

分子イオンスペクトルを利用した 多環芳香族炭化水素の構造解析法

藤岡 裕二*

A Characterization Method of Skeletal Structure for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by
Molecular Ion Mass Spectrum

Yuji FUJIOKA

Synopsis : A new characterization method of skeletal structure for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) has been studied by the soft ionization mass spectrum. The soft ionization, such as field desorption (FD), mass spectrum gives molecular weights of PAHs in coal tars and pitches. PAHs are classified into two types skeletal structure groups. Type-I is the highest H/C group based on kata-type condensation. Type-II is the lowest H/C group based on peri-type condensation. The general rational formula of each structures are $C_{4n_r+2}H_{2n_r+4}$ (Type-I) and $C_{6n_r}H_{6n_r}$ (Type-II). In addition, relation between number of aromatic rings (R_a) and molecular weight (M_w), H/C atom ratio and R_a , H/C and M_w are expressed as follows. R_a and M_w , Type-I: $R_a = (M_w - 28)/50$, Type-II: $R_a = \{4M_w - 13(8M_w + 1)^{1/2} + 109\}/96$. H/C and R_a , Type-I: $H/C = (R_a + 2)/(2R_a + 1)$, Type-II: $H/C = 6/\{3(4R_a - 1)\}^{1/2} + 3$. H/C and M_w , Type-I: $H/C = (M_w + 72)/(2M_w - 6)$, Type-II: $H/C = 24/\{(8M_w + 1)^{1/2} - 1\}$.

Coal tar pitch soluble in toluene and carbon black soluble in acetone are characterized by this method. The average molecular weight of the coal tar pitch soluble in toluene by the field desorption mass spectrum is higher than the carbon black soluble in acetone. But classified molecular ion peaks according to number of aromatic rings, carbon contents of each components of the coal tar pitch soluble in toluene are lower than the carbon black soluble in acetone. This example of the application disclose usefulness of the method for the characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal tars and pitches.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; coal tars; pitches; skeletal structure; field desorption mass spectrum.

1. 序論

コールタール、ピッチ類は多環芳香族炭化水素の複雑な混合物である。多環芳香族炭化水素は、沸点が高い(難揮発性)、溶剤に溶けにくい、多くの構造異性体が存在するなどの特徴があり、成分分析の対象としては難しい化合物である。通常、タール、ピッチ類の品質管理は、比重、粘度、軟化点、トルエン不溶分、キノリン不溶分、固定炭素、灰分等によって行われているが、材料開発、プロセス設計には成分分析、構造解析が重要であり、核磁気共鳴分析、赤外分光分析、質量分析、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー等の手法、またはこれらを組み合わせた手法により、キャラクタリゼーションに関する研究が広く進められている¹⁾。

従来のキャラクタリゼーションへのアプローチとしては、特に核磁気共鳴スペクトルを中心に、化学構造を平均構造で代表させ、元素分析や平均分子量等から構造を特徴づける種々のパラメータを求める平均化学構造法²⁾が発展してきた。しかし、平均構造では実際の幅広い成分・化学構造の分布を的確に表すことが難しく、このため個別成分、

あるいは構造が類似した同族体の分布により特性を把握しようとする解析法も検討されている。

個別成分の分析や同族体の分類に対しては、質量分析法^{3,4)}がよく用いられている。比較的分子量が小さく、揮発性の高い留分に対しては、ガスクロマトグラフィー/質量分析(GC/MS)法⁵⁻⁷⁾、フィールドイオン化(FI)法⁸⁻¹⁰⁾、液体イオン化(LI)法¹¹⁾、分子量が大きく、揮発性の低い留分に対しては、フィールドデソープション(FD)法^{12,13)}、原子衝撃イオン化(FAB)法¹⁴⁾、マトリックスアシステッドレーザーデソープションイオン化(MALDI)法¹⁵⁾等を用いた質量分析法の適用が検討されている。多環芳香族炭化水素は、有機質量分析法で一般的な電子衝撃イオン化(EI)法でも分子イオン(M^+)が強く観測され、フラグメントイオンはほとんど観測されない。また、FI, FD, FABおよびMALDI法は、元来フラグメンテーションが少ないソフトなイオン化法であり、難揮発性成分でも M^+ 、あるいはプロトン化分子イオン(MH^+)が観測されやすく、分子量の推定が容易である。そこで、本報ではこれらの分子イオンスペクトルを利用したコールタール、ピッチ中に含まれる多環芳香族炭化水素の骨格構造の分類法、元素組成と分子量分布との関係等に

平成10年7月9日受付 平成10年8月18日受理 (Received on July 9, 1998; Accepted on Aug. 18, 1998)

* 新日本製鐵(株)先端技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 3-35-1 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211-0035)

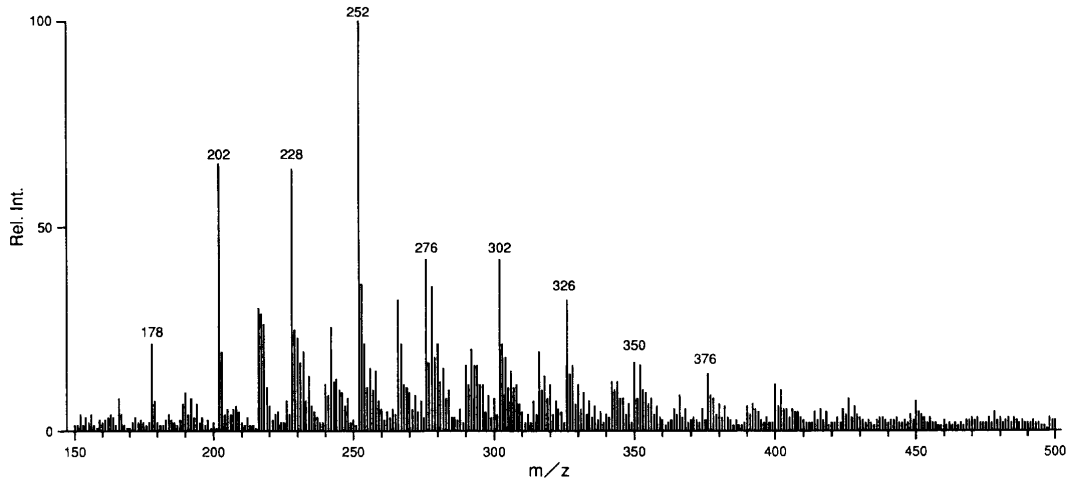




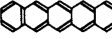
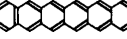
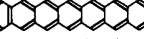



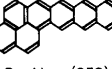

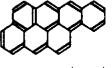



Fig. 1. FD mass spectrum of coal tar pitch soluble in toluene.

Table 1. Number of aromatic rings and model structure of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Number of Aromatic Rings (R _a)	1	2	3	4	5	6	7
	 C ₆ H ₆ (78)	 C ₁₀ H ₈ (128)	 C ₁₄ H ₁₀ (178)	 C ₁₈ H ₁₂ (228)	 C ₂₂ H ₁₄ (278)	 C ₂₆ H ₁₆ (328)	 C ₃₀ H ₁₈ (378)
Model Structures				 C ₁₆ H ₁₀ (202)	 C ₂₀ H ₁₂ (252)	 C ₂₄ H ₁₄ (302)	 C ₂₈ H ₁₆ (352)
						 C ₂₂ H ₁₂ (276)	 C ₂₆ H ₁₄ (326)
							 C ₂₄ H ₁₂ (300)

ついて検討した。

2. 理論

2.1 コールタール、ピッチ類のFD質量スペクトル

質量スペクトルの測定には、日本電子（株）製JMS-DX300型ガスクロマトグラフ/質量分析計を用い、データ処理はJMA-3500データ処理システムで行った。イオン化法はFD法を用い、試料はクロロホルムに溶解してエミッタに塗布して測定した。

Fig. 1にコールタールピッチのトルエン可溶分のFD質量スペクトルを示す。コールタール、ピッチ類は、何れも類似した質量スペクトルが得られ、 $m/z=178, 228, 278$, あるいは $m/z=202, 252, 302, m/z=276, 326, 376$ のように、50質量間隔で規則的に強いピークが観測される。50質量間隔は、多環芳香族炭化水素ではベンゼン、ナフタリン、アントラセンのように、芳香環がカタ型縮合するのに対応する。

FD質量スペクトルでは、分子の開裂によるフラグメントイオンはほとんど観測されないため、分子量の推定は容易であり、混合物のスペクトルからは分子量分布等の評価

も行われている。しかし、スペクトルにおけるピーク強度には同位体の影響が現れており、ピーク強度を正確に評価するには、同位体の影響を補正する必要がある。特に炭素は¹³Cが天然に約1.1%存在することから、例えばC₂₀の化合物では(M+1)⁺の強度はM⁺の約20%となり、さらに炭素数が増えるに従って、影響は大きくなる。そこで、正確なM⁺の強度を求めるには、次のような補正⁹⁾が必要である。

$$I_M = \{1 + 0.011C + 0.000063C(C-1)\} I_m \dots \dots \dots (1)$$






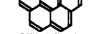

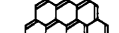
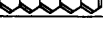
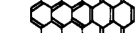
ここで、 I_M は補正後のM⁺強度、 I_m はスペクトルの実測M⁺強度、Cは炭素数である。²Hの影響は、同位体存在比が¹³Cに比べて2桁ほど低いため、無視できる。

2.2 多環芳香族炭化水素の骨格構造の分類

分類方法を検討するにあたって、以下の4項目を前提とした。

- ① ベンゼンの構造を基本とし、縮合環は6員環のみを考える。
- ② 芳香環数は空間的な分子サイズで考え、ペリレン、ベンゾピレンは5環、コロネンは7環等とする。
- ③ アントラセン/フェナントレン等、構造異性体は区

Table 2. General formula of number of aromatic rings, molecular weight and rational formula. (1) Type-I: based on cata-type condensation, (2) Type-II: based on peri-type condensation.

(1) Type-I					(2) Type-II				
n_r	Model Structures	Number of Aromatic Rings (R_a)	Molecular Weight (M_w)	Rational Formula	n_r	Model Structures	Number of Aromatic Rings (R_a)	Molecular Weight (M_w)	Rational Formula
1		1	78	C_6H_6	1		1	78	C_6H_6
2		2	128	$C_{10}H_8$	2		7	300	$C_{24}H_{12}$
3		3	178	$C_{14}H_{10}$	3		19	666	$C_{54}H_{18}$
4		4	228	$C_{18}H_{12}$	4		37	1176	$C_{96}H_{24}$
5		5	278	$C_{22}H_{14}$	5				
6		6	328	$C_{26}H_{16}$					
·	·	·	·	·					
·	·	·	·	·					
·	·	·	·	·					
·	·	·	·	·					
n_r		n_r	$50n_r+28$	$C_{4n_r+2}H_{2n_r+4}$	n_r		$3n_r^2-3n_r+1$	$72n_r^2+6n_r$	$C_{6n_r^2}H_{6n_r}$

別しない。

④ 分子量は整数質量数で取り扱う。

6員環で考えたのは、例えばピレンとフルオランテンのように、一部5員環が含まれていても、分子量、元素組成とも同一であり、構造異性体として扱うことができるためである。Table 1に芳香環数と多環芳香族炭化水素のモデル構造を示す。モデル構造は、必ずしもコールタール、ピッチ類の成分として確認された構造ではない。Table 1の横の列はカタ型縮合による芳香環の増加を示しており、50質量間隔の規則性がある。また縦の列は、芳香環数が同じで分子量（元素組成）が異なるものの構造を示しており、26質量間隔の規則性がある。

ここで、石炭等の分類の指標によく用いられる水素と炭素の原子比(H/C)を考えてみると、同じ芳香環数ではカタ型で縮合した分子は H/C が高く、円形に近いほど、すなわちベンゼンを基本とし、その周りを芳香環で囲む形が H/C が低い。例えば、Table 1の7環化合物で、カタ型縮合だけで構成される分子は $H/C=0.6$ であるのに対し、ベンゼンを芳香環で取り囲んだコロネンでは $H/C=0.5$ となる。

2.3 分子量と芳香環数の関係

Table 2にカタ型縮合による化合物群(Type-I)とベンゼンを取り囲むように縮合した化合物群(Type-II)の芳香環数(R_a)、分子量(M_w)、示性式を示す。ここで n_r は出現する構造の順番である。Type-Iの R_a と M_w の関係は、

$$R_a = (M_w - 28) / 50 \quad (2)$$

$$M_w = 50R_a + 28 \quad (3)$$

で表される。一方、Type-IIでは、

$$R_a = 3n_r^2 - 3n_r + 1 \quad (4)$$

$$n_r = \frac{3 \pm \{9 - 12(1 - R_a)\}^{1/2}}{6} = \frac{3 \pm \{3(4R_a - 1)\}^{1/2}}{6}$$

$n_r \geq 0$ より、

$$n_r = \frac{\{3(4R_a - 1)\}^{1/2} + 3}{6}$$

$$M_w = 72n_r^2 + 6n_r \quad (5)$$

$$n_r = \frac{-6 \pm (36 + 288M_w)^{1/2}}{144} = \frac{-1 \pm (8M_w + 1)^{1/2}}{24}$$

$n_r \geq 0$ より、

$$n_r = \frac{(8M_w + 1)^{1/2} - 1}{24} \quad (6)$$

(4)、(6)式より、

$$R_a = \frac{4M_w + 13(8M_w + 1)^{1/2} + 109}{96} \quad (7)$$

$$M_w = 24R_a + 13\{3(4R_a - 1)\}^{1/2} + 15 \quad (8)$$

で表される。Fig. 2に M_w と R_a の関係を示す。6員環で構成される多環芳香族炭化水素は、すべて(2)式と(7)式の間の領域に含まれる。

$$\frac{(4M_w - 28)}{50} \leq R_a \leq \frac{4M_w + 13(8M_w + 1)^{1/2} + 109}{96}$$

また、 M_w に関しては次式で表され、同じ R_a ではType-Iが最も M_w が大きく、Type-IIが小さい。

$$24R_a + 13\{3(4R_a - 1)\}^{1/2} + 15 \leq M_w \leq 50R_a + 28 \quad (9)$$

ここで各 R_a 毎の構造を調べてみると、Type-Iの M_w を基本に、(9)式を満足する範囲で質量数26間隔(C_2H_2 相当)の構造が考えられる。また、 M_w が大きくなるとType-IとIIの M_w の差が大きくなり、質量数26間隔の構造が増え、ある M_w を超えると M_w が同じで R_a が異なる構造が現れる。その最小の M_w を計算すると、 $M_w=1128$ が得られ、Type-Iの $R_a=22$ ($C_{90}H_{48}$)が、より縮合が進んだ $R_a=35$ ($C_{92}H_{24}$)の構造と整数質量数の分子量が一致する。すなわち、側鎖を考えなければ芳香環数と分子量は、分子量1128まで1対1で対応し、それ以下であれば、低分解能の質量スペクトルから多環芳香族炭化水素の構造を推定することができる。

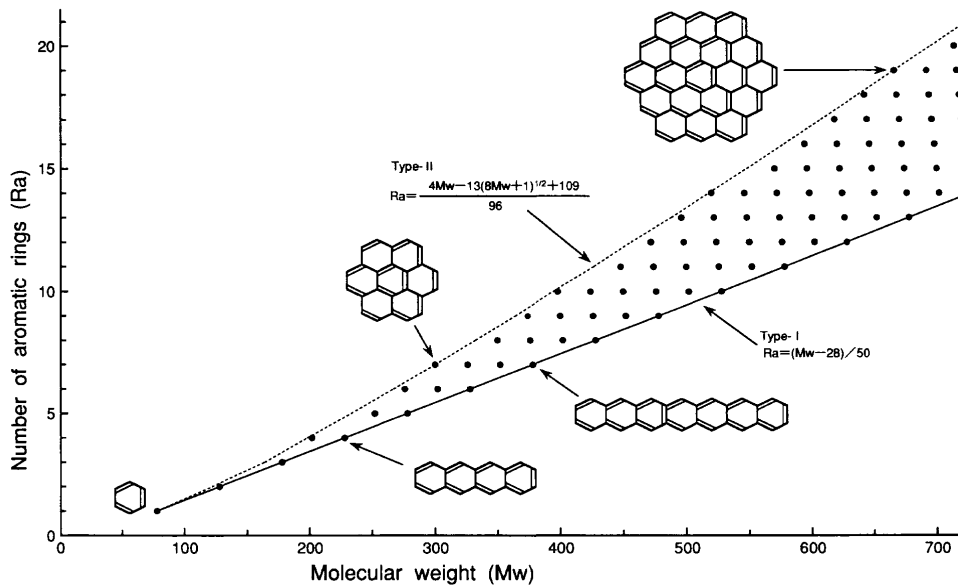


Fig. 2. Relation between number of aromatic rings and molecular weight.

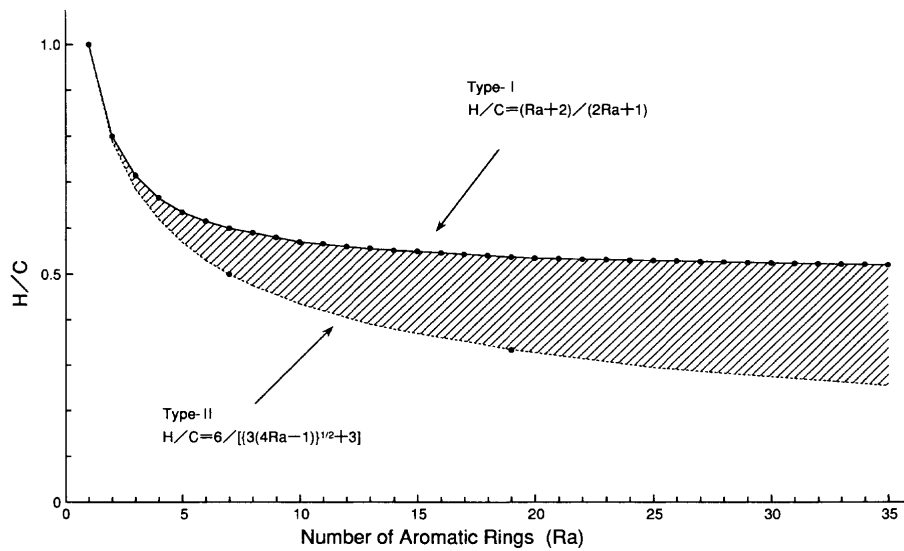


Fig. 3. Relation between H/C and number of aromatic rings.

2・4 分子量，芳香環数とH/Cの関係

Type-IとIIについて， Mw ， Ra と水素と炭素の原子比(H/C)の関係を求めてみる。Table 2より，Type-Iでは， $C:4n_r+2$ ， $H:2n_r+4$ ， $n_r=Ra=(Mw-28)/50$ である。従って，Type-IのH/Cは，

$$H/C = \frac{2n_r+4}{4n_r+2} = \frac{n_r+2}{2n_r+1} = \frac{Ra+2}{2Ra+1} = \frac{Mw+72}{2Mw-6} \dots\dots\dots(10)$$

で表される。Type-IIでは， $C:6n_r^2$ ， $H:6n_r$ である。従って，H/Cと n_r との関係は，

$$H/C = \frac{6n_r}{6n_r^2} = \frac{1}{n_r}$$

となる。さらに，(5)，(6)式より，

$$H/C = \frac{1}{n_r} = \frac{6}{\{3(4Ra-1)\}^{1/2}+3} = \frac{24}{(8Mw+1)^{1/2}-1} \dots\dots\dots(11)$$

となる。

(10)式と(11)式の関係を図3，4に示す。(10)式では，分子量，芳香環数が十分大きい場合には， $H/C \rightarrow 0.5$ となり，(11)式では $H/C \rightarrow 0$ となる。

3. 実験

メタンをアルゴンプラズマ中で熱分解して生成したカーボンブラックのアセトン可溶分のFD質量スペクトルを測定し，コールタールピッチのトルエン可溶分(Fig. 1)の構成成分と較した。コールタールやピッチ類の評価には，トルエン不溶分の測定はよく用いられる方法であり，JIS K-

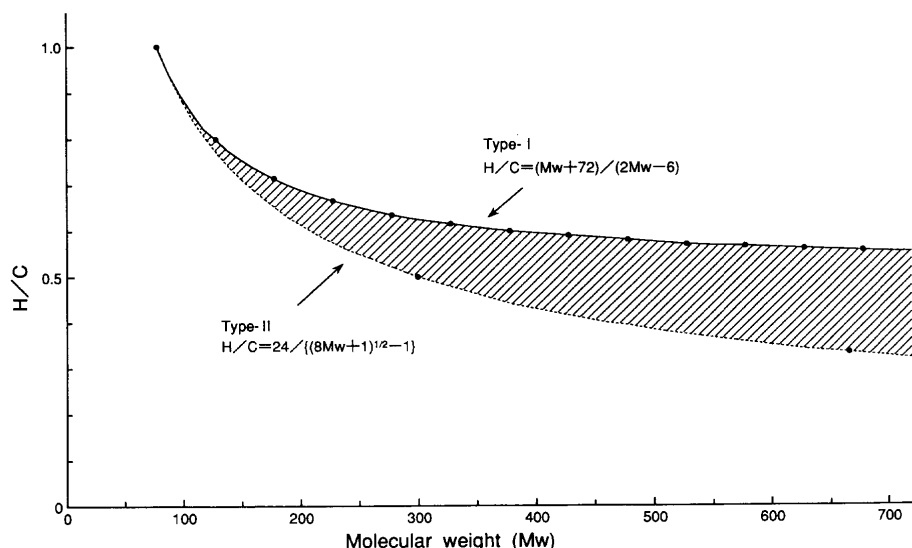


Fig. 4. Relation between H/C and molecular weight.

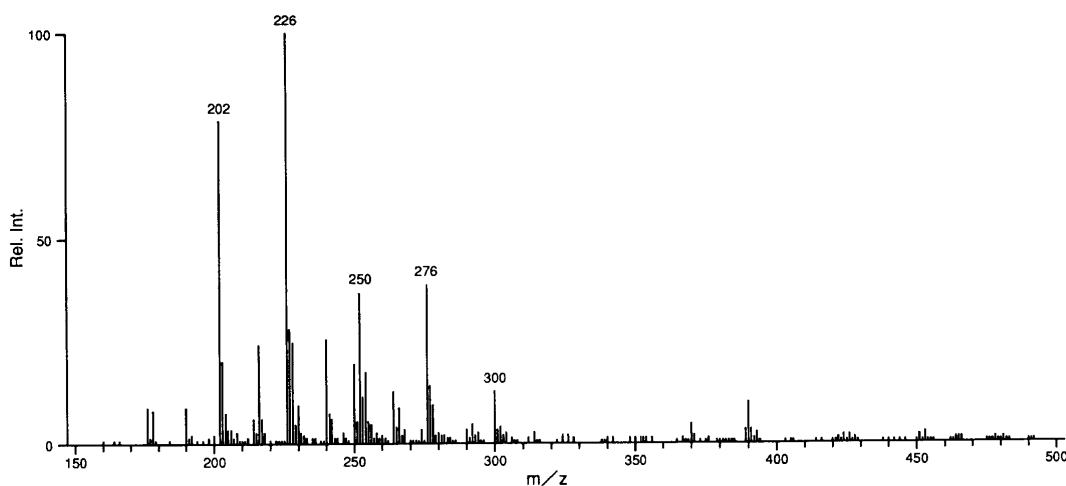


Fig. 5. FD mass spectrum of carbonblack soluble in acetone.

2425にもその測定方法が定められている。一方、カーボンブラックに対して有効な有機溶剤は特に報告されていない。そこで、カーボンブラック中の有機物の抽出には、代表的な有機溶剤の一つであり、多くの有機化合物をよく溶解し、トルエンより多少溶解力が劣るものの、コールタールやピッチ類も比較的良好に溶解するアセトンを用いた。Fig. 5にカーボンブラックアセトン可溶分のFD質量スペクトルを示す。カーボンブラックアセトン可溶分の成分も、 $m/z=202, 252$ あるいは、 $m/z=226, 276$ のように、カタ型縮合に伴う50質量間隔のピークが現れており、主成分は多環芳香族炭化水素であると予想される。また、観測されるピーク強度から算出した平均分子量は、カーボンブラックアセトン可溶分=263.5、コールタールピッチトルエン可溶分=338となり、コールタールピッチトルエン可溶分の方が大きい。

次に観測されるピークの質量数を詳細に調べると、カーボンブラックアセトン可溶分では、 $m/z=226, 276, 300$ 等が強く観測されており、コールタールピッチトルエン可溶分

では、 $m/z=202, 228, 252, 276, 302$ が強い。Fig. 2を基本に、多環芳香族炭化水素のピークを選び出し、これらのピーク強度を(1)式に従って同位体補正し、芳香環数毎に分けて表したものがFig. 6である。コールタールピッチトルエン可溶分中の多環芳香族炭化水素は、Type-IとII間の領域ですべて観測されている。一方カーボンブラックアセトン可溶分では、特に強く観測されるピークは、Type-IIよりもさらに炭素に対する水素の割合が少ない化合物構造の領域に分類される。このような領域の構造は、6員環を基本とする構造では表すことができない。コールタール中でその存在が確認されているアセナフチレンのように、一部5員環構造も含めると、Fig. 7のような構造も考えられるが、まだその構造は確認されていない。

カーボンブラックアセトン可溶分は、平均分子量はコールタールピッチよりも小さいが、芳香環数毎に分類した個々の成分の H/C は低く、コールタールピッチよりも高温の熱履歴を受けていることが予想される。すなわち、比較的低い温度ではメチル基等の側鎖の切断が起こり、高温で

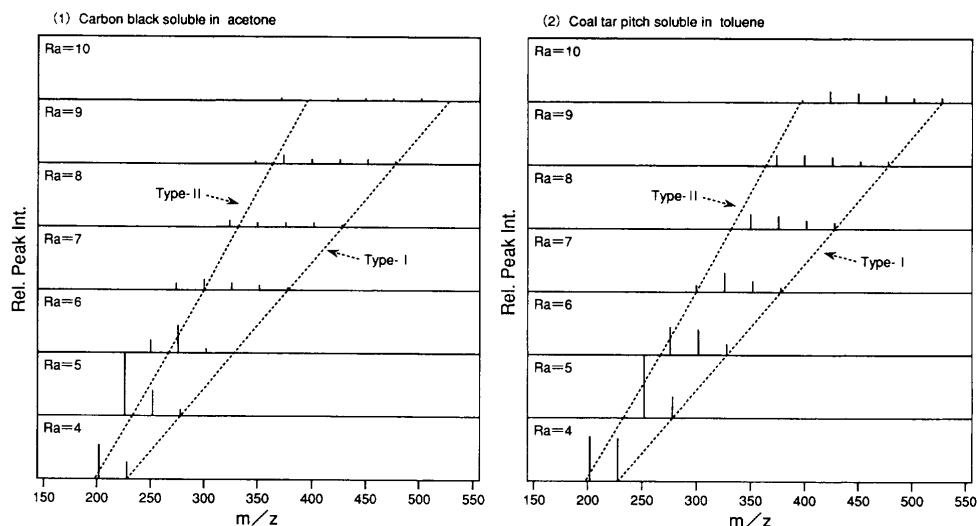


Fig. 6. Classified molecular ion peak intensities according to number of aromatic rings. (1) Carbonblack soluble in acetone, (2) Coal tar pitch soluble in toluene.

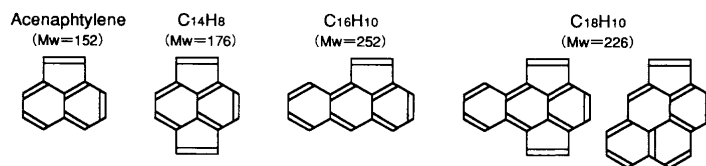


Fig. 7. Model structure of high condensed compounds including 5 members ring structure.

は脱水素に伴う縮合が進行する。従来、質量スペクトルを利用したコールタール、ピッチ類の評価は、平均分子量の大小、側鎖の有無や長短等を基に行われてきたが、環数毎に成分を分類してそのピーク強度を比較することによっても、熱履歴の情報を得ることができる。例えば $m/z=276$ と 278 , あるいは $m/z=350$ と 352 のピーク強度比をとると、 H/C の低い $m/z=276$ あるいは 350 の割合が高くなれば高温の熱履歴を受けたことが推定される。

4. 結言

近年の有機質量分析法では、種々のソフトなイオン化法が開発され、難揮発性化合物、熱不安定性化合物等の分子量の測定が可能となってきた。また混合物においても分子イオンスペクトルが観測され、構成成分個々の分子量の推定が容易となった。本報では、多環芳香族炭化水素の複雑な混合物である、コールタールピッチを対象に、FD質量分析法によって得られる多環芳香族炭化水素の分子量からモデル構造を推定し、分子量と芳香環数の関係、水素と炭素の原子比(H/C)の関係等を求める方法を検討した。すなわち、多環芳香族炭化水素を構成する芳香環をすべて6員環と仮定し、カタ型縮合によって縮合が進むType-Iと、ベンゼン環を取り囲むように縮合が進むType-IIに分けて、各々の分子量と芳香環数、 H/C の関係について一般式で表した。その結果、同じ芳香環数毎に成分を分離し、その量(ピーク強度)を比較することで、従来の平均構造や平均

分子量の評価では捉えにくい、構成成分個々の構造変化を容易に推定できること、分子量(質量数)が僅か2異なるだけで、芳香環数や H/C が異なること等を明らかにした。また、コールタール、ピッチ類の成分には、ガスクロマトグラフィーで分析できる成分もあり、 $m/z=276$ と 278 に相当する成分の比較などは品質管理へも応用できる。

文 献

- 1) 神谷佳男, 真田雄三, 富田 彰: 石炭と重質油, 講談社, 東京, (1979).
- 2) H.Uchino, S.Yokoyama, M.Satou and Y.Sanada: *J. Chem. Soc. Jpn*, **1983** (1983), 102.
- 3) T.Yoshida: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **64** (1985), 941.
- 4) 質量分析法の新展開 (現代化学・増刊15), 土屋正彦, 大橋守, 上野民夫編, 東京化学同人, 東京, (1988), 233.
- 5) M.Satou, S.Yokoyama and Y.Sanada: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn*, **33** (1985), 175.
- 6) S.Yokoyama, K.Tanabe, M.Satou and Y.Sanada: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **65** (1986), 721.
- 7) S.A.Wise, B.A.Benner, G.D.Byrd, S.N.Chesler, R.E.Rebbert and M.M.Schantz: *Anal. Chem.*, **60** (1988), 887.
- 8) D.D.Whitehurst, S.E.Butrill Jr., F.J.Derbyshire, M.Farcasiu, G.A.Odoerfer, and L.R.Rundnick: *Fuel*, **61** (1982), 994.
- 9) Y.Niwa, K.Ishikawa, Y.Morita and Y.Sugimoto: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **64** (1985), 174.
- 10) Y.Niwa and Y.Sugimoto: *Fuel*, **65** (1986), 975.
- 11) Y.Fujioka and M.Tsuchiya: *Bunseki Kagaku*, **37** (1988), 17.
- 12) T.Yoshida, R.Yoshida, Y.Maekawa, Y.Yoshida and Y.Itagaki: *Fuel*, **58** (1979), 153.
- 13) S.Tago, I.Imai and K.Sato: *J. Jpn Petrol. Inst.*, **27** (1984), 341.
- 14) 丹羽吉夫, 石川啓一郎, 杉本義一: 第23回石炭科学会議論文集, (1986), 282.
- 15) A.A.Herod, S.F.Zhang, D.M.Carter, M.Domin, M.J.Cocksedge, J.E.Parker, C.A.F.Johnson, G.P.Smith, B.R.Johnson, K.D.Bartle and R.Kandiyoti: *Rapid Comm. Mass Spectro.*, **10** (1996), 171.