, 65, 155 (1986)

3) Derbychire F., Marzec A., Schulten H. -R., Wilson M. A., Davis A., Tekely P., Delpuech J. -J., Jurkiewics A., Bronnimann C. E., Wind R. A., Maciel G. E., Narayan R., Bartle L., Snape C., *Fuel*, 68, 1091 (1989)

4) Nishioka M., *Fuel*, 71, 941 (1992)

5) Sternberg H. W., Dell Done C. L., Pantages P., Moroni E. C., Markby R. E., *Fuel*, 50, 432 (1971)

6) Sternberg H. W., Dell Done C. L., *Fuel*, 53, 172 (1974)

7) Burk E. H., Sun J. Y., "Report of the NSF Workshop on the Fundamental Organic Chemistry of Coal," University of Tennessee, Knoxville, 1975

8) Stock L. M., *Coal Science*, 1, 161 (1982)

9) 加藤　勉，福島伸利，宇佐見四郎，長谷川　淳，塚島　寛，燃料協会誌，63，246 (1984)

10) Wachowska H. M., *Fuel*, 58, 99 (1979)

11) Franz J. A., Skins W. E., *Fuel*, 57, 502 (1978)

12) Niemann K., Hombach H. P., *Fuel*, 58, 853 (1979)

13) Ignasiak B. S., Gawlak M., *Fuel*, 56, 216 (1977)

14) Miyake M., Sukigara M., Nomura M., *Fuel*, 59, 638 (1980)

15) Miyake M., Uematsu R., Nomura M., *Chem. Lett.*, 1984, 535

16) Miyake M., Yamamoto S., Nomura M., *Fuel Process. Technol.*, 14, 201 (1986)

17) Kroeger C., de Vries H., *Liebig Ann.*, 653, 52 (1962)

18) Schlosberg R. H., Gorbaty M. L., Aczel T., *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4188 (1978)

19) Denson D. D., Burkhouse D. W., personal communication

20) Larsen J. W., Kuemmerle E. W., *Fuel*, 55, 162 (1976)

21) Sharma D. K., Sarkar M. K., Mirza Z. B., *Fuel*, 64, 449 (1985)

22) Kovacic P., Oziomek J., *J. Org. Chem.*, 29, 100 (1964)

23) Liotta R., *Fuel*, 58, 724 (1979)

24) Liotta R., Rose K., Hippo E., *J. Org. Chem.*, 46, 277 (1981)

25) Ignasiak B. S., Carson D. W., Gawlak M., *Fuel*, 58, 833 (1979)

26) Miyake M., Stock L. M., *Energy Fuels*, 2, 815 (1988)

27) Chatterjee K., Miyake M., Stock L. M., *Prep. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.*, 35, 46 (1990)

28) Chatterjee K., Miyake M., Stock L. M., *Energy Fuels*, 4, 242 (1990)

29) Bimer J., *Koks Smola Gaz*, 19, 28 (1974)

30) Ouchi K., Yokoyama Y., Kato T., Itoh H., *Fucl*, 60, 1115 (1987)

31) 柘植乙彦，田代昌士，コールタール，14，513 (1962)

32) Brown J. K., Ladner W. R., *Fuel*, 39, 87 (1960)

33) Stenhagen E., Abrahamson S., Mclafferty F. W., "Registry of Mass Spectral Data," John Wiley & Sons, New York (1974)

34) 佐々木慎一，大橋守，質量スペクトル演習，南江堂 (1971)

35) Stobart S. R., Zaworotko M. J., *Fuel*, 64, 1623 (1985)

36) 中村真一，修士論文，富山大学 (1983)

37) Sayles D. C., Khrasch M. S., *J. Org. Chem.*, 26, 4210 (1961)

38) Sawatzky H., George A. E., Smiley G. T., Montogomery D. S., *Fuel*, 55, 16 (1976)

39) 伊牟田和敏，大内公耳，燃料協会誌，52，896 (1973)

40) Iwata K., Itoh H., Ouchi K., *Fuel Process. Technol.*, 3, 25 (1980)

41) Iwata K., Itoh H., Ouchi K., *Fuel Process. Technol.*, 3, 221 (1980)

42) 加藤　勉，橋本茂樹，塚島　寛，燃料協会誌，60，426 (1980)

43) 加藤　勉，孕石貴幸，和田清人，山下剛，塚島　寛，燃料協会誌，60，968 (1980)

44) 加藤　勉，三宅博之，厚主文弘，塚島　寛，燃料協会誌，63，748 (1984)

45) 加藤　隆，博士論文，北海道大学 (1987)

46) Kovats E., *Helv. Chim. Acta*, 41, 1915 (1958)

47) Alexander A. P., Nadezhda S. V., Zinaida K. Z., *Org. Geochem.*, 8, 269 (1985)

48) Hazai I., Alexander G., Essiger B., Szekely T., *Fuel*, 67, 973 (1988)

49) 長谷川　淳，加藤　勉，島崎長一郎，篠田　操，宮本真敏，吉村敏章，作道栄一，日本化学会誌，1991，1661

50) 池辺　清，江藤勝清，尾崎　萃共訳，石油炭化水素化学，1巻，共立出版　p 260

51) Anders D. E., Robinson W. E., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 661 (1971)

52) Wang T. -G., Simoneit B. R. T., Philip R. P., Yu C. -P., *Energy Fuels*, 4, 177 (1990)

53) Philip R. P., Gilbert T. D., Friedrich J., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1173 (1981)

54) Richardson J. S., Miller D. E., *Anal. Chem.*, 54, 765 (1982)

55) Noble R. A., Alexander R., Kagi R. I., Knox J., *Org. Geochem.*, 10, 825 (1986)

56) Livsey A., Gouglas A. G., Connan J., *Org. Geochem.*, 6, 73 (1984)

57) Schmitter J. M., Sucrow W., Arpino P. J., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 2345 (1982)

58) Hazai I., Alexander G., Szekey T., *J. Chromatography*, 367, 117 (1986)

59) Philip R. P., *Mass spectrometry Review*, 4, 1 (1985)

60) Ouchi K., Imuta K., *Fuel*, 42, 445 (1963)

61) Ignasiak B. S., Chakrabbartty S. K., Berkowitz N., *Fuel*, 57, 578 (1978)

62) Noller C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 594 (1929)

63) Blaise E. E., Picard J., *Ann. Chim. (Paris)*, 25, 257 (1908)

64) Shanked R. S., Schechter H., *J. Org. Chem.*, 24, 1825 (1959)

65) Evance D. F., Wharf I., *J. Chem. Soc.*, 1968, 783

66) Smith D. B., Skinner A. C., *J. Chem. Soc.*, 1963, 577

67) Boersma J., Noltes J. G., *J. Organometal. Chem.*, 8, 551 (1967)

68) Alemany L. B., King S. R., Stock L. M.., *Fuel*, 57, 738 (1978)

69) Smith D. B., Quen W. J., *J. Chem. Soc.*, 1960, 3319

謝　辞

本研究をまとめるにあたり，ご指導いただきました大阪大学野村正勝教授に深く感謝いたします。また，本研究にあたり，多くのご助言をいただきました長井利一教授に深く感謝いたします。

本研究は富山大学工学部にて行なわれたものです。本研究を行なうにあたりご指導，ご助言いただきました加藤勉教授に深く感謝いたします。また旧工業化学科有機工業化学講座卒業生に感謝いたします。GC/MSの測定にあたりいろいろと無理を聞いていただいた篠田　操技官に感謝いたします。

本研究は大阪大学工学部応用化学科野村研に文部省内地研究員として派遣されていたときにまとめたものです。本研究をまとめるにあたり，三浦雅博助教授，村田聡助手には貴重なご助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。また野村研の日下部祐子さんと学生の方たちには研究をまとめるにあたりご協力いただきました。ここに深く感謝いたします。