還元アルキル化による石炭の溶解

(1) 石炭メチル化物について

第12回石炭科学会議講演 (1975.12.7~8)

富山大学 塚島 寛, 加藤 勉, 脇田 文雄
車 哲治, 根井仁三郎

1. 緒 論

石炭の可溶化は石炭の有効利用と石炭の構造研究上きわめて重要であり、ことに後者の場合にはその構造を破壊しないで可溶化することが望ましい。可溶化の方法としては水素化分解が従来おこなわれてきたが概して高温高压を要し熱分解が伴うとされている。それ故フェノールと *p*-トルエンスルホン酸とをもちいた K. Ouchi¹⁾らの研究、CS₂を溶媒に、45℃で瀝青炭を塩化プロピルでアルキル化した C. Kröger^{2,3)}の研究および W. Hodek⁴⁾の瀝青炭のアルキル化に関する報告などはいずれもこの温度による影響が考慮されている。一方 H. W. Sternberg^{5~7)}はこれまでとは幾分異なった方法で石炭をアルキル化し、すなわち多環芳香族構造よりなる石炭においても室温にてテトラヒドロフラン (THF) を溶媒として、アルカリ金属と少量の電荷移動剤とで処理すると石炭構造の一部がアニオン化し、これにハロゲン化アルキルを作用させると石炭中へアルキル基が導入され、かつこのアルキル化石炭はベンゼンに非常によく溶解すると報告した。その後この反応をコールタールビッチのベンゼン不溶分に適用してコークス化性、黒鉛化性を調べた I. Mochida⁸⁾の研究および酸素ならびに炭素の結合状態より流動性を調べた H. M. Wachowska⁹⁾の研究および B. N. Nandi¹⁰⁾の研究がある。本報ではこの方法を夕張炭、太平洋炭、天北炭に適用した。とくにベンゼン溶解度21%の夕張炭ビリジン抽出物が、メチル化によって90%以上ベンゼンに溶解したので、さらにこれを溶剤分別して IR、高分解能 NMR 分析をおこないその構造を調べた。またそれらの含酸素基含量についても一部調べた。石炭抽出物に関する研究は戦後も多くおこなわれ、武谷ら^{11~16)}の高分解能 NMR による研究、大内ら^{17~21)}の夕張炭抽出物の特定析出物を対象とした研究、吉井ら^{22,23)}の大夕張炭抽出物に関する研究があり、構造解析に関する総説も武谷ら²⁴⁾により発表されている。

2. 実 験

2.1 試 薬

ナフタレン (特級)、塩酸ヒドロキシルアミン (特級)、ベンゼン (一級)、よう化メチル (一級)、醋酸バリウム (一級)、金属カリウム (試薬用) は市販品をそのままちい、アセトン (特級)、無水醋酸 (一級) は蒸留しておのおの56~57℃留分、138~139℃留分を集め使用した。またビリジン (一級)、*n*-ヘキサン (特級)、THF (一級) は下記のように精製してもちいた。ビリジン; KOH で乾燥後蒸留して114~115℃留分を集めた。*n*-ヘキサン; 68~69℃蒸留々分を、500℃で5時間活性化したアルミナカラムを通し不純物ベンゼンを除去した。THF; 金属カリウム (K) を入れて48時間窒素気流中で還流後、CuCl (0.5%) を加えて窒素雰囲気下で蒸留し、65~66℃留分を集めた。

2.2 試 料

夕張炭、太平洋炭、天北炭はいずれも200メッシュ下に粉碎してもちいた。また夕張炭ビリジン抽出物²⁵⁾は粉碎試料 (60メッシュ下) 50g にビリジン 300ml を加え、温浸抽出法により温度90℃、窒素雰囲気内で5時間ごとに10回繰り返しビリジン抽出した後ビリジンを除去して (UV で確認)、60℃、P₂O₅ 上で恒量となるまで真空乾燥した。

2.3 試料のアニオン化

実験装置を Fig. 1 に示した。120ml の THF と 4.4g の金属 K を容量 300ml の三角フラスコに入れ、これに 0.3g のナフタレンを添加して窒素雰囲気下に室温でかく拌した。装置は同時に6個設置し、24時間後3個 (空試験用) より正確にそれぞれ 1ml ずつとり出し、これらを 50ml の脱炭酸水で稀釈、48時間加水分解した後 N/100-HCl 溶液で滴定した。他の3個 (本試験用) には24時間後試料石炭をそれぞれ 6g 加え、24時間ごとに前と同様かく 1ml ずつとり出して加水分解後滴定した。

Fig. 1 Apparatus

$$n = 1.201F(V - V_0)/W \cdot C \quad \dots\dots\dots (4)$$

n ; 100 炭素原子当りの負電荷数

F ; $N/100\text{-HCl}$ soln. のファクター

V, V_0 ; 本試験ならびに空試験溶液の総量を 滴定するに要した $N/100\text{-HCl}$ soln. の容量

W ; 試料 (g)

C ; 試料の炭素含有量 (%)

コールアニオン生成量すなわち試料 100 炭素原子当りの負電荷数は本試験(1), (2), (3)と空試験(2), (3)における滴定値の差⁶⁾から(4)式を用いて算出した。なおアニオン生成量は原則として試料添加より72時間後に測定したが、夕張炭と天北炭については330時間後の

生成量についても調べた。

2.4 アニオン化試料のメチル化

反応終了後、アニオン懸濁液から金属Kを除き、内容物を氷水で冷却しながら上部よりよう化メチル 10 ml, THF 30 ml の混合液を30分間で滴下, 引き続き室温で2時間かく拌反応した。この間内容物は暗褐色から褐色に変化した。反応後これを 600 ml のエタノール中に注ぎ出し, 遠心分離器で分離して, 上澄液により素イオン²⁶⁾が認められなくなるまでアルコールと次に水で洗滌を繰返し, 60℃, P_2O_5 上で恒量になるまで真空乾燥した。

2.5 ベンゼン溶解度

重量既知の回転子を入れた薄肉遠沈管 (100 ml) に, 乾燥試料 1~2 g を秤取してこれにベンゼン約 70 ml を加え, 恒温槽内に (30℃) 固定して磁気かく拌器でかく拌溶解した。槽内よりとりだした遠沈管はそのまま遠心分離器にかけて上澄液を除き, 残渣にはあらたにベンゼンを添加して上澄液が無色になるまでこの操作を繰り返した。残渣は 60℃, SiO_2 上で遠沈管が恒量になるまで真空乾燥し残渣量よりベンゼン溶解度を求めた。

2.6 溶剤分別

n -ヘキサン抽出ならびにアセトン抽出とも前記ピリジン抽出法におけると同様に処理し, Fig. 2 の分別系統図に従って分別した。ただし 試料/溶剤比は 15 g/150 ml とし, かく溶剤の沸点温度でかく拌抽出した。またかく抽出物中の抽出溶剤はできるだけ共沸を利用して除去し最後に十分水洗して 60℃, P_2O_5 上で真空乾燥した。

Fig. 2 Schematic diagram

2.7 元素分析と分子量の測定

炭素、水素は柳本製の元素分析装置をもちい、窒素およびイオウは JIS M 8813—1963 (セミマイクロエルダール法、燃焼容量法) に準じて測定した。また分子量は溶剤可溶性試料について、日立-Parkin Elmer 製 115 型分子量測定装置をもちい、蒸気圧平衡法により CHCl_3 を溶媒として測定した。なお濃度依存性を有するため 0.1~1.0% 範囲で濃度を変えて 3 点以上測定し無限稀釈における値を採用した。

2.8 赤外線吸収スペクトル (IR) の測定

試料濃度を 0.3% とし、KBr 錠剤法²⁷⁾ によりかく吸収帯の比吸収係数を求めた。なかんずく 3030, 2920 cm^{-1} の吸収帯は R. A. Friedel²⁸⁾ の、また 1600 cm^{-1} 以降のかく吸収帯は 1800 cm^{-1} と 700 cm^{-1} 近辺の肩を結んだ線をベースラインとして日本分光社製 IRA-1 型赤外分光々度計で測定した。

2.9 高分解能 NMR 吸収スペクトル (NMR) の測定

溶剤可溶性試料を、TMS 約 0.4% 含む重水素ピリ

ジン (Merk 社製、純度 99% 以上) に溶解し、濃度 20 W/V% として 100 Mc の日本電子社製 JNM-MH-100 Spectrometer を使用して測定した。結合状態の異なる各種水素の含有率はシグナル面積を 3~5 度積分して積分強度の平均値から算出した。

2.10 含酸素基の定量

COOH 基は武谷ら²⁹⁾ の方法、OH 基、CO 基は畑見ら³⁰⁾ の方法また CH_3O 基はよう素滴定法³¹⁾ により定量した。

3. 結果および考察

3.1 試料アニオンの生成とそのメチル化

石炭は溶媒 THF に溶解しないので、THF に可溶なナフタレンを電子移動剤としてもちいた。すなわち試料 (石炭) は次式を経てアニオン化 [(7), (8)] した後アルキル化 [(9)] されるが、溶媒に可溶な石炭モデル物質のアントラセンでは (5), (6) のようにアルキル化される。

石炭アニオンの生成量すなわち全試料を滴定するのに必要な酸量 (meq) の時間的変化を、Fig. 3 に、Table 1 にはかく試料 100 炭素原子当りの負電荷数を示した。電荷移動剤としてナフタレンの代りにアセナフテン、パイレン、クリセンなどをもちいても同一条件ではほぼ同数の負電荷しか導入されなかった。夕張炭では反応 72 時間で 100 炭素原子当り約 7 個の負電荷が導入されたが、電荷移動剤の添加量を増し (40%) 反応時間をさらに延長すると 336 時間後には約 20 個の負電荷が導入された。天北炭の電荷導入数は同一条件で夕張炭の約 1/2 であった。これは天北炭の石炭化度が低く芳香族性が小なるためで、さらに OH 基が多い場合にも OH 基のメトキシ化により [下式(10), (12)] 電荷移動剤が消耗されてアニオン化が妨げられ

Table 1 Formation of the coal anion

No.	Sample	Negative charges added per 100 carbon atoms (72 hrs)
1	Yūbari coal (C%, 85.7)	6.7 (19.7)*
3	Py. insol. part	4.6
5	Py. sol. part	10.1
11	Taiheiyo coal (C%, 77.5)	3.7
21	Tempoku coal (C%, 71.8)	1.3 (9.3)*

* Reaction time; 336 hrs

る。この点については Sternberg ら⁷⁾ も報じているが、含酸素基の定量結果すなわちメチル化前後における OH 基ならびに CH_3O 基の変化からも推定される。

Fig. 3 Acidity versus reaction time

Phenolic OH, Diaryl ether, Aryl-Alkyl ether に関しては式(10)~(15)のような反応が知られている^{6,7)}。また Aryl-Alkyl ether を、THF 溶媒中、金属 K で処理するとともに Alkoxy と Aryl に切断されることが知られている⁸²⁾。メチル化生成物を95%エタノールで洗滌した場合、小分子分解生成物が溶解除去され収量が低下するので、60%含水エタノールをもちいる方が好ましい⁷⁾。含酸素基の定量結果を Table 2 に示した。夕張炭とそのビリジン抽出物および残渣のいずれについてもメチル化前後における O_{CO} , O_{COOH} 含量にあまり変化がないが、 O_{OH} , $\text{O}_{\text{CH}_3\text{O}}$ 含量に関しては明瞭に変化が認められた。

3.2 メチル化生成物のベンゼン溶解度

ベンゼン溶解度を Table 3 に示した。天北炭、太平洋炭のメチル化物はほとんどベンゼンに溶解しなかったが、夕張炭メチル化物と夕張炭ビリジン抽出物のメチル化物はそれぞれ 45%, 90% 溶解し、Sternberg ら⁶⁾の Pocahontas coal (C%, 88.3) のメチル化に関する結果 (0.5%→48%) と類似の値をえた。このビリジン抽出物とそのメチル化物の分子量は次項に述べるように大差がないのでベンゼン溶解度の増大はエーテル結合の開裂による CH_3 基の付加と芳香族環のナフテン化 (飽和化) によるものであろう。また天北炭などで負電荷が入っているにもかかわらずベンゼン

Table 2 Functional group analysis (% , daf)

No.	Sample	O_{OH}	O_{CO}	O_{COOH}	$\text{O}_{\text{CH}_3\text{O}}$	O_{COC}
1	Yūbari coal	2.6	1.4	0.1 ⁵	0.0 ³	1.9
2	Methylated	0.2 ⁸	0.9 ⁸	0.0 ⁹	2.8	2.5
3	Py. insol. part	3.1	1.1	0.4 ⁴	0.0 ³	3.0
4	Methylated	0.6 ⁷	0.9 ⁶	0.1 ²	2.5	2.7
5	Py. sol. part	2.1	1.1	0.1 ⁰	0.0 ⁶	3.1
6	Methylated	0.5 ⁰	1.1	0.1 ⁵	2.7	2.9
10	Acetone insol. part	0.4 ⁸	1.1	0.1 ⁹	2.6	2.6

Table 3 Degree of solubility in benzene at 36°C

No.	Sample	Soluble portion (%, dry basis)
1	Yūbari coal	3.5
2	Methylated	45 (70)*
3	Py. insol. part	0
4	Methylated	13
5	Py. sol. part	21
6	Methylated	>90
12	Methylated Taiheiyo coal	Trace
22	Methylated Tempoku coal	(4.5)*

* reacted for 336 hrs and poured into 60%—
C₂H₅OH after treatment with CH₃I

溶解度が大きくないのは、OH 基含有量が多いためと思われる。

3.3 溶剤分別および分子量

夕張炭とその一連の処理生成物の元素組成と分子量測定結果を Table 4 に示した。いずれもメチル化物の水素含有量が原炭におけるよりも高く、*n*-ヘキサン抽出物の水素含有量が最も高いのは、IR、NMR 分析からも飽和炭化水素が多いからだと思われる。酸素含有量はアセトン抽出物がもっとも高いが、これは抽出溶媒の特性より理解される。原子数比 H/C と O/C との関係を図 4 に示した。試料 1→2 ならび 5→6 の指向方向は、かくベクトルの合成から理解される。すなわち夕張原炭およびピリジン抽出物が CH₃ 基付加方向を示さぬ原因はピリジン可溶分、ことにピリジン可溶分中のアセトン不溶分(10)に由来する。

3.4 赤外線吸収スペクトル

試料の IR スペクトルを図 5 に、かく波長での

Fig. 4 H/C Versus O/C Diagram

比吸光係数の相対的变化を図 6 に示した。*n*-ヘキサン抽出物の 2920 cm⁻¹ (脂肪族 CH), 1460 cm⁻¹ (脂肪族 CH₂, CH₃), 1370 cm⁻¹ (脂肪族 CH₃, 環状-CH₂-) の比吸光係数が他の試料より高いのは飽和脂肪族側鎖ないしはナフテン成分が多いことを示している。メチル化物についても原試料よりこれらの比吸光係数が高いのは CH₃ 基が導入されナフテン成分が増加したことを示し、870, 820, 750 cm⁻¹ (高縮合芳香族環の比吸光係数が低いのはこの分だけ芳香族環が減少したからだと思われる。

3.5 高分解能 NMR スペクトル

ピリジンに可溶な試料の NMR スペクトルを図 7 に示した。Fig. 7 にはフェノール性 OH およびエーテル結合の開裂により生成したと推定される CH₃O

Table 4 Ultimate analysis and molecular weight

No.	Sample	C	H	N	S	O	M
1	Yūbari coal	85.7	6.1	1.8	0.3	6.1	—
2	Methylated	84.5	7.0	1.6	0.3	6.6	—
3	Py. insol. part	84.2	5.9	1.8	0.4	7.7	—
4	Methylated	84.4	6.7	1.6	0.4	6.9	—
5	Py. sol. part	85.2	6.2	1.8	0.3	6.5	1122 ³⁶⁾
6	Methylated	83.7	7.0	1.7	0.3	7.3	1370
7	<i>n</i> -hex. sol. part	86.4	8.4	1.0	0.3	3.9	715
8	<i>n</i> -hex. insol. part	84.8	6.8	1.7	0.4	6.3	3010
9	Acetone sol. part	82.3	7.6	1.4	0.2	8.5	645
10	Acetone insol. part	84.1	6.9	1.7	0.3	7.0	3870

Fig. 5 Infra-red spectra

1. Yūbari coal
2. Methylated coal
3. Py. insol. part
4. Methylated Py. insol. part
5. Py. sol. part

Fig. 6 Specific extinction coefficients at each absorption band

Fig. 7 NMR spectra

6. Methylated Py. soln. part
7. *n*-hex. sol. part
8. *n*-hex. insol. part
9. Acetone sol. part
10. Acetone insol. part

基の吸収が δ 3.7 ppm 近辺に認められたこと (10~15 式参照), さらに 9, 10-Dimethylantracene dihydride-(9, 10) の 9, 10 位置プロトン (H_{CH}) が δ 3.9 ppm 付近に現れることから, δ 4.2~3.2 ppm 範囲の

試料シグナルには両者が (H_{CH_3O} , H_{CH}) 加算されていると考えられる。それ故 Brown, Ladner, 武谷らの式に補正項を加えて上式よりかく構造指数を求め, Table 5 に示した。

$$\sigma = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{H_\alpha}{H}\right) + \frac{O}{H} + \frac{1}{3}\left(\frac{H_{CH_3O}}{H}\right) + 2\left(\frac{H_{CH}}{H}\right)}{\frac{1}{2}\left(\frac{H_\alpha}{H}\right) + \frac{O}{H} + \frac{H_a}{H} + \frac{1}{3}\left(\frac{H_{CH_3O}}{H}\right) + 2\left(\frac{H_{CH}}{H}\right)} \quad (1')$$

$$f_a = \left[\left(\frac{C}{H} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{H_\alpha}{H} \right) - \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{H_0}{H} \right) - \left(\frac{H_{CH}}{H} \right) \right\} - \frac{1}{3} \left(\frac{H_{CH_3O}}{H} \right) - \left(\frac{H_{CH}}{H} \right) \right] / \left(\frac{C}{H} \right) \quad (2')$$

$$\frac{H_{au}}{C_a} = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{H_\alpha}{H}\right) + \left(\frac{H_a}{H}\right) + \left(\frac{O}{H}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{H_{CH_3O}}{H}\right) + 2\left(\frac{H_{CH}}{H}\right)}{\left(\frac{C}{H}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{H_\alpha}{H}\right) - \left\{ \frac{1}{2}\left(\frac{H_0}{H}\right) - \frac{H_{CH}}{H} \right\} - \frac{1}{3}\left(\frac{H_{CH_3O}}{H}\right) - \left(\frac{H_{CH}}{H}\right)} \quad (3')$$

$$\frac{H_0}{H_\alpha} = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{H_0}{H}\right) - \frac{1}{3}\left(\frac{H_{CH_3O}}{H}\right)}{\frac{1}{2}\left(\frac{H_\alpha}{H}\right)} = \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{H_0}{H}\right) - \frac{H_{CH}}{H}}{\frac{1}{2}\left(\frac{H_\alpha}{H}\right)} \quad (4')$$

なお従来通り $x=y=2$ とし, 試料不足から CH_3O 基の定量ができなかった試料, No. 7, 8, 9 については, かく構造指数の H_{CH_3O} と H_{CH} との係数の平均値を, $(H_{CH_3O} + H_{CH})/H$ に乗じて算出した。

なお (2'), (3'), (4') 式についても $(1/2)(H_0/H) - (H_{CH}/H) = (2/1)(H_0/H)$ として計算した。

夕張ピリジン抽出物はメチル化により H_a/H , f_a , R_a が減少し, H_α/H が増加しているのは式(13)のエー

テル結合の切断によりメチル化物が生成したためであり, また H_0/H の増加が認められないのは下式(16)にて「 CH_3 基付加による H_0/H の増加分」と「エーテル結合切断生成物がアルコールに一部溶解し, 系外に排除されたため減少した分(収量減少)」が相殺されたためであろう。 n -ヘキサン抽出物とアセトン抽出物の構造指数および分子量は極めて類似しており, 前者の σ_0 が低いのは前述のように酸素含有量の差による。

3.6 Williams 法による構造解析

本解析法では脂肪族側鎖 α 位の炭, 水素重量比 ($C_a/H_a=f$) と β 位以上の炭, 水素重量比 ($C_0/H_0=f$) が等しいと仮定してかく構造指数を算出している。本報では各種結合形態水素の帰属ならびに重量比率を下記とし, $f=6$ としてかく構造指数を求め, Table 6 に示した。

$H_1(H_a)$; δ 9.3~6.3 ppm, $H_2(H_a)$; δ 3.2~2.35 ppm, $H_3(H_{CH_3O})$; δ 2.35~2.0 ppm, $H_4(H_0)$; δ 2.0~1.10 ppm, $H_5(H_{CH_3})$; δ 1.10~0.5 ppm

なお還元メチル化により CH_3O 基の生成が明白になったこと, ならびにナフテン水素 (H_{CH}) とメトキシル基水素 (H_{CH_3O}) がともに δ 3.2~4.2 ppm に帰

属されることから, ピリジン抽出物とそのメチル化物およびアセトン抽出残渣の 3 試料については H_{CH_3O} ならびに H_{CH} の補正をした。また CH_3O 基未定量の残り 3 試料については全てを CH_3O 基含量として計算した。

前記 Brown, Ladner, 武谷法解析結果からは, 芳香族性, 環縮合度の減少そして置換基付加の度が増すことなどからナフテン化機構がよく説明出来るが, この点 Williams 法からは十分説明しがたい。すなわち C_0 , C_{CH_3O} , C_{CH} , σ_a , C_1 などの増加はこの傾向を示すものとしても, C_a , R などの増加は理解しがたい。この原因として, (a)ピリジン抽出物の分子量に文献値 (1122) をもちいたこと, (b) f は推定値であること, (c)メチル化によるエタノール可溶分による損失, (d)分

Table 5 Hydrogen distribution and structural parameters
(By Brown, Ladner and Takeya's method)

No.	Sample	Hydrogen distribution					Structural parameters						
		$\frac{H_{OH}}{H}$	$\frac{H_a}{H}$ (9.3~6.3)	$\frac{H_{CH_3O}}{H}$ (4.2~3.2)	$\frac{H_{CH}}{H}$ (3.2~2.0)	$\frac{H_0}{H}$ (2.0~0.5)	f_a	σ	σ_{al}	σ_0	$\frac{H_{au}}{C_a}$	R_n	
5	Pyridine sol. part	0.021	0.260	0.002	0.046	0.443	0.71	0.51	0.39	0.12	0.66	1.5	4~5
6	Methylated	0.004	0.168	0.072	0.075	0.432	0.64	0.68	0.52	0.16	0.83	1.1	1~2
7	<i>n</i> -hex. sol. part	—	0.122	0.094	—	0.233	0.47	0.68	0.31	0.37	0.86	2.4	1~2
8	<i>n</i> -hex. insol. part	—	0.154	0.148	—	0.254	0.57	0.70	0.25	0.45	0.79	1.8	2
9	Acetone sol. part	—	0.172	0.111	—	0.219	0.53	0.65	0.23	0.42	0.93	2.3	1~2
10	Acetone insol. part	0.004	0.198	0.070	0.072	0.236	0.66	0.64	0.48	0.16	0.81	1.2	1~2

Table 6 Structural parameters (by William's method)

Symbol	Note	Pyridine		Methylated		<i>n</i> -hex.		Acetone	
		sol. part	Py. sol. part	sol. part	Py. sol. part	sol. part	<i>n</i> -hex. insol. part	sol. part	Acetone insol. part
C_1	No. of total peripheral arom. C. per molecule	31.7	43.3	15.3	64.7	15.0	124.8	15.0	124.8
C_a	No. of arom. ring C. per molecule	57.4	80.6	24.6	123.4	24.0	243.6	24.0	243.6
R	No. of arom. rings per molecule	13.9	19.7	5.7	30.4	5.5	60.4	5.5	60.4
C_2	No. of α alkyl C. except CH_3 , CH_3O and CH per molecule	5.2	7.8	4.6	17.3	3.6	20.7	3.6	20.7
C_3	No. of ring methyl C. per molecule	1.8	2.8	1.6	5.8	1.2	7.2	1.2	7.2
$COCH_3$	No. of ring methoxyl C. per molecule	0.04	2.3	1.9	10.1	1.8	6.3	1.8	6.3
$COCH$	No. of naphthenic C. per molecule	3.3	7.1	—	—	—	19.0	—	19.0
C_4	No. of alkyl C. $\geq \beta$ except CH_3 per molecule	10.4	15.4	12.8	33.9	9.4	40.6	9.4	40.6
C_5	No. of chain methyl C. per molecule	3.3	3.5	2.5	7.6	1.9	10.2	1.9	10.2
C_8	No. of total alkyl C. per molecule	24.0	38.9	23.3	74.8	17.8	104.0	17.8	104.0
N_{CH_3}	No. of CH_3 groups $\geq \gamma$ per one alkyl chain	0.6	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5
n	Mean No. of C. in an alkyl chain	3.6	3.4	4.3	3.4	4.2	3.4	4.2	3.4
σ_{al}	Substitution index	0.43	0.63	0.53	0.51	0.44	0.58	0.44	0.58

子量分布の大きいことなどがあげられる。含酸素基、分子量および Williams 法による構造解析結果から、今ビリジ抽出物に関する 100 炭素原子当りの負電荷数収支をみた場合、導入数 10.1 個に対し (Table 1), フェノール OH に由来するもの 1.2 個 (式 10, 12), エーテル結合の開裂によるもの 1.3 個 (式 11, 13~15). さらにナフテン化炭素 C_{CH} の増加数 4.0 個 (Table 6) の計 6.5 個で、残りの 3.6 個は立体障害その他によりアニオン化はされたが、実際にはメチル化されなかったものと、メチル化はされたがアルコール可溶分となって系外に排出されたものと推定された。

4. 総 括

4.1 ナフタレンを電荷移動剤に、THF 溶媒中金属 K で、夕張炭 (C%, 85.7), 太平洋炭 (C%, 77.5), 天北炭 (C%, 71.8) をアニオン化した。高石炭化度炭ほど 100 炭素原子当りの負電荷数は多く、72 時間後では夕張炭約 7 個, 太平洋炭約 4 個, 天北炭約 1 個であった。夕張炭のビリジ抽出物と残渣をそれぞれアニオン化した場合、前者には約 10 個, 後者には約 5 個導入されビリジ抽出物の方がアニオン化されやすいことが明らかになった。ナフタレン添加量と反応時間をまずと負電荷数もまし、336 時間後には夕張炭に約 20 個, 天北炭には約 10 個導入された。電荷移動剤をアセナフテン、パイレン、クリセンに代えても電荷導入数に変化はなかった。

4.2 当初それぞれ 3.5, 2.0% しか溶解しなかった夕張炭, 夕張炭ビリジ抽出物および残渣のベンゼンへの溶解度がメチル化により 45, 90, 13% に上昇し、夕張炭については Sternberg らにおけると類似の値 (48%) が得られた。しかし天北炭では負電荷が約 10 個導入されたにもかかわらず 4.5% しか溶解しなかった。夕張炭のメチル化前後の分子量に大差がないことから、ベンゼンへの溶解度の増大は主に分子内エーテル結合の切断による CH_3 基の付加と芳香族環のナフテン化によるものと推定された。

4.3 メチル化前後における比吸光係数の変化から、 CH_3 基導入によるナフテン環部分の増加 (2920, 1460, 1370 cm^{-1}) と芳香族環の減少 (870, 820, 750 cm^{-1}) がみうけられた。

4.4 OH_2 基, CH_3O 基の定量と NMR スペクトルから、還元メチル化により CH_3O 基の生成が明らかになった。

4.5 CH_3O 基の存在が明らかになったため、 δ 4.2—3.2 ppm のシグナルを分離し、Brown, Ladner, 武谷らの式に CH_3O 基補正項を加えて構造指数を求め

た。

4.6 夕張炭ビリジ抽出物のメチル化により H_a/H , f_a , R_n が減少, H_a/H が増加したのは CH_3 基導入と同時に芳香族環の一部がナフテン環に転化したためであり, H_o/H に変化が認められないのは β 位 CH_3 基水素の増分がエタノール可溶分 (エーテル結合切断生成物の一部) により相殺されたためと推定された。

4.7 n -ヘキサン抽出物とアセトン抽出物とは類似の構造指数を有するが, σ_o , σ_{al} に差が認められた。

4.8 Williams 法より求めた構造指数は, Brown, Ladner, 武谷らの法とは芳香族環数 R とその炭素数 Ca が一致しなかった。

4.9 ビリジ抽出物に関する 100 炭素原子当りの負電荷数収支から、導入数 10.1 個中、フェノール OH, 結合の開裂および芳香族環のナフテン環化に関するものが、それぞれ 1.2, 1.3, 4.0 個の計 6.5 個で、残り 3.6 個はメチル化されなかったか、あるいはメチル化されてアルコールに溶解したものと推定された。

本研究についていろいろと御教授をえた北大工学部 武谷愿名誉教授、伊藤光臣教授および同研究室の各位に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) K. Ouch, et al; *Fuel* **44**, 29 (1965)
- 2) C. Kröger; *Forschung ber. Nordrheinwestfalen* No. 1488 (1965)
- 3) C. Kröger et al; *Erdöl u Kohle* **16**, 21 (1963)
- 4) W. Hodek et al; *Fuel* **52**, 226 (1973)
- 5) H. W. Sternberg et al; American Chemical society Div., *Fuel chemistry reprints* 12 (4), 13 (1968)
- 6) H. W. Sternberg et al; *Fuel* **50**, 432 (1971)
- 7) H. W. Sternberg et al; *Fuel* **53**, 172 (1974)
- 8) I. Mochida et al; *Fuel* **53**, 253 (1974)
- 9) H. M. Wachowska et al; *Fuel* **53**, 212 (1974)
- 10) B. N. Nandi et al; *Fuel* **53**, 226 (1974)
- 11) 横山ら; 燃協誌 **49**, 932 (1970)
- 12) 横山ら; 日化誌 No. 10, 1963 (1973)
- 13) 横山ら; 燃協誌 **52**, 906 (1973)
- 14) 横山ら; 燃協誌 **49**, 932 (1970)
- 15) 横山ら; 日化誌 No. 4, 735 (1974)
- 16) 横山ら; 日化誌 No. 4, 747 (1974)
- 17) 伊牟田ら; 燃協誌 **46**, 889 (1967)
- 18) 伊牟田ら; 燃協誌 **50**, 880 (1971)
- 19) 伊牟田ら; *Fuel* **42**, 25, 445 (1963)

- 20) 伊牟田ら; *Fuel* **44**, 29 (1965)
21) 大内ら; 燃協誌 **52**, 896 (1973)
22) 吉井ら; 燃協誌 **49**, 614 (1970)
23) 吉井ら; 燃協誌 **49**, 622 (1970)
24) 武谷; 学術月報 **25**, 51 (1973)
25) 塚島ら; 燃協誌 **52**, 932 (1973)
26) 石橋; 実験分析化学 p. 92 共立出版 (昭30年)
27) 大沢ら; 燃協誌 **48**, 694 (1969)
28) R. A. Friedel; *Brenn, chem.* **44**, 23 (1963)
29) 武谷ら; 北大工研報 第35号 p. 113 (昭39年)
30) 畑見ら; 燃協誌 **46**, 819 (1967)
31) 微量分析研究懇談会; 有機微量定量分析 p. 439
南江堂 (昭44年)
32) 安藤ら; 日化会北海道支部発表会要旨 p. 43
(1975)
33) 武谷ら; 燃協誌 **43**, 837 (1964)
34) 塚島ら; 富大工紀要 **16**, 39 (1965)
35) J. G. Speight; *Fuel* **49**, 76 (1970)
36) 大沢ら; 工化誌 **73**, 2212 (1970)

Solubilization of Coals by Reductive Alkylation

(I) Methylation of Coal

By Hiroshi Tsukashima, Tsutomu Katô, Humio Wakita,
Tetsuzi Kuruma and Nisaburo Nei

(Faculty of Engineering, University of Toyama)

SYNOPSIS;—Reductive methylation of Tempoku, Taiheiyo, and Yūbari coals and pyridine extract and residue of Yūbari coal were carried out. Molecular structure of the reaction products was investigated by IR-spectra, negative charges added per 100 carbon atoms, benzene solubility, and the contents of oxygen-containing groups before and after treatment with K/THF/Naphthalene/ CH_3I . Furthermore, as the methylated pyridine extract become more dissolving in benzene than the others (>90%), fractionation was done with n-hexane and acetone, and then the average molecular structure of each fraction was estimated by NMR-spectra.

Negative charges and solubility in benzene of coals treated were increased with increasing the amount of naphthalene and with reaction time. The solubility of methylated coals in benzene was more believed to be due to the number of CH_3 groups introduced and the formation of naphthene rings than to be due to the degradation of aromatic rings. From the estimation of oxygen-containing functional groups, it was found that the more hydroxyl content in coal decreased, the more methoxyl content increased by reductive methylation. Mechanism of methylation and naphthene rings formation of aromatic rings occurred during reductive methylation were also interpreted from the structural parameters of NMR.

The structural parameters by Williams' method did not partially agree with those obtained by Brown, Lander and Takeya's method e.g. number of aromatic rings and these carbon atoms per molecule.