



Title	NMRによる石炭ピリジン抽出物の構造に関する研究
Author(s)	武谷, 愿; Takeya, Gen; 伊藤, 光臣 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 129-140
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40730
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_129-140.pdf



NMR による石炭ピリジン抽出物の 構造に関する研究

武谷 愿 伊藤光臣
鈴木 章 横山 晋

A Study of the Structure of Pyridine Extracts from Coals by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Gen TAKEYA, Mitsuomi ITOH, Akira SUZUKI
and Susumu YOKOYAMA

Abstract

The present report deals with the constitution of the pyridine extracts of some Japanese coals, a study based upon their hydrogen distribution. The pyridine extracts of Yubari, Taiheiyo, Sumiyoshi and Sohya coal were separated from the solvent, dried and redissolved into deuterio-pyridine, C_5D_5N . The C_5D_5N solutions (18–20%) of the coal extracts thus prepared were examined by NMR spectroscopy at 60 Mc. with a JNM-3 H-60 NMR spectrometer.

The distribution of hydrogen was estimated from the intensities of the three different NMR bands H_a , H_b , H_c . From the contents of the different types of hydrogen atoms and the elementary analysis, the structural parameters: f_a (carbon aromaticity), σ (the measure of the substitution of the aromatic systems) and H_{au}/C_a (the aromatic hydrogen-to-carbon ratio of the hypothetical unsubstituted aromatic material) which were introduced by Brown et al. have been calculated for the pyridine extracts of coals. A new parameter of the length of the aliphatic carbon chain is proposed by the present authors on the basis of the following relation: $H_b/H_a = (H_b/H)/(H_a/H)$.

The structural parameters, f_a , σ , H_{au}/C_a and H_b/H_a together with the features for the mean structure which are inferred from these parameters, are given in Table I-2-5.

目 次

1. 緒 言	2
2. 石炭抽出物の NMR スペクトル測定の子備実験	2
2.1 重水素ピリジンの溶媒効果	3
2.2 重水素ピリジン中の不純物の影響	4
2.3 石炭抽出物 NMR 試料調製及び NMR スペクトルの測定条件	4
3. 実 験	6

4. 結果及び考察	6
4.1 抽出物試料	6
4.2 抽出物試料の NMR スペクトル	7
4.3 構造パラメーター	8
4.4 ピリジン抽出物の平均構造単位	10

1. 緒 言

石炭の化学構造の研究は、戦前からの X 線回折のほか戦後における赤外線分光分析、核磁気共鳴吸収(NMR)スペクトル分析など各種の機器分析装置の発達によって、過去 10 年間に著しい進展を示してきた。

とくに広幅法^{1)~4)}、および高分解能 NMR 分析装置の導入によって、石炭の構造単位を形成する各種の結合様式のプロトン量の比率を測定し得るようになったことは、今後の石炭の構造研究に対しても、極めて有力な手段となるものである。

石炭類の構造研究に高分解能 NMR を適用することは、Friedel⁶⁾が石炭の水添生成油のアスファルテンについて用いた結果を 1959 年に発表したのに始まる。その後 Lahiri 等⁷⁾は石炭タール・ピッチにつき、その二硫化炭素溶液を試料として各種プロトンを調べている。併し高分解能 NMR によって石炭の化学構造の解析に新たな業績を残したのは Brown および Ladner⁸⁾である。彼等は石炭の真空下の蒸留留出物、急速乾留タールのクロロフォルム可溶物についてこれをメチレンクロリド溶液にして高分解能 NMR の測定を行ない、各種プロトンの含有量と元素分析値に基づく石炭の構造パラメーターを新たに設定して、石炭の化学構造を解析した。又 Oth 等^{8),9)}は石炭のベンゼン抽出物及びそのフラクションについて、重水素ベンゼンを溶媒と同様の研究を行なっている。Friedel, Retcofsky¹¹⁾はごく最近、石炭の重水素ピリジン抽出物溶液についての高分解能 NMR から、ピリジン抽出物構造についての研究を行なっている。我々は過去に石炭の粘結性とコークス化反応の研究において、石炭ピリジン抽出物の化学構造を研究した¹⁰⁾。引続き 1962 年から再び石炭ピリジン抽出物の平均構造単位の研究を高分解能 NMR を用いて開始した。その結果の第一報を日化欧文誌にノートとして発表¹²⁾したが、ここにその詳細を報告する。

2. NMR による定量の予備実験

高分解能 NMR では各種水素が別個に観測され、特に芳香族に直接付いている脂肪族水素 (H_a) を区別して測定できる特徴を持っている。更にこれらの各種水素の含量を、そのシグナルの面積強度から定量することができる。併し測定試料としては液体または溶液の状態が必要条件であるため、縮合芳香族構造をもち難溶解性の石炭類に応用するにはかなりの制約を受ける。

著者等は石炭ピリジン抽出物の高分解能 NMR 測定に用いる溶媒として重水素ピリジン (C_5D_5N) を選び、これによる NMR 試料調製の条件(溶解度、粘度等)及び重水素ピリジンの溶

媒効果, 不純物として存在する普通ピリジンのプロトンシグナルの補正など, 予想される測定上の問題点を予め予備実験によって検討した。

2.1 重水素ピリジンの溶媒効果

重水素ピリジンを溶媒とした場合の抽出物の化学シフトに与える溶媒効果を調べるために Table I-2-1 の数種の標準試料について 5 重量 % ピリジン溶液の NMR 測定試料を調製し (3. 実験 NMR 試料調製に準じて), 各種プロトンの化学シフトを調べた。Table I-2-1 に標準物質の各種プロトンの化学シフトを示した。芳香族プロトン (H_a) はテトラメチルシラン位置を 0 として (以下化学シフトの表示はこれによる) 約 7.2 p.p.m., 芳香族環に対して α 位脂肪族プロトン (H_α) は約 2.5 p.p.m., β 位以上の飽和脂肪族プロトン (H_β) は 2 p.p.m. 以上の高磁場に現われる。OH 基プロトンは, 池上氏の研究¹³⁾によるとピリジンを溶媒とした場合には化学シフトは 8.5 p.p.m. より低磁場側に観測されることがわかっている。

Table I-2-1. Chemical shifts of standard chemical substances and coal extracts where pyridine was used as solvent

Samples	H_a	H_α	H_β	average
Ethylbenzene*	7.3	2.5	1.1	$H_a \approx 7.2$
<i>i</i> -Propylbenzene	—	2.6	1.2	$H_a \approx 2.5$
<i>o</i> -Ethyltoluene	—	2.43	1.03	$H_\beta \approx 1.2$
<i>m</i> -Ethyltoluene	—	2.50	1.10	
<i>p</i> -Ethyltoluene	—	2.45	1.10	
Tetralin*	7.1	2.6	1.6	
Tetralol	—	2.5	1.6	
Pyridine extract of Sohya coal	—	2.50	1.28	$H_a = 7.40$
Pyridine extract of Sumiyoshi coal	—	2.50	1.28	$H_a = 2.50$
Pyridine extract of Taiheiyo coal	—	2.50	1.28	$H_\beta = 1.28$
Pyridine extract of Yubari coal*	7.40	2.50	1.28	

* Measured in deuterio-pyridine as solvent

次いで石炭抽出物の 5 重量 % ピリジン溶液 (夕張炭の場合は 5 重量 % 重水素ピリジン溶液) の NMR スペクトルを測定した。各抽出物の種々のプロトンシグナルは Table I-2-1 下欄に示すように, 標準物質における各種プロトンの化学シフトの範囲内にはほぼ一致して現われた。

石炭抽出物と重水素ピリジンとの間に H-D 交換が容易に起るならば, 石炭抽出物の NMR スペクトルから求める各種水素含量の測定結果並びに石炭抽出物の構造解析に重大なる影響を与える。石炭構造中の水素の室温 20~22°C における重水との重水素交換反応性について研究した結果, OH 基, COOH 基等の極性基水素と重水との間ではほぼ定量的に起るが, 芳香族及び脂肪族構造の中の水素については H-D 交換の起らないことを著者等は認めている¹⁴⁾。ただ

し石炭を炭酸ソーダ重水溶液に懸濁し、水浴上 100°C に加熱すると、石炭中の極性基水素以外の水素構造も僅かに重水との重水素交換反応を起こすことを観察した¹⁴⁾。また後述のエチルベンゼン、テトラリンの重水素ピリジン溶液について、NMR スペクトルから測定した各種水素のシグナルの面積強度の値は、実験誤差の範囲内で理論値と良い一致を示している。

更に重水素を供与する重水素ピリジンの H-D 交換反応性については、一般に芳香族及び脂肪族 CH 水素と重水との H-D 交換反応は起り難いという報告がある¹⁵⁾。以上のことから石炭抽出物の水素と重水素ピリジンの重水素との交換反応については、さらに検討を続けているが、ここでは一応無視し得るものとして考察を進める。

2.2 重水素ピリジン中の不純物の影響

この研究の溶媒に使用した重水素ピリジン C_5D_5N (Merck Sharp & Dohme of Canada 社製、純度 98% 以上) の NMR スペクトルを Fig. I-2-1 に示した。図には重水素ピリジン中に不

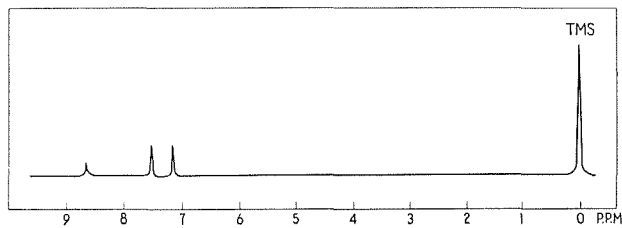


Fig. I-2-1 NMR spectrum of deuterio-pyridine used as the solvent. (TMS: Tetramethylsilane)

純物として存在する微量の普通ピリジン C_5H_5N のシグナルが、化学シフト 8.70, 7.54, 7.22 p.p.m. に現われている。石炭抽出物測定の場合には、不純物 C_5H_5N のシグナルは抽出物中の芳香族プロトンのシグナルと重なってくる。よってこの重水素ピリジン中の不純物 C_5H_5N によるプロトンシグナルの補正を次の様に行なった。先ず重水素ピリジン溶媒に、一定量加えた内部標準物質テトラメチルシランのシグナル面積強度と、不純物 C_5H_5N のプロトンシグナルの面積強度との割合を、溶媒重水素ピリジンの NMR スペクトルから求める。次いでこの割合を基準として、抽出物 NMR スペクトルのテトラメチルシランのシグナルの面積強度に対応する不純物プロトンシグナルの面積強度を、石炭抽出物の芳香族プロトンのシグナルの面積強度から差引いて補正を行なった。

なお Oth 等¹⁶⁾ は重水素ピリジン溶液によって、石炭抽出物の NMR 測定を試みているが溶媒が不純のため失敗している。又 Friedel 等¹⁷⁾ は石炭を重水素ピリジン溶媒で直接抽出したために、彼等の抽出物の NMR スペクトルは、 H_2O プロトンの著しく強いシグナルによって、抽出物プロトン H_a , H_b シグナルの裾に影響を受けている可能性がある。

2.3 石炭抽出物 NMR 試料調製及び NMR スペクトルの測定条件

一般に石炭及び石炭の溶剤抽出成分は、その芳香族性化学構造からみてプロトン含量が低い。従って石炭ピリジン抽出物の高分解能 NMR 試料調製は、プロトン濃度を高めることが要

求される。併し抽出物濃度を高めると、溶液粘度の増加をとめない、このために緩和効果に影響を及ぼし、シグナルが幅広いスペクトルとして観測されるなど、定量上好ましくない現象の起ることが予想される。

このために NMR 試料に供し得る溶液粘度の範囲内で、抽出物の適当な濃度を調べた結果 20 重量 % で十分に NMR スペクトルを測定出来ることがわかった。

NMR スペクトルから求め得る各種プロトンの面積強度は、それぞれの含有量に比例するが、NMR スペクトル測定の際に飽和現象が起っていれば、面積強度とプロトンとの間の定量的関係は得られない。このため抽出物の NMR スペクトル測定には r.f 磁場を注意して選定した後測定を行なった。

なおエチルベンゼン、テトラリンの 20 重量 %・重水素ピリジン溶液について、石炭ピリジン抽出物の場合と同一条件で測定した NMR スペクトルは Fig. I-2-2 である。各種プロトンのシグナルの面積強度の比と理論水素含量の比とを比較した結果は Table I-2-2 に示すように良い一致を得ている。

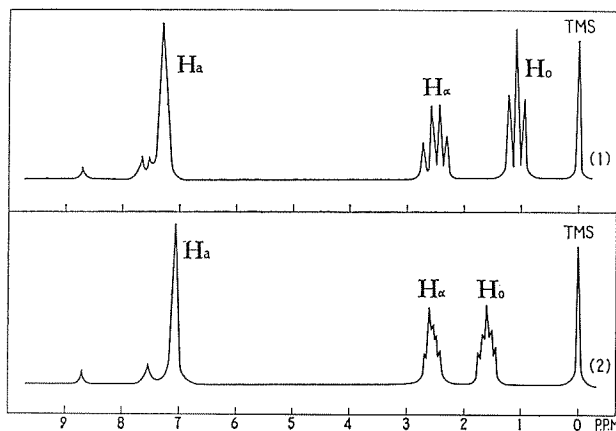


Fig. I-2-2 NMR spectra of Ethylbenzene (1) and of Tetralin (2).
(TMS: Tetramethylsilane)

Table I-2-2. Result of integration of hydrogen in NMR spectra of pure compounds

Compounds	Hydrogen distribution ratio		
	groups	Theoretical	Obtained*
Ethylbenzene	H_a	5	5.17
	H_α	2	2.03
	H_0	3	3.03
Tetralin	H_a	4	2.47
	H_α	4	2.31
	H_0	4	2.24

* Values obtained from each peak area of NMR spectrum

高分解能 NMR を用いて石炭ピリジン抽出物の各種水素の含量を定量するに先立ち、定量方法の各問題点について以上の予備実験結果を得た。以下ピリジン抽出物について高分解能 NMR スペクトルを測定し、構造解析を行なった。

3. 実 験

NMR 測定試料と装置

石炭化度を異にする代表的な北海道炭 4 種を選び、ピリジン(関東化学社製、一級試薬)を抽出溶媒とし、ソックスレー抽出器で抽出液に着色が認められなくなるまで 24 時間以上常法によって抽出を行なった。石炭抽出物のピリジン溶液から溶媒を留去し、更に水蒸気蒸留によってピリジンを除去して得た石炭抽出物を粉碎し、乾燥剤の五酸化燐の上で減圧 (1 mmHg) 下に 70°C で一昼夜乾燥したものを、石炭ピリジン抽出物試料 (以下抽出物試料という) とした。

NMR 測定用試料の調製は、肉薄の NMR 試料ガラス管 (外径 5 mm, 長さ 140 mm) に抽出物試料 150 mg を秤取し、別に予め内部標準物質としてテトラメチルシラン約 0.4% を加えた重水素ピリジン 0.6 cc をマイクロシリンジによって採取し、NMR 試料管に注入する (抽出物試料の濃度は約 20 重量 % となる)。試料管下部を冷却しながら直ちに先端部を熔封し、試料管をよく振盪して抽出物試料を溶解させ NMR スペクトル測定試料とする。

NMR 測定装置は日本電子製 60 Mc. J N M-3 H-60 型 NMR スペクトロメーターを用いた。

4. 結果及び考察

4.1 抽出物試料

本試料調製により得た抽出物にはピリジン臭はなく、溶剤ピリジンは可及的に除去し得たものである。原炭及び抽出物の分析値、抽出収量は Table I-2-3 に示す。抽出収量は各試料炭とも原炭に対して 16~19% (d. a. f.) に相当する。また原炭とピリジン抽出物試料について、KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルを測定し、一例として住吉炭について比較を行なったのが Fig. I-2-3 である。これによると 4 炭種の抽出物はすべて 2920 cm^{-1} 近辺の脂肪族 C-H 伸縮振動の吸収強度が原炭よりもやや増加を示しているが、そのほかは各炭種とも原炭スペクトル

Table I-2-3. Analysis of coals and coal extracts (In weight percentage)

Coal	Coal (d. a. f.)				Pyridine extracts (d. a. f.)				
	C	H	O	OH	C	H	O (diff.)	OH	yield
Sohya	70.3	5.3	22.8	10.8	76.5	6.7	16.7	4.2	16.6
Sumiyoshi	75.5	6.2	17.1	7.8	77.9	6.7	15.4	3.9	15.8
Taiheiyo	76.7	6.4	16.2	7.6	80.1	7.3	12.6	4.1	16.7
Yubari	84.0	6.4	8.8	3.2	83.7	6.5	9.8	1.4	18.5

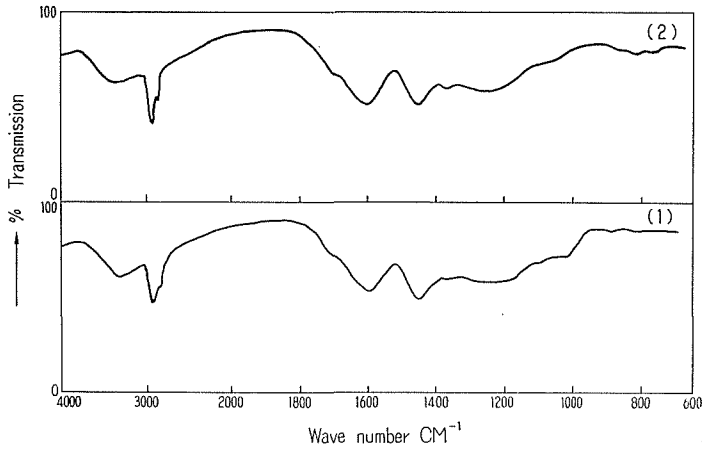


Fig. I-2-3 Infrared spectra of Sumiyoshi coal (1) and of its pyridine extract (2).

と極めて類似している。即ち著者等の抽出物試料は、原炭のもつ構造をある程度保持していると云える。この点 Brown 等⁵⁾ が熱処理を受けた石炭誘導体を試料とし、また Oth 等⁶⁾ が抽出収量 5% のベンゼン抽出物を対象としたのとは相違している。

4.2 抽出物試料の NMR スペクトル

Fig. I-2-4 には一例として住吉炭抽出物の NMR スペクトルを示した。各種プロトンを示すシグナルの化学シフトは各石炭の抽出物試料について同じ位置に現われるが、各種プロトンシグナルの相対強度は炭種によって異なっている。芳香族プロトンの吸収は、化学シフト 7.4 p.p.m. の近辺に出るが、この位置には溶媒重水素ピリジン中に含まれる不純物 C_5H_5N のプロトンのシグナルも重なって現われる。抽出物構造中の芳香族側鎖の α 位脂肪族プロトンのシグナルは 2.50 p.p.m. 近辺に、更に化学シフト 1.28 及び 0.93 p.p.m. の位置には α 位プロトン以外の脂肪族プロトンのシグナルが、各々独立シグナルとして現われている。抽出物中の OH 基プロトンは 8.5 p.p.m. 以上の低磁場側に現われる¹³⁾ と予想されたが、OH 基含量の比較的高い宗谷炭抽出物の場合でさえ観測することが出来なかった。これは抽出物試料の OH 基プロトン含量が比較的低いこと、抽出物中の OH 基及びその周辺構造の相違によって化学シフトに幅があ

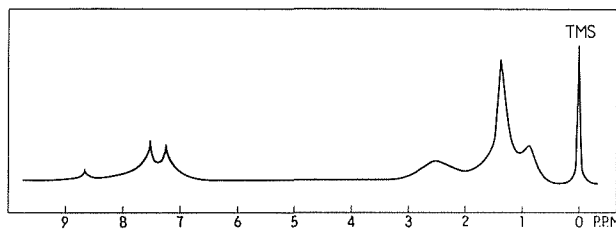


Fig. I-2-4 NMR spectrum of the pyridine extract of Sumiyoshi coal in deuterio-pyridine. (TMS: Tetramethylsilane)

Table I-2-4. Hydrogen distribution of pyridine extracts calculated from NMR results

Parent coals		Yubari	Taiheiyo	Sumiyoshi	Sohya
Hydrogen distribution in pyridine extracts*	H_a/H	0.151	0.053	0.064	0.105
	H_a/H	0.224	0.183	0.195	0.191
	H_o/H	0.625	0.764	0.741	0.704

* $H = H_a + H_o + H_o$

るためと考えられる。このことは、抽出物の赤外線吸収スペクトルにおいて 3400 cm^{-1} 近辺の OH 基吸収スペクトルも、幅広いものであったことから推測されるのである。





各種プロトンシグナルの面積強度の測定値から、抽出物試料の各種水素含量を求め、Table I-2-3 の抽出物の全水素から OH 基の水素を除いたものを 100 とする水素 (H) の割合で示したのが Table I-2-4 である。

4.3 構造パラメーター

石炭の化学構造の解明に対しては、純粋物質について行なわれているような絶対構造の究明は現在のところ難かしい。従って石炭の平均構造単位について種々のパラメーターを導入し構造解析を行なわなければならない。

著者等は石炭抽出物の NMR から得た各種プロトンの含量測定値と元素分析値を併用して芳香族性 f_a 、芳香族環縮合度 H_{au}/C_a (芳香族環の水素置換可能位置の数 H_{au} と、芳香族炭素数 C_a との比)、芳香族環の置換指数 σ (芳香族環の置換可能な数に対し、実際に置換構造をとっている数の比) の 3 個の構造パラメーターを Brown, Ladner⁵⁾ に従って採用し、且つ脂肪族側鎖の長さを表わす指数として、NMR スペクトルより得た脂肪族構造の水素分布から次の構造パラメーターを新たに設定した。

$$\frac{H_o}{H_a} = \frac{H_o/H}{H_a/H}$$

これらの構造パラメーターを用いるにあたり、次の各項がピリジン抽出物の構造について容認されるものと仮定している。1) 元素分析値の中で N, S の存在を無視する。2) 全酸素は芳香族環に直接結合し、且つディフェニルエーテル ()、フェニルアルキルエーテル () 型は存在しないこと、即ち大部分の酸素はフェノール性 OH 基、或いはキノイド構造として存在する。3) 芳香族構造には、ディフェニル () 及びディフェニルメタン () 型構造は存在しないこと、4) 芳香族環に結合している脂肪族炭化水素の α 位炭素に付く水素の平均数 ($\frac{H_a}{C_a} = x$) と、同じく β 位以上の各炭素に付く水素の平均数 ($\frac{H_o}{C_o} = y$) とをいずれも 2 とする。

仮定 1 は N, S の含量が微量であるから無視しても大きな誤りはない。仮定 2 は、これら

の抽出物の原炭含酸素基 (OH, C=O, COOH 等) は、水酸基及びカルボニル基酸素が全酸素の約 60% をしめている¹⁷⁾。また標準物質についてエーテル酸素の隣接脂肪族プロトンのシグナルは、化学シフトが 3.0 p.p.m. より低い側の磁場に観測されるが、4 炭種の抽出物の NMR スペクトルの中にこのシグナルは認められない。ピリジン抽出物について仮定 3 に関する資料は未だ殆んど得ていないが、ディフェニールメタン構造の標準物質について、メチレンプロトンの化学シフトは 3.7 p.p.m. 近辺に現われるのに、各抽出物の NMR スペクトルにはこの附近に吸収を認めることができない*。仮定 4 は、Brown 等^{5), 18)} が最も可能性ある値として用いている $x=y=2$ を、本研究においても選んだのである。併し彼等が対象とした試料と著者等のものとは相違しており、また石炭構造中に環状脂肪族が重要な構成要素をなしていると言う最近の報告^{19), 20)} もあり、今後さらに検討を要する。以上の各仮定の中には未解決の点もあるが、石炭ピリジン抽出物の構造解析の第一近似法として採用したものである。

Table I-2-5 に各抽出物の構造パラメーター、 f_a , σ , H_{al}/C_a , H_o/H_a の数値を示した。また

Table I-2-5. Structural parameters and mean structure of pyridine extracts

Parent coal	Yubari	Taiheiyo	Sumiyoshi	Sohya	
Structural parameters of pyridine extracts	f_a	0.61	0.50	0.53	0.55
	σ	0.58	0.79	0.79	0.71
	H_{al}/C_a	0.54	0.55	0.58	0.66
	H_o/H_a	2.9	4.2	3.8	3.7
Mean structure of pyridine extracts :					
a) Estimated number of condensed aromatic rings	6	6	5-6	4	
b) Number of C atoms in aliphatic C-chain*	4	5	5	5	

* (b) = $(H_o/H_a) + 1$

Table I-2-6. Degree of substitution of the aromatic system in pyridine extracts

parent coal	Yubari	Taiheiyo	Sumiyoshi	Sohya
Degree of substitution of aromatic system in pyridine extracts				
σ_{total}	0.58	0.79	0.79	0.71
σ_{al}	0.31	0.36	0.31	0.26
σ_o	0.27	0.43	0.48	0.45

σ_{total} : Total substitution; σ_{al} : Aliphatic substitution; σ_o : Substitution by oxygen containing groups.

* その後、他のピリジン抽出物の NMR 測定で C % の低い草炭、十勝亜炭の抽出物について、化学シフト 3.70 p.p.m. に弱いスペクトルを観測した。

Table I-2-6 は側鎖置換構造パラメーターを脂肪族構造のもの(σ_{al})と、含酸素基構造のもの(σ_o)とに分けて表わしたものである。






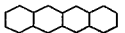
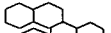
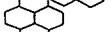


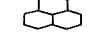
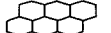
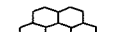
Table I-2-5 において、 f_a は太平洋炭抽出物の C % 80 迄は 0.55~0.50 であるが夕張炭ピリジン抽出物では芳香族性は増す。環縮合度 H_{au}/C_a の値は、原炭の石炭化度の進行に従って減少を示し、縮合多環芳香族構造の方向へと進んでいる。また脂肪族側鎖の長さは殆んど同じ程度であるが、夕張炭抽出物では側鎖が短くなっている。

石炭化度が相違しても、各石炭からのピリジン抽出物は類似の構造のものが抽出される傾向があることを以前に認めた¹⁰⁾。本研究に於いても石炭及びピリジン抽出物の元素分析値の比較からは同様の傾向が認められるが、NMR の結果からは抽出物の構造パラメーターに、原炭の C % の相違による変化が現われている。

4.4 ピリジン抽出物の平均構造単位

上に求めた構造パラメーターの指数をもとに、抽出物の平均構造単位を更に具体的な形で考察するために、Table I-2-7 には種々の芳香族縮合環モデル物質の H_{au}/C_a 値を掲げた。Table I-2-5 と Table I-2-7 の H_{au}/C_a を比較することにより、夕張炭抽出物の芳香族環数は平均約 6 環程度となる。更にこれらの芳香族環に付いている脂肪族側鎖及び含酸素基の置換は、置換可能位置数の約 6 割をしめている (Table I-2-6)。いま仮りにディベンツピレン型の 6 環構

Table I-2-7 H_{au}/C_a of various aromatic substances

Aromatic Substances	C_a	H_{au}	R_n	H_{au}/C_a
	6	6	1	1.00
	10	8	2	0.80
	14	10	3	0.71
	14	10	3	0.71
	12	8	3	0.67
	18	12	4	0.67
	18	12	4	0.67
	16	10	4	0.62
	20	12	5	0.60
	20	12	5	0.60
	22	12	6	0.55
	24	12	7	0.50
	30	14	9	0.47

R_n : Number of aromatic rings.

造を考えるならば約7個所で置換されていることになり、その内脂肪族側鎖による置換は約4個所で、他は含酸素基置換となる。また脂肪族側鎖構造は、構造パラメーター H_0/H_α の指数に1を加えた整数値を取り、約4個の炭素数から構成されていることになる。

太平洋炭抽出物の平均縮合芳香族環数は約6環、住吉炭抽出物は5~6環、宗谷炭抽出物では4環程度とみなされる*。

上に得た各構造パラメーターは構造単位の平均的な値である。実際は構造にかなりの幅を持っていることであろう。又脂肪族構造については広幅法 NMR、その他の研究で脂環構造が石炭構造の一部を構成しているとも云われている^{19),20)}。上に得た構造パラメーター σ_{al} , H_0/H_α の値は脂環構造をも含めた平均構造単位の指数とみなすべきである。また実際の抽出物構造は平均単位体の結合構造として考えられるので、脂肪族側鎖の長さは、平均構造単位長さの2倍の炭素鎖として存在するという見方も否定出来ない。

以上本研究は石炭の化学構造研究の一環として、ピリジン抽出物に高分解能 NMR 法を適用し、第一近似の構造解析を初めて行ない、その平均構造単位の知見を得たものである。

本研究において NMR スペクトルの測定を担当された下川繁三助手に深く感謝する。

(昭和38年4月 日本化学会第16年会において発表)

文 献

- 1) R. E. Richards and R. W. Yorke: J. Chem. Soc., 1960, 2489.
- 2) W. R. Ladner and A. E. Stacey: Fuel, Lon., 1961, 40, 295.
- 3) Y. Sanada and H. Honda: Fuel, Lon., 1962, 41, 437.
- 4) W. R. Ladner and A. E. Stacey: 5th International Conference on Coal Science, Cheltenham, 1963.
- 5) J. K. Brown and W. R. Ladner: Fuel, Lon., 1960, 39, 87-96.
- 6) R. A. Friedel: J. Chem. Phys., 31, 280, (1959).
- 7) H. S. Rao, G. S. Murty and A. Lahiri: Fuel, Lon., 1960, 39, 263.
- 8) J. F. M. Oth and H. Tschamler: Fuel, 40, 119-22, (1961).
- 9) J. F. M. Oth and H. Tschamler: Brennstoff-Chemie, 1962, 43, 177.
- 10) 武谷愿・久郷昌夫・牧野和夫・真壁正孝: 工化誌, 61, No. 2, 206, (1958).
- 11) R. A. Friedel and H. Retcofsky: Proceedings of the Fifth Carbon Conference, Volume II, 149, (1963).
- 12) G. Takeya, M. Itoh, A. Suzuki and S. Yokoyama: Bull. Chem. Soc. Japan, 36, No. 9, 1222, (1963).
- 13) 池上恒男氏 (東北大) よりの私信 (未発表).
- 14) 横山晋・牧野和夫・伊藤光臣・武谷愿: 日化会第15年会, 京都, (1962. 4).
- 15) W. R. Harp. and R. C. Eiffert: Anal. Chem. 32, No. 7, 794, (1960).
- 16) J. F. M. Oth, E. de Ruiter and H. Tschamler: Brennstoff-Chemie, 42, 378, (1961).

* 夕張炭、住吉炭各抽出物の芳香族縮合環数は、その後の研究によってここに提出したものよりやや小さな値となるようである。このことは日本化学会第3回 NMR 討論会(1963・11月)で、口頭発表の際に修正したが詳細はあって報告する。

- 17) 武谷愿・牧野和夫・横山晋：日化会第14年会, (1961); 武谷愿・伊藤光臣・牧野和夫・横山晋：北大工研究報告, **35**, 123, (1964).
- 18) D. W. van Krevelen: Fuel, Lond., **42**, 427, (1963).
- 19) W. R. Ladner and A. E. Stacey: Fuel, Lond., 1961, **40**, 452.
- 20) I. G. C. Dryden,: Fuel, Lond., 1962, **41**, 301.