薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
100 (9) 910-914 (1980)

米国産 NTU 頁岩油成分の研究 (第 9 報¹⁾) コロラド産頁岩油の 灯油留分より非環式イソプレノイド炭化水素の検出

飯田武夫,^{2a)} 飯田武揚,^{2b)} 北辻栄太郎^{2c)}

理化学研究所,^{2a)} 埼玉大学工学部応用化学科,^{2b)} 富山工業高等専門学校^{2c)}

Studies on the Components in NTU Shale Oil. IX.¹⁾ Detection of Acyclic Isoprenoid Hydrocarbons from Lamp Oil Fraction of Colorado Shale Oil

TAKEO IIDA,^{2a)} TAKEAKI IIDA,^{2b)} and EITARO KITATSUJI^{2c)}

*The Institute of Physical and Chemical Research,^{2a)} Department of Applied
Chemistry, Saitama University,^{2b)} and Toyama Technical College^{2c)}*

(Received March 28, 1980)

From cut 2 fraction (bp 215–250°) of Colorado shale oil seven isoprenoid hydrocarbons were isolated and their structures determined by mass and ¹³C-NMR spectral analyses were as follows: 2,6-dimethylundecane, 2,6,10-trimethylundecane, 2,6,10-trimethyldodecane, 2,6,10-trimethyltridecane, 2,6,10-trimethyl-1-undecene, 3,7,11-trimethyl-1-dodecene, and 4,8,12-trimethyl-1-tridecene. These isoprenoid components were isolated from the distillate by successive fractional distillation, chromatography on silica gel impregnated with silver nitrate and preparative gas chromatography.

Keywords—carbon NMR isoprenoid; shale oil hydrocarbon; urea adduct; thiourea adduct; isoprenoid hydrocarbon

著者らは前報¹⁾において、米国産 NTU 頁岩油の bp 280–305° の留分 (cut 4 とよぶ) の中性油から、チオ尿素と包接化合物をつくって結晶化する油分を分離し、それが炭素数 15, 16, 18, 19 および 20 からなる非環式イソプレノイド型炭化水素の混合物であることを証明した。その後、cut 4 より沸点の低い bp 215–250° の留分 (cut 2 とよぶ) に含まれる分枝炭化水素成分について検索を行なった結果、前報において確認した farnesane (C₁₅H₃₂), homofarnesane (C₁₆H₃₄), 4,8,12-trimethyl-1-tridecene (C₁₆H₃₂) のほか、4 種のイソプレノイド型炭化水素が存在することを確認したので、ここにその詳細について報告する。

コロラド産 NTU 頁岩油を減圧蒸留し、5.3% の収率でえられる cut 2 の粗油は、アミン様の悪臭をもつ淡黄緑色の透明な油であるが、空気にふれると急速に変色し赤褐色不透明な油に変化する。そこで蒸留後ただちに Chart 1 に示すように処理して中性油を得たあと、シリカゲルカラムクロマトをくりかえして行ない、ヘキサンで溶出される無色の油を 41% の収率でえた。この試料につき、まず尿素アダクト法で直鎖炭化水素を、ついでチオ尿素アダクト法によってチオ尿素と包接化合物をつくる一部の分枝炭化水素を除くことにより、分枝炭化水素を cut 2 粗油より 15.5% の収率でうることもできた。

このようにして cut 2 からえられた分枝炭化水素は、Fig. 1 に示すように複雑なガスクロマトグラムを示し赤外線吸収スペクトル (IR) にみられる 990, 965, 910 cm⁻¹ より、不飽和化合物を含むことが明らかである。そこで 20% AgNO₃ を吸着させたシリカゲルを用いてカラムクロマトをおこなったところ、paraffin (hexane 溶出), nonterminal olefin (hexane/benzene=20 で溶出, δ_{CH} 965 cm⁻¹), terminal olefin (hexane/benzene=3 で溶出, δ_{CH} 990, 910 cm⁻¹) が 6: 1: 3 の重量比で分離された。それらのガスクロマトグラムは、nonterminal olefin では複雑であったが、paraffin (Fig. 2A), terminal olefin (Fig. 2B) では比較的単純であることから、後 2 者の主ピークに寄与する成分の構造を明らかにすることにした。

1) 第 8 報: 飯田武夫, 北辻栄太郎, 林 聡, 薬誌, **96**, 796 (1976).

2) Location: a) 2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351, Japan; b) Shimo-Ohkubo, Urawa, Saitama 338, Japan; c) 13 Hongo, Toyama 930, Japan.

Chart 1. Separation of Isoprenoid Hydrocarbon from Colorado Shale Oil

そのためには、それぞれのピークをガスクロマトグラフィー (GC) で分取することから進めればよいことになるが、今回は原料油が豊富に用意できたこと、および Fig. 2 の主ピークを Fig. 1 の主ピークに容易に対応させることができることから、はじめに分枝炭化水素混合物を分留によって炭素数分布に応じた画分に濃縮したあと、飽和体と不飽和体に分ける方法をとることにした。すなわち、自動精密分留装置を用いて分留を行ない、各分留の純度を GC で追跡しながら蒸留をくりかえして純度を可能なかぎり上げたあと、AgNO₃-シリカゲルクロマトにかけ、最後に分取 GC をおこなった。その結果、Fig. 2 の e—g をそれぞれ GC 的に単一成分としてうることができた。

そこでまず、paraffin 成分 (a—d) の構造に関する情報をうるため、質量分析 (MS) にかけたところ、a では m/e 184 (M^+ , C₁₃H₂₈), 169 (M^+-CH_3), 113 ($M^+-C_5H_{11}$), 99 ($M^+-C_6H_{13}$), b においては m/e 198 (M^+ , C₁₄H₃₀), 183 (M^+-CH_3), 113 ($M^+-C_5H_{11}$) のように分子イオンのほか、分枝に関する特徴的なフラグメントイオンがみられたことから,³⁾ ピーク a は 2,6-dimethyl-undecane, ピーク b は 2,6,10-trimethylundecane によるものであると推定した。ついでこのことを確実にするため、GC 分取した試料につき ¹³C-核磁気共鳴スペクトル (¹³C-NMR) を測定したところ、Table I に示すような結果がえられ、いずれの化学シフト値も構造式から求め

3) K. Biemann, "Mass Spectrometry," McGraw-Hill Book Co. Inc., 1962, p. 78.

TABLE I. ^{13}C -NMR Spectral Data of Isoprenoid Hydrocarbons isolated from Cut 2 Fraction
(bp 215—250°) of Colorado Shale Oil

Formula ^{a)}	Structure and carbon number	Chemical shifts, δ from TMS (CDCl_3) ppm														
		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰	C ¹¹	C ¹²	C ¹³	C ¹⁴	C ¹⁵
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{(a)}$		22.7	28.0	39.6	24.9	39.2	32.3	37.1	26.9	32.9	19.9	14.1	19.9			
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{(b)}$		22.7	28.0	39.4	24.9	37.4	32.9	19.7								
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{(c)}$		22.7	28.0	39.4	24.6	37.0	32.8	37.5	24.8	36.7	34.5	29.5	11.4	19.8	19.3	
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{(d)}$		22.7	28.0	39.4	24.5	37.3	37.4	37.4	24.8	37.4	32.8	39.4	19.7	14.4	19.7	20.2
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{(e)}$		22.7	28.1	39.4	24.8	37.3	32.5	37.3	25.7	39.4	115.3	109.6	19.5	17.6		
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{(f)}$		22.7	28.0	39.5	24.7	37.2	32.8	37.3	24.8	37.0	37.8	144.9	112.2	20.3	19.7	
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{(g)}$		22.7	18.0	41.4	24.5	36.9	37.3	37.3	24.8	37.3	32.8	39.3	137.7	115.3	19.5	19.7

a) Alphabetical notation in parenthesis corresponds to the peak indicated in Fig. 1 and Fig. 2.

Fig. 1. Gas Chromatogram of Branched Hydrocarbon Mixture obtained from Cut 2 Fraction of Colorado Shale Oil

Condition: 1.5% OV-17 on Shimalite W (80–100 mesh) with a 4 mm × 2 m glass column at 80°.

Peak assignment and relative retention times to dodecane (1.7 min):

- a; 2,6-dimethylundecane (0.96),
- b; 2,6,10-trimethylundecane (1.36),
- c; 2,6,10-trimethyldodecane (2.27),
- d; 2,6,10-trimethyltridecane (3.30),
- e; 2,6,10-trimethyl-1-undecene (1.57),
- f; 3,7,11-trimethyl-1-dodecene (2.27),
- g; 4,8,12-trimethyl-1-tridecene (3.30).

A. Paraffin fraction

B. Terminal olefin fraction

Fig. 2. Gas Chromatogram of Saturated and Unsaturated Isoprenoid Hydrocarbon Fractions obtained by Chromatography of the Sample of Fig. 1

Conditions and peak assignment are same as those indicated in Fig. 1.

た計算値とよく一致することから,⁴⁾ それらの構造を確認することができた。またピーク成分 c, d については、それらの MS および GC の保持時間が前報で述べた farnesane ($C_{15}H_{32}$), homofarnesane ($C_{16}H_{34}$) にそれぞれ一致すること、および Table I の ^{13}C -NMR の結果から、それらの構造を確認した。

一方、terminal olefin (e—g) については Table I に示す ^{13}C -NMR の結果、およびそれぞれのピーク成分を常法によりパラジウム炭素で接触水素化してえた paraffin の MS, GC の結果より、e が b に、f が c に、g が d に対応することから、ピーク e は 2,6,10-trimethyl-1-undecene、ピーク f は 3,7,11-trimethyl-1-dodecene、ピーク g は 4,8,12-trimethyl-1-tridecene であることを確認した。

実験の部

測定機器 精密分留には Perkin-Elmer NFA-200 Autoannular Still, GC 分析は島津 GC-4 APF 型、分取

4) L.P. Lindeman, J.Q. Adams, *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971).

GC は Perkin-Elmer F 21 型を使用. NMR スペクトルは日本電子 FX 100 型 FT-NMR 装置, MS は日立 RMS-4 型を用い 80 eV で測定した.

Cut 2 より分枝炭化水素の分離 新たに減圧蒸留した cut 2 の粗油 (常圧換算 bp 215—250°) を Chart 1 に示すように, 5% K_2CO_3 , 5% KOH, 10% H_2SO_4 で順次洗って中性油を得, この油には炭化水素成分のほか脂肪族ケトン, ニトリルおよび変質の原因となるチアナフテン類, フラン誘導体, ピロール誘導体を含むので,⁵⁾ それらを除去するためシリカゲルクロマトをくりかえして無色の炭化水素を 41% の収率でえた. ついでこれを尿素およびチオ尿素と処理し, いずれとも包接体をつくらない分枝炭化水素を 15.5% の収率でえた. この分枝炭化水素混合物を自動精密分留装置によりくりかえし分留をおこない, Fig. 1 の GC で a—e のピークに寄与する成分を可能なかぎり濃縮した. つぎに, このようにしてえた各留分を前報¹⁾ と同様のカラムクロマト ($AgNO_3$ -シリカゲル) を行ない paraffin, nonterminal olefin, terminal olefin にわけた. 最後に, paraffin および terminal olefin 成分について分取 GC を行ない MS および ^{13}C -NMR の試料とした.

謝辞 本研究にあたり, ^{13}C -NMR 測定していただいた理化学研究所の鶴沢 洵氏, 御援助を賜った大石 武主任研究員, 有機合成研究室の諸氏に感謝します.

5) 飯田武夫, 奥村啓輔, 新井良侑, 伊藤亮三, 伊藤 峰, 薬誌, **96**, 37 (1976).