米国産 NTU 頁岩油成分の研究 (第 8 報¹⁾) 非環式イソプレノイド炭化水素の検出

飯田武夫,^{2a)} 北辻栄太郎, 林 聡^{2b)}

富山大学薬学部²⁾

Studies on the Components in NTU Shale Oil. VIII.¹⁾ Identification of Acyclic Isoprenoid Hydrocarbons

TAKEO IIDA,^{2a)} EITARO KITATSUJI and SATOSHI HAYASHI^{2b)}

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toyama University²⁾

(Received January 20, 1976)

Acyclic isoprenoid hydrocarbons in NTU shale oil distillate, boiling from 280° to 305°, were isolated through thiourea adduct formation. The major constituents were determined to be 2,6,10-trimethylpentadecane, 2,6,10,14-tetramethylpentadecane, 2,6,10,14-tetramethylhexadecane, and 2,6,10,14-tetramethyl-1-pentadecene. The meaning of the present result was discussed from the point of the origin of shale oil and its use as a chemical raw material.

先に著者らは、米国産 NTU 頁岩油の bp 280—305° の留分 (以下 Cut 4 とよぶ) の中性油成分について検討し、尿素アダクトを作る成分 (11%) 中に直鎖炭化水素 (C₁₃—C₁₈) の他、ニトリル (C₁₂—C₁₅)、ケトン (C₁₃—C₁₆) が存在することを明らかにした。³⁾ 今回この中性油の分枝炭化水素の中に非環式イソプレノイド炭化水素が存在することを証明したので、ここに報告する。

NTU 頁岩油の Cut 4 の中性油から Chart 1 に示した分離法に従って、まず尿素アダクト法で直鎖炭化水素を除いた油に、チオ尿素アダクト法をおこなったところ、チオ尿素に包蔵される分枝炭化水素を Cut 4 に対して 9% の収率で得ることができた。この油は赤外線吸収 (IR) スペクトルで ν_{C-H} 885 cm⁻¹ に特性吸収を示し、ガスクロマトグラフ (GC) では Fig. 1 に示すごとく、a—f の 6 個の主ピークを示した。別にオゾン分解した試料

Fig. 1. Gas Chromatogram of Branched-chain Hydrocarbons Separated by the Thiourea Adduct Formation

では、ピーク e が消失することから、ピーク e はオレフィン成分に由来することがわかった。そこで paraffin と olefin を分離するため、AgNO₃ 10% を吸着させたシリカゲルを用い、カラムクロマト分離に付した。n-Hexane で溶出することにより、飽和炭化水素 (60%) を、ついで n-hexane/benzene (9:1) で溶出することにより、nonterminal olefin (10%)、おわりに IR スペクトルで ν_{C-H} 885 cm⁻¹ に吸収を示す terminal olefin (30%) を順次得ることができた。

シリカゲルカラムクロマトで分離した飽和炭化水素についてあらためて GC を行ない、Fig. 2 に示すクロマトグラムを得た。Fig. 2 で最も大きなピーク d を GC で分取し質量分析 (MS) を行なったところ、molecular ion peak

1) 第 7 報: 飯田武夫, 薬誌, 96, 37 (1976).

2) Location: Gofuku, Toyama; a) Present address: The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama; b) Present address: Basic Research Laboratories, Lion Dentifrice Co., Ltd., Odawara-shi, Kanagawa.

3) T. Iida, E. Yoshii, E. Kitatsuji, *Anal. Chem.*, 38, 1224 (1966).

Chart 1. Separation of Branched-chain Hydrocarbons from Crude Shale Oil

(M^+) が m/e 268 に存在し, 253 ($M^+ - CH_3$), 183 ($M^+ - C_6H_{13}$), 113 ($M^+ - C_{11}H_{23}$) に fragment peak を示した (Fig. 3). また核磁気共鳴 (NMR) スペクトルでは, 0.85 ppm (6 CH_3 , doublet, $J=6.0$ Hz) に吸収を示すことから, 6 個のメチル基はすべてそのつけ根の炭素に水素を 1 個有することが明らかである. これらの MS, NMR の結果は, この炭化水素が 2,6,10,14-tetramethylpentadecane, すなわち pristane であることを強く支持するものであり, 杉山ら⁴⁾ および Bendoraitis ら⁵⁾ が報告している物理的データによく一致した. そこでこのことをさらに明確にするために, Burrell ら⁶⁾ の方法に従って phytol より合成した pristane の標品と比較したところ, MS, NMR, IR スペクトルおよび GC において両者が全く一致することから, その構造を確定した.

同様に Fig. 2 示した飽和炭化水素の a—f のピークについて, GC-MS で検討し Table I の結果を得た. いずれの炭化水素も M^+ の他に m/e 113, および m/e 183 に顕著な fragment peak がみられ, これらは非環式イ

Fig. 2. Gas Chromatogram of Saturated Isoprenoid Hydrocarbons

Fig. 3. Mass Spectrum of Peak d (2,6,10,14-tetramethylpentadecane)

- 4) 杉山 登, 岩田正彰, 吉岡道和, 表 美守, 日化, **88**, 683 (1967).
- 5) J.G. Bendoraitis, B.L. Brown, L.S. Hepner, *Anal. Chem.*, **34**, 49 (1962).
- 6) J.W.K. Burrell, R.F. Garwood, L.M. Jackman, E. Oskay, B.C.L. Weedon, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 2144.

TABLE I. Mass Spectrometric Data of Saturated Isoprenoid Hydrocarbons using GC-MS coupled Procedure

Substance	Formura	M ⁺	Other ions		
Peak a	C ₁₅ H ₃₂	212	183(M-C ₂ H ₅)	113(M-C ₇ H ₁₅)	
b	C ₁₆ H ₃₄	226	183(M-C ₃ H ₇)	113(M-C ₈ H ₁₇)	
c	C ₁₈ H ₃₈	254	183(M-C ₅ H ₁₁)	113(M-C ₁₀ H ₂₁)	
d	C ₁₉ H ₄₀	268	253(M-CH ₃)	183(M-C ₆ H ₁₃)	113(M-C ₁₁ H ₂₃)
f	C ₂₀ H ₄₂	282	253(M-C ₂ H ₅)	183(M-C ₇ H ₁₅)	113(M-C ₁₂ H ₂₅)

ソプレノイド炭化水素に特有な fragment peak であるところから、ピーク a, b, c, f はそれぞれ 2,6,10-trimethyldodecane (farnesane), 2,6,10-trimethyltridecane (homofarnesane), 2,6,10-trimethylpentadecane (norpristane) および 2,6,10,14-tetramethylhexadecane (phytane) であると考えられる。farnesane および phytane については, Modzeleski ら⁷⁾ が報告している物理的データによく一致した。

一方シリカゲルカラムクロマトで最後に溶出した terminal olefin は Fig. 4 のガスクロマトグラムに示すごとく、主成分のピーク h の他、数個の minor 成分を含むものであり、ピーク g, h, i のそれぞれを GC-MS にかかけ Table II に示す結果を得た。主成分ピーク h は MS (M⁺=266), IR (885 cm⁻¹) より 2,6,10,14-tetramethyl-1-pentadecene(1-pristene) であることが推定された。これを化学的に証明するため、GC で分取した試料につきオゾン分解を行ない、ケトン体を得た。このケトンは phytol のオゾン分解によって得た phytone の標品と IR, NMR, および MS が完全に一致したことより、その構造を確定した。また terminal olefin 同族体で minor 成分であるピーク g とピーク i は MS で m/e 224 (C₁₆H₃₂) および m/e 280 (C₂₀H₄₀) に molecular ion peak を示し、かつ飽和イソプレノイド炭化水素の場合と同じく、m/e 113, m/e 183 に fragment peak を示すことから、ピーク g は 4,8,12-trimethyl-1-tridecene であり、ピーク i は 3,7,11,15-tetramethyl-1-hexadecene または 6-, 10,14-trimethyl-2-ethyl-1-pentadecene のいずれかの構造を有していると考えられるが、これ以上の精査は行っていない。

Fig. 4. Gas Chromatogram of the Terminal Olefin from Branched-chain Hydrocarbons

最後に, paraffin の次に溶出してくる nonterminal olefin についてであるが、このものは、GC で Fig. 5 のようなクロマトグラムを示した。主成分であるピーク j を GC で分取 (10%) し、Pd-C を触媒として接触還元したところ、pristane に一致する油が得られた。そこで二重結合の位置を決定するため、オゾン酸化を行なったところ、IR と MS から 4,8,12-trimethyltridecanal と判定される物質を得ることができたので本品は 2,6,10,14-tetramethyl-2-pentadecene(2-pristene) であることを確認した。

以上のべたごとく、米国産 NTU 頁岩油の Cut 4 の中性油からチオ尿素アダクト法によって得た分枝炭化水素の主成分は、norpristane, pristane, pristene, および phytane

TABLE II. Mass Spectrometric Data of Olefinic Isoprenoid Hydrocarbons using GC-MS coupled Procedure

Substance	Formura	M ⁺	Other ions	
Peak g	C ₁₆ H ₃₂	224	183(M-C ₃ H ₅)	113(M-C ₈ H ₁₅)
h	C ₁₉ H ₃₈	266	183(M-C ₆ H ₁₁)	113(M-C ₁₁ H ₂₁)
i	C ₂₀ H ₄₀	280	183(M-C ₇ H ₁₃)	113(M-C ₁₂ H ₂₃)

7) V.E. Modzeleski, W.D. Macheod, Jr., B. Nagy, *Anal. Chem.*, **40**, 987 (1968).

Fig. 5. Gas Chromatogram of the Nonterminal Olefin from Branched-chain Hydrocarbons

Fig. 6. Gas Chromatogram of Isoprenoid Hydrocarbons Separated from the Crude Shale Oil

であることを明らかにすることができた。そこで引き続き、原油中のイソプレノイド炭化水素の分布を調べる目的で、次のような実験を行なった。まず原油をシリカゲルカラムに吸着させ、*n*-hexaneで溶出させることにより炭化水素成分を得、ついで尿素、チオ尿素アダクト法を経て、イソプレノイド型分枝炭化水素を 0.5% の収率で分離した。その GC は Fig. 6 に示すごとく、先に Cut 4 で確認した炭化水素 (C_{15} , C_{16} , C_{18} , C_{19} , C_{20}) が主成分であることを示している。また高沸点部分に存在するピークは GC-MS で C_{32} と判定されたが、その fragment pattern がイソプレノイド炭化水素のそれと全く相違するところから、非イソプレノイド炭化水素と考えられる。その構造については今後の研究に待ちたい。

考 察

米国産 NTU 頁岩油に pristane, pristene, phytane はなどのイソプレノイド炭化水素がかなり多量に存在することを証明できたが、このことは、従来から油母頁岩の成因として説明されてきた水藻根源説に、有力な支持を与えるものと考えられる。すなわち、油母頁岩は淡水湖に繁茂した水藻が年々泥土とともに湖底に沈み、堆積して生成したものと考えられており、沈殿した水藻は長年地下に埋れている間に、広義の石炭化を受け油母(kerogen)に変化する。Pristane などのイソプレノイド型炭化水素が水藻に含まれる葉緑素に由来するものであることは明らかであろう。水藻の葉緑素が kerogen に変化するとき、葉緑素の phytyl 基はそのままの形で残存しており、乾留という激しい熱分解にあって、pristane, pristene, phytane その他低分子量の炭化水素になったものと考えられる。一方 Cummins ら⁸⁾によると、油母頁岩を溶媒で抽出すると、pristane などのイソプレノイド型炭化水素が得られると報告しており、このことは葉緑素の一部が地下で分解してイソプレノイド型炭化水素を生成していることを示すものである。

さらに頁岩油を医薬品の合成原料として活用するという視点にたてば、pristane, phytane, pristene の利用であろう。1-Pristene は phytone(6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone)に容易に導くことができ、これを原料として周知の方法で tocopherol (Vitamin E) を合成することができる。また pristane は佐藤、飯田ら⁹⁾の研究によれば微生物酸化によりその末端メチル基を対応するアルコールやカルボン酸に変換することができ、それらより 1-pristene を容易に合成することができるので、pristane も tocopherol の合成原料として利用できるわけである。

米国は熱エネルギー資源の開発の一端として、頁岩油の生産を 1985 年までに日産 100 万バレルにすべく計画している。しかしながらその利用計画に必用な成分研究については、著者らの研究を除きほとんどなされていないのが現状である。著者らの頁岩油成分研究の究極の目的は、頁岩油を化学工業の新しい原料に供せんとするものであり、本研究で示された知見の意義は極めて大きいものといえよう。

8) J.J. Cummins, G.U. Dinneen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 249 (1965), [*C.A.*, **62**, 15957f (1965)] J.J. Cummins, W.E. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 304 (1964) [*C.A.*, **60**, 15651e (1964)].

9) 佐藤照雄, 飯田武夫, 中島健二, 永易弘三, 御園光信, *Agr. Biol. Chem.* (Tokyo), **38**, 1859 (1974).

実 験 の 部

測定機器 NMR スペクトルは JEOL F×60 で測定, ケミカルシフトは tetramethylsilane を内部基準とし, δ 値で示した. IR スペクトルは Hitachi Grating IR Spectro photometer 215 で測定した. GC は島津 GC-4APF 型で測定し, カラムは 1.5% OV-17 on ShimaliteW (60—80 mesh), 4 mm×2 m を用い, 80° より 4°/min で昇温分析した. 分取ガスクロは Perkin Elmer F21 を用い, カラムは 20% polyethyleneglycol on celite, 10 mm×900 mm (5 本) を使用, カラム温度 180° で行なった. GC-MS は GC: 日立 063 型, 1% OV-17, 2 m×3 mm, 5°/min 昇温; MS: 日立 RMS-4 型, 80 eV, で測定した.

イソプレノイド炭化水素の分離 米国産 NTU 頁岩粗油を減圧蒸留に付し, 7 個の fraction に分留した. Chart 1 に 760 mmHg での補正沸点を記載した. Cut 4 の留分を用い, 5% KOH 水溶液, 60% 硫酸で順次洗浄して, tar acid, tar base, および多分 pyrrol を含有していると考えられる “green oil” (Ehrlich test 陽性) を除去する. このようにして得た中性油を尿素アダクト法にかけ直鎖炭化水素と分枝炭化水素に分離した. チオ尿素 60 g を MeOH 200 ml に溶解して温時飽和溶液を作り, これに先に尿素アダクト法で分離した分枝炭化水素 100 g を加え強くふりまぜる. よくふりまぜれば, このままでもアダクト生成は完成するが, benzene を加え均一溶液として放置するとアダクトの結晶が得られる. 結晶を benzene で洗浄し, H₂O で分解してイソプレノイド型炭化水素を 9% の収率で得た.

Silica Gel-AgNO₃ (10%) Silica gel 300 g を 1 liter のナス型フラスコに入れ, フラスコの外壁はアルミ箔で遮光する. AgNO₃ 30 g を水 50 ml にとかし, 噴霧器を用いて Silica gel に均一に噴霧する. ついでロータリーエバポレーターにかけ, すみやかに水分を留去後, 遮光下, 120° で 3 時間加熱し活性化する.

謝辞 本研究は昭和 40—42 年, 富山大学薬学部修士論文テーマとして, 林 聡が行なったもので, 後に飯田が理化学研究所において補充実験を行なって完成したものである. その間激励を賜った三橋監物薬学部長, 有益な助言をいただいた吉井英一教授に深謝の意を表する. GC-MS を測定して下さった理化学研究所高分子化学研究室の坪山 薫氏にお礼申し上げる.