



Title	酸素を有する芳香環の詳細構造解析
Author(s)	佐藤, 信也; 麓, 恵里; 鷹觜, 利公 他
Description	第50回石炭科学会議 開催地: 九州大学医学部 百年講堂 開催日: 2013/10/28 - 2013/10/31
Citation	石炭科学会議発表論文集, 50, 20-21
Issue Date	2013-10-21
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70961
Type	conference paper
File Information	sekitanronbunshu50.pdf



No.10

酸素を有する芳香環の詳細構造解析

(産総研)○佐藤信也、麓恵理、鷹觜利公
(出光興産(株)) 小山啓人, (北海道大) 増田隆夫

Detailed structure analysis of aromatic rings having oxygen

○ Shinya SATO, Eri FUMOTO, Toshimasa TAKANOHASHI (AIST)
Yoshihito KOYAMA(Idemitsu Kosan Co.,Ltd.), Takao MASUDA(Hokkaido University)

SYNOPSIS

For the detailed average structure analysis of heavy hydrocarbons, the determinations of (1) tertiary and quaternary aromatic carbon distributions by ^{13}C -NMR using dept and quat methods, (2) carbonyls by FT-IR, and (3) hydroxyl groups by acetylation with trifluoroacetic acid anhydride followed by ^{19}F -NMR were performed besides the normal analyses. The detailed structures of aromatic rings were estimated using those data.

1. 緒 論

重質油やリグニン分解物などの重質炭化水素中の含酸素官能基はこれらの性状に大きな影響を与えるが、酸素の含有量やそのタイプ分布の分析はルーチン分析として普及していない。しかし近年その性状に大きな影響を与える酸素原子のタイプを解明することが重要になってきた。

我々は以前に原油中のカルボニル基の赤外分光分析法(IR)による分析法と結果の平均分子構造解析への反映方法を報告した¹⁾。およびトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)を用いた水酸基定量法を提案した²⁾。

本研究では平均分子構造解析の観点から、NMRによる芳香族炭素分布の詳細な帰属を得る方法とこれらの方法を組み合わせて含酸素芳香族化合物の平均分子構造解析法を考案した。ここではその概要と適用例を紹介する。

2. 実 験

芳香環の平均分子構造解析には従来の元素分析、NMR分析、GPC分析³⁾以外に以下の分析を行った。

(1) dept法、quat法⁴⁾による芳香族3級(Ca3)、4級炭素(Ca4)スペクトルの測定：測定はInverse gated decoupling(NNE)法による全芳香族炭素(Ca)の測定に続いて行った。但しPulse間隔 3 sec、積算回数 5000回を標準とした。

(2) FT-IRによるカルボニル(C=O)の定量¹⁾：定量は溶媒に用いた重クロロホルムの 3019cm^{-1} のピークを内部標準とした。C=Oのピークが小さいときは、無溶媒で測定し、試料中の他の大きなピークとの面積比を求め、内部標準とこの

ピークとの面積比よりC=Oを定量した。

(3) 水酸基のトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)を用いたトリフルオロアセチル化およびトリフルオロアセチル基の ^{19}F -NMR測定²⁾：標準的な反応は、試料10 mgにTFAA 0.1 mL、重ピリジン0.1 mL、重クロロホルム0.5 mLを加え、室温で1時間放置の後、反応液をそのまま ^{19}F -NMRで測定した。

3. 解 析

(1) Ca3およびCa4の定量：deptおよびquat法で得られたスペクトルを合成し、NNE法のピークを再現した(図1)。このときのCa3およびCa4のスペクトルの面積のNNE法に対する割合をCa3およびCa4のCaに対する割合とした。

(2) Ca4の帰属：Ca4のスペクトルから以下の炭素分布が定量される。

① $\sim 165\text{ppm}$ ：カルボニル(C=O)

② $143\sim 165\text{ ppm}$ ：酸素(C-O)および窒素(C-N)に結合した炭素。ここではC-Oの場合に限定する。

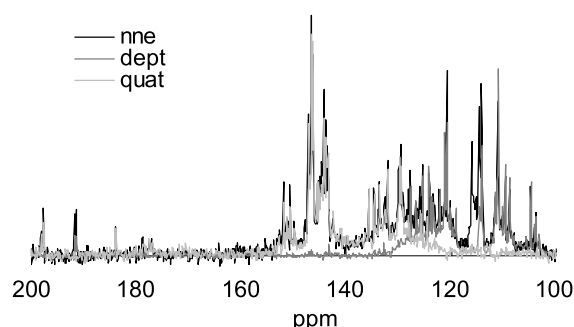


図1 NNE、dept、quat法による芳香族炭素スペクトルの合成

③ 110～120ppm：2個のC-O（C-N）に挟まれた炭素またはo-位、p-位にある炭素

④ 120～143ppm：上記以外の炭素

(3) Ca3の帰属：Ca3のスペクトルから以下の炭素分布が定量される。

① 100～105 ppm o-位に2個のC-Oのある炭素

② 105～110 ppm o-位とp-位にC-Oのある炭素

③ 110～120 ppm 上記以外のo-位にC-Oのある炭素

④ 120ppm～：その他の3級炭素

(4) カルボニル

FT-IRでC=Oは概ね1670～1750cm⁻¹に吸収があり、1700cm⁻¹より低波数側が芳香族、高波数側が脂肪族のものである。カルボン酸は過剰量のニトリルの存在でピークが高波数側にシフトしたり消失したりすることでケトンと区別できる。

(5) 水酸基の定量

dept法で求めたCa3と¹H-NMRで求められる芳香族水素数(Ha)は、通常フェノール性水素の分Ca3よりも多くなるので、その差よりフェノール性水酸基の数が求められる。また、TFAAによるアセチル化と¹⁹F-NMRよりフェノール性およびアルコール性水酸基が定量できることから水酸基数を推定できる。

(6) 芳香族エーテルの定量

上記の(2)より、酸素を持つCa4が求まり、(5)よりフェノールが求まることから、両者の差が芳香族エーテルの酸素数となる。

4. 結果と考察

この手法を実試料のリグニン分解物へキサン可溶分に適用した。その分析結果（表1）と数平均分子量(Mw=350-650)より炭素、水素、酸素のタイプ別元素数を計算した（表2）。この結果よりこの平均分子は1分子に3個の単環芳香族を含む分子2種類の混合物で示された（図2）。

表1 リグニン分解物の分析結果

元素分析(daf)	wt%	¹³ C-NMR	%	酸素タイプ	mol/kg試料
C	68.6	芳香族3級炭素	27.4	全酸素	14.0
H	6.5	165-143	0.6	¹⁹ F-NMR(水酸基)	
N	0.1	145-120	13.3	フェノール性	3.6
S	2.4	120-110	7.9	アルコール性	0.2
O(diff.)	22.5	110-105	3.5	IR(カルボニル)	
¹ H-NMR	%	105-100	2.1	芳香族ケトン	0.6
Ha	-5.0	芳香族4級炭素	42.3	脂肪族ケトン	1.5
Ha	5.0-2.0	—165ppm	2.4		
Hβ	1.0-2.0	165-143	19.6		
Hγ	1.0-	145-120	19.3		
数平均分子量	291	120-110	0.8		
芳香族性指数	0.697	110-105	0.2		

表2. サンプル平均分子の元素数

元素数	芳香族3級炭素	酸素タイプ
C 28.0	145-120ppm 3.6	水酸基 1.9
H 31.5	120-110 2.2	フェノール性 1.8
S 0.4	110-105 1.0	アルコール性 0.1
O 6.9	105-100 0.6	カルボニル 1.0
芳香族炭素 19.5	芳香族4級炭素	芳香族ケトン 0.3
Ha 7.7	—165ppm 0.7	脂肪族ケトン 0.7
Ha 15.2	165-143 5.5	
Hβ 7.6	145-120 5.4	
Hγ 1.0	120-110 0.2	
	110-105 0.1	

5. 結論

平均分子構造解析を行う上で、従来の分析に加え、

(1) ¹³C-NMRの応用としてのdept法、quat法分析による芳香族炭素分布の詳細解析

(2) ¹H-NMRとの組み合わせによるフェノール性水酸基の定量

(3) FT-IRによるカルボニルの定量

(4) TFAAによる水酸基のアセチル化と¹⁹F-NMRによる水酸基の定量

を組み合わせることで、芳香環に接続した酸素の数、そのタイプ、およびそのo-位の置換パターンの推測が可能となった。この解析法は石炭可溶分やリグニン分解物など、酸素を多く含む重質炭化水素の骨格の推定に有効である。

謝辞

この研究の一部は科学技術振興機構の先端的低炭素化技術開発の助成により行われたものである。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 佐藤信也，鷹觜利公，第40回石油・石油化学討論会講演要旨集，p 263, (2010)
- 2) 佐藤信也，鷹觜利公，第22回日エネ大会講演要旨集 (2013)
- 3) 佐藤信也，日エネ誌，**86**，792 (2007)
- 4) Netzel, D.A., *Anal. Chem.*, **59**, 1775 (1987)

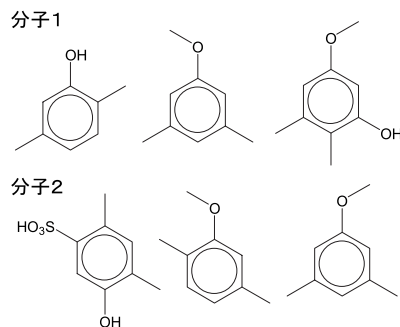


図2 リグニン分解物の芳香環基本骨格