

技術論文

縞状チャート中に挟在する黒色頁岩中のダイヤモンドイドの GC/MS による解析*

萩原 成騎**

(2011 年 6 月 13 日受付, 2011 年 8 月 10 日受理)

1. 緒言

アダマンタンに代表されるダイヤモンドイドは、籠状の構造を呈し、各炭素の結合角が sp³ 炭素の本来の角度 (約 109.5 度) を成しているため、全くひずみのない対称性が高い構造であり、これによって熱的に極めて安定で融点が高い炭化水素である。ダイヤモンドイドの炭素—炭素結合は、ダイヤモンド結晶構造のサブユニットと同じ構造であり、一般組成は C_{4n+6}H_{4n+12} で示され、n=1 から 5 について、それぞれ、アダマンタン、ジアママンタン、トリアマンタン、テトラマンタン、ペンタマンタンが知られている (Lin and Wilk, 1995)。これらのダイヤモンドイドは生体中には存在せず、原油中に見出されることが多く、特に熟成の進んだコンデンセートから高濃度で検出される。ダイヤモンドイドは、石油発生帯において粘土などの触媒作用によって環状構造をもつ炭化水素のリアレジメントによって形成される (Dahl et al., 1999)。一般のバイオマーカーに比べて、著しく熱分解、微生物分解に対して安定な為、原油コンデンセートの熟成度、油の微生物分解の程度および微生物分解の指標として持ちいられる (Chen et al., 1996; Dahl et al., 1999; Grice et al., 2000)。なお、ダイヤモンドイドの名称は、ダイヤモンドに相当するギリシャ語の adamas から名づけられたものである。

萩原・角和 (2007) は、愛知県と岐阜県の県境付

近の美濃・丹波帯に属するトアルシアン世の無酸素事件に対比できる厚さ 60 cm の有機物に富む黒色頁岩から多量のダイヤモンドイドを検出し報告した。本技術論文では、これらのダイヤモンドイドについて、GC/MS におけるマススペクトルの特徴について報告する。

2. 分析方法

分析に用いた黒色泥岩試料は、ハンマーで粗碎し、表面をジクロロメタン/メタノール (50/50: v/v) にて洗浄した後、風化面が付着していない破片のみを採集し、パイプレーションミルを用いて粉末化した。この粉末試料約 5 g を 50 ml テフロン製遠沈管にジクロロメタン/メタノール (93/7: v/v) 40 ml と共に投入し、60 分間超音波抽出を行った。抽出操作は 3 回繰り返した。抽出溶媒はロータリーエバポレーターによって濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって炭化水素画分を分取した。分析に用いた GC/MS は ThermoQuest 社製 Voyager であり、インジェクターはオンカラム、使用カラムは HP-5 ms (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm) である。分析条件は 40℃ で 1 分保持し、3℃/分で 300℃ まで昇温した後、30 分保持した。質量分析計は全イオンスキャンモード (m/z 50-520)、イオン化電圧は 70 eV に設定した。

ダイヤモンドイドの GC 保持指数は、各ダイア

*GC/MS analysis of diamondoid in the black shale altered with bedded chert

**東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学理学部 1 号館 Shigenori Ogihara: Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033.

e-mail: ogi@eps.s.u-tokyo.ac.jp Tel: 03-5841-4524; Fax: 03-5841-4555

モンドイドの保持時間の前後に湧出する *n*-アルカンの保持時間を比例配分して求めた。すなわち、保持指数 = [ダイヤモンドイドの直前に湧出する *n*-アルカンの炭素数 + (ダイヤモンドイドの保持時間 - 直前に湧出する *n*-アルカンの保持時間) / (ダイヤモンドイドの直後に湧出する *n*-アルカンの保持時間 - 直前に湧出する *n*-アルカンの保持時間)] である。また、ダイヤモンドイド保持指数測定の GC 条件は、4℃/分昇温であった。

3. 結果

Fig. 1 に検出されたアダマンタンとジアママンタンのトータルイオンクロマトグラムと特徴的なマスキロマトグラムを示す。数字を付けたピーク番号 (1~22) は、本報で求めたマススペクトルと湧出順序を、Wingert (1992) で示された湧出順序とベースピーク、ベースピークと分子イオ

ンピークとの比について比較することによって決定したアダマンタン 15 種、ジアママンタン 7 種である。Table 1 に化合物名とベースピーク、分子イオン、分子式、さらに前述の計算方法によって求めた GC 保持指数を示した。Wingert (1992) では、GC 保持指数を計算せず、保持時間 (分) を記載したことから、本報においても保持時間 (分) を記載した。分析条件の異なる両研究の保持時間について、アダマンタンの湧出時間を 0、ジアママンタンの湧出時間を 100 として、各化合物の平均指数 (Average Index) を計算した (Table 1)。なお、Wingert (1992) で使用したカラムは、DB-5 (内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.1 μm), 昇温条件は、20 から 294 度まで 4℃/分であった。この方法で平均指数 (Average Index) を比較した場合、使用カラム、分析条件の違いにもかかわらず、大きな差は認められなかった。このように、ダイヤモンドイドの同定には、分析条件によらず保持時間が有

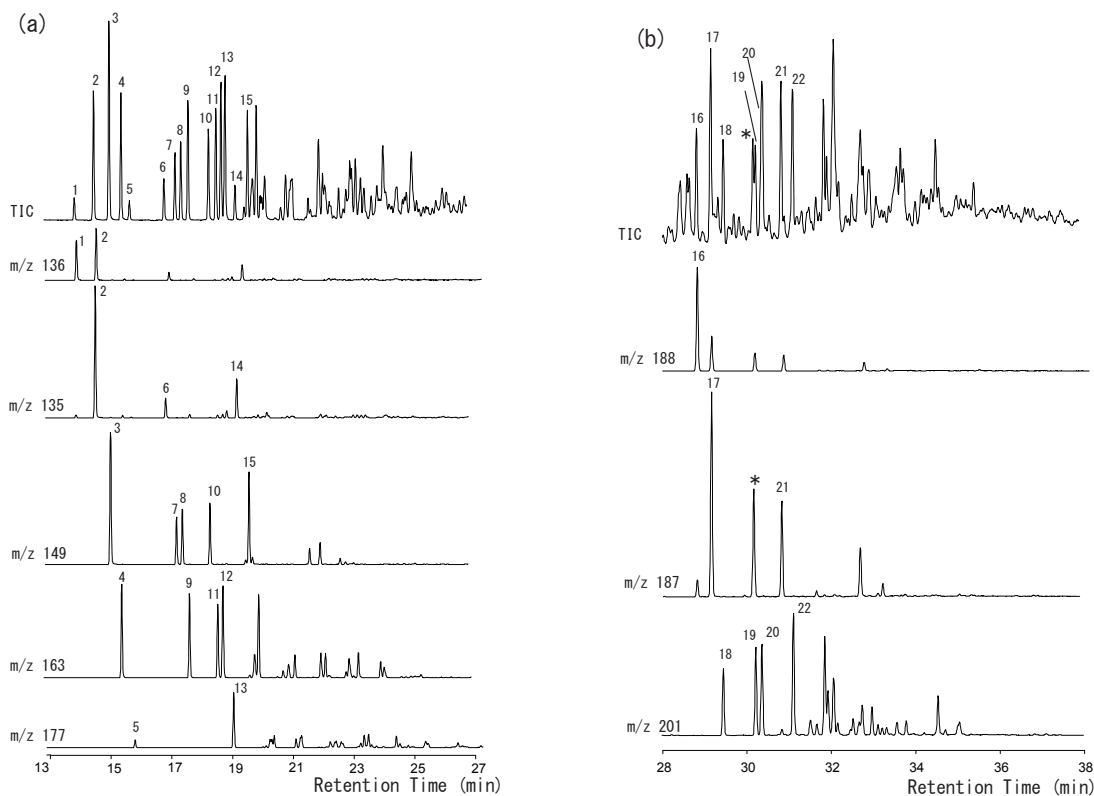


Fig. 1. Total and partial ion chromatograms of the base peak masses of the adamantanes (a) and diamantanes (b). The peaks are identified in Table 1.

Table 1. Adamantanes and diadamantanes identified in the Toarcian black shale alternated with bedded cherts

Peak No.	Compound	Chem Abstr. Registry No.	Base Peak	M+(<i>m/z</i>)	RT-Index	Formura	R.T(min) This Study	Average I.	R.T(min) Wingert(1992)	Average I.
1	Adamantane	281-23-2	136	136(100%)	10.80	C ₁₀ H ₁₆	14.01	0.0	19.81	0.0
2	1-Methyladamantane	768-91-2	135	150(16%)	10.98	C ₁₁ H ₁₈	14.64	4.4	20.57	4.7
3	1,3-Dimethyladamantane	702-79-4	149	164(14%)	11.13	C ₁₂ H ₂₀	15.16	8.0	21.20	8.6
4	1,3,5-Trimethyladamantane	707-35-7	163	178(7%)	11.23	C ₁₃ H ₂₂	15.55	10.7	21.66	11.4
5	1,3,5,7-Tetramethyladamantane	1687-36-1	177	192(6%)	11.30	C ₁₄ H ₂₄	15.83	12.6	22.03	13.7
6	2-Methyladamantane	700-56-1	135	150(70%)	11.62	C ₁₁ H ₁₈	16.98	20.6	23.23	21.1
7	1,4-Dimethyladamantane <i>cis</i>	24145-89-9	149	164(14%)	11.72	C ₁₂ H ₂₀	17.34	23.1	23.66	23.8
8	1,4-Dimethyladamantane <i>trans</i>	24145-88-8	149	164(14%)	11.78	C ₁₂ H ₂₀	17.53	24.4	23.90	25.2
9	1,3,6-Trimethyladamantane	24139-37-5	163	178(10%)	11.84	C ₁₃ H ₂₂	17.77	26.1	24.18	27.0
10	1,2-Dimethyladamantane	16207-81-1	149	164(12%)	12.03	C ₁₂ H ₂₀	18.45	30.8	24.92	31.5
11	1,3,4-Trimethyladamantane <i>cis</i>	24145-90-2	163	178(9%)	12.11	C ₁₃ H ₂₂	18.70	32.5	25.23	33.4
12	1,3,4-Trimethyladamantane <i>trans</i>	24145-91-3	163	178(9%)	12.16	C ₁₃ H ₂₂	18.87	33.7	25.42	34.6
13	1,2,5,7-Tetramethyladamantane	34946-70-7	177	192(7%)	12.20	C ₁₀ H ₁₆	19.00	34.6	25.58	35.6
14	1-Ethyladamantane	770-69-4	135	164(6%)	12.28	C ₁₂ H ₂₀	19.33	36.9	25.91	37.6
15	1-Ethyl-3-methyladamantane	1687-34-9	149	178(5%)	12.41	C ₁₃ H ₂₂	19.74	39.7	26.41	40.7
16	Diamantane	2292-79-7	188	188(100%)	15.08	C ₁₄ H ₂₀	28.44	100.0	36.02	100.0
17	4-Methyldiamantane	28375-86-2	187	202(25%)	15.21	C ₁₅ H ₂₂	28.83	102.7	36.47	102.8
18	4,9-Dimethyldiamantane	70459-27-7	201	216(22%)	15.33	C ₁₆ H ₂₄	29.16	105.0	36.86	105.2
19	1,4-Dimethyldiamantane	74340-66-8	201	216(12%)	15.63	C ₁₆ H ₂₄	30.07	111.3	n.d.	-
19	2,4-Dimethyldiamantane	74340-68-0	201	216(12%)	15.63	C ₁₆ H ₂₄	30.07	111.3	n.d.	-
20	4,8-Dimethyldiamantane	70340-68-0	201	216(5%)	15.68	C ₁₆ H ₂₄	30.23	112.4	37.82	111.1
21	3-Methyldiamantane	30545-28-9	187	202(84%)	15.87	C ₁₅ H ₂₂	30.79	116.3	38.56	115.7
22	3,4-Dimethyldiamantane	70340-69-1	201	216(25%)	15.97	C ₁₆ H ₂₄	31.09	118.4	38.91	117.8

効な手段となる。

Fig. 2 にアダマンタン 15 種, ジアマンタン 7 種のマススペクトルを示す。なお, これらのスペクトルの一部は, Wingert (1992) および Chen et al. (1996) に示されたものと一致する。ここで, Fig. 1 (b) 中に*で示した 1-メチルジアマンタンは, 他の化合物(分子イオン *m/z* 214) と重なったため, 純粋なマススペクトルが得られなかった。

アルキルアダマンタン, アルキルジアマンタンの開裂機構は, 置換が生じている立体構造上の位置, アルキル鎖の長さ, および置換の数に依存する (Wingert, 1992)。一つのアルキル基が, ダイヤモンドイドを置換している場合, アダマンタンのアルキル置換体には, 二つの異なる置換体が生じる。これは, C1 で代表される橋頭炭素原子 (bridgehead; 三個の炭素と結合) と C2 で代表される第二炭素原子 (secondary; 他の二個の炭素結合) の二種類が存在することに起因する。橋頭炭素に結合している水素がアルキル基に置換されると, 第二炭素原子へアルキル置換した場合と比べ, より安定な構造となる。これは, 第二炭素原子へのアルキル置換によってスキュー型立体配置が形成され, この構造によって炭素原子間での反発が生じ

る。この反発は橋頭炭素へのメチル置換では生じない反発である。

以上の理由から bridge-head 型置換の 1-メチルアダマンタンは, secondary 型置換の 2-メチルアダマンタンに比べて安定である。どちらの異性体もメチル基の離脱による *m/z* 135 にベースピークを持つ。2-メチルアダマンタン (Fig. 2-6) は, ベースイオン (*m/z* 135) に比べて分子イオン (*m/z* 150) が強調されている (M+/135 = 70%) ことで認定できる。これに対して, 1-メチルアダマンタン (Fig. 2-2) は, 相対的に安定であり, *m/z* 135 のベースピークが他のイオンと比べて強いこと (M+/135 = 16%) が特徴である。

この開裂の特徴はジアマンタンについても同様である。bridge-head 型置換の 4-メチルジアマンタン (Fig. 2-17) は, ベースイオン (*m/z* 187) と比較して分子イオンが小さい (M+/187 = 25%)。これに対して, secondary 型置換の 3-メチルジアマンタン (Fig. 2-21) は分子イオンがベースピークに比べて強調されている (M+/187 = 84%)。アルキル置換基が複数ある場合も, ベースピークは置換基が一つの場合と一致する。すなわち, bridge-head 型置換のメチル基 (もしくはアルキル基) が失われる開裂が生じる。

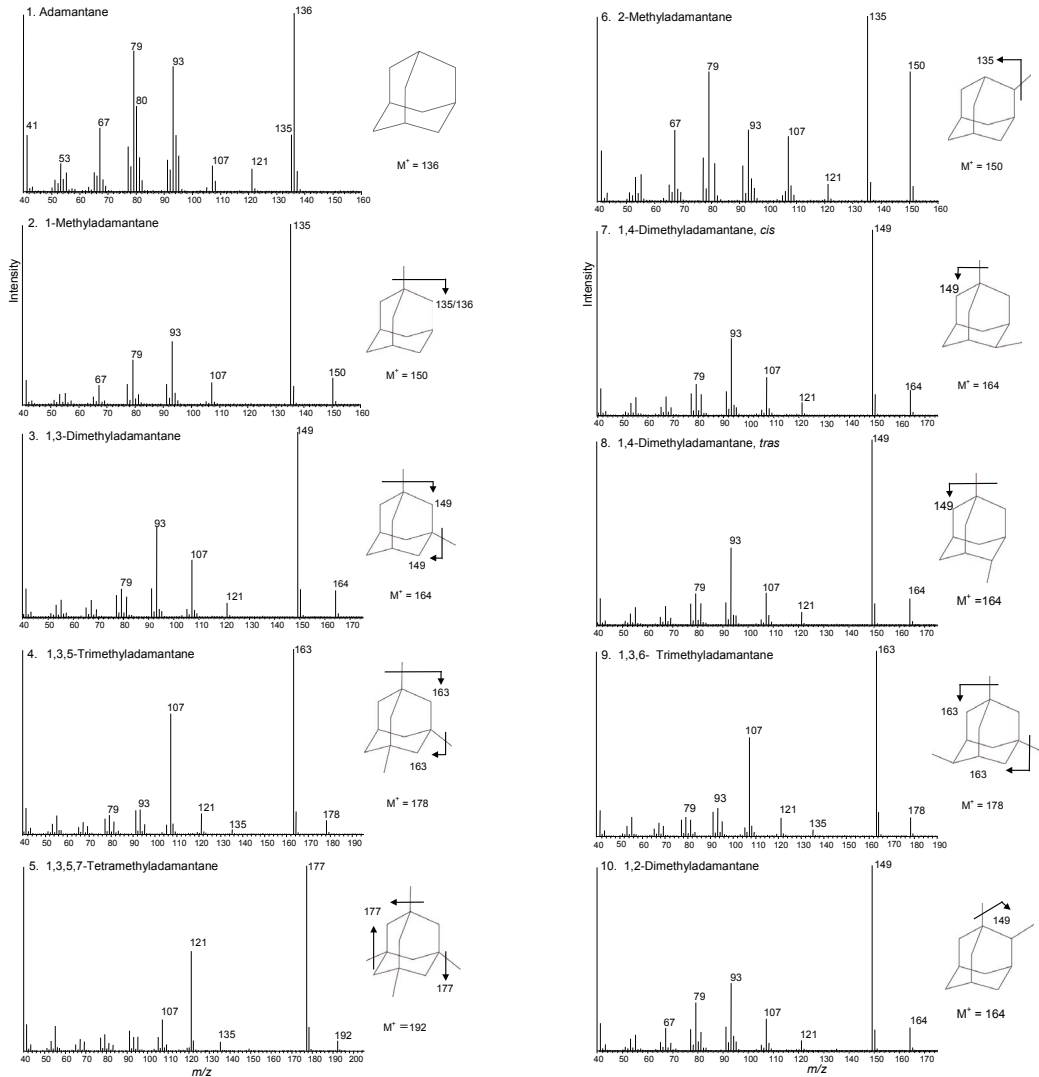


Fig. 2. The mass spectra of adamantane and diamantane in the Toarcian black shale altered with bedded chert.

1,3-ジメチルアダマンタン (Fig. 2-3; 二つの bridge-head 型置換のメチル基) と 1,4-ジメチルアダマンタン (Fig. 2-7,8; bridge-head 型置換のメチル基と secondary 型置換のメチル基) のマススペクトルは、区別できない程度に一致する。これは、両者のメカニズムが同じであることを示しており、共通するメチル基 (bridge-head 型置換のメチル基) の離脱に起因するマススペクトルであると推定できる。

この法則はトリメチルアダマンタンおよびテトラメチルアダマンタンにも適用でき、bridge-head 型

置換のメチル基の離脱に起因するフラグメント (分子イオン - 15) がベースピークとなる。この結果として、それぞれトリメチルアダマンタン (Fig. 2-4; 1,3,5-トリメチルアダマンタン, Fig. 2-9; 1,3,6-トリメチルアダマンタン, Fig. 2-11 & 12; 1,3,4-トリメチルアダマンタン) およびテトラメチルアダマンタン (Fig. 2-5; 1,3,5,7-テトラメチルアダマンタン, Fig. 2-13; 1,2,5,7-テトラメチルアダマンタン) の異性体のマススペクトルは良く似ている。

また、複数のアルキル基がアダマンタンを置換

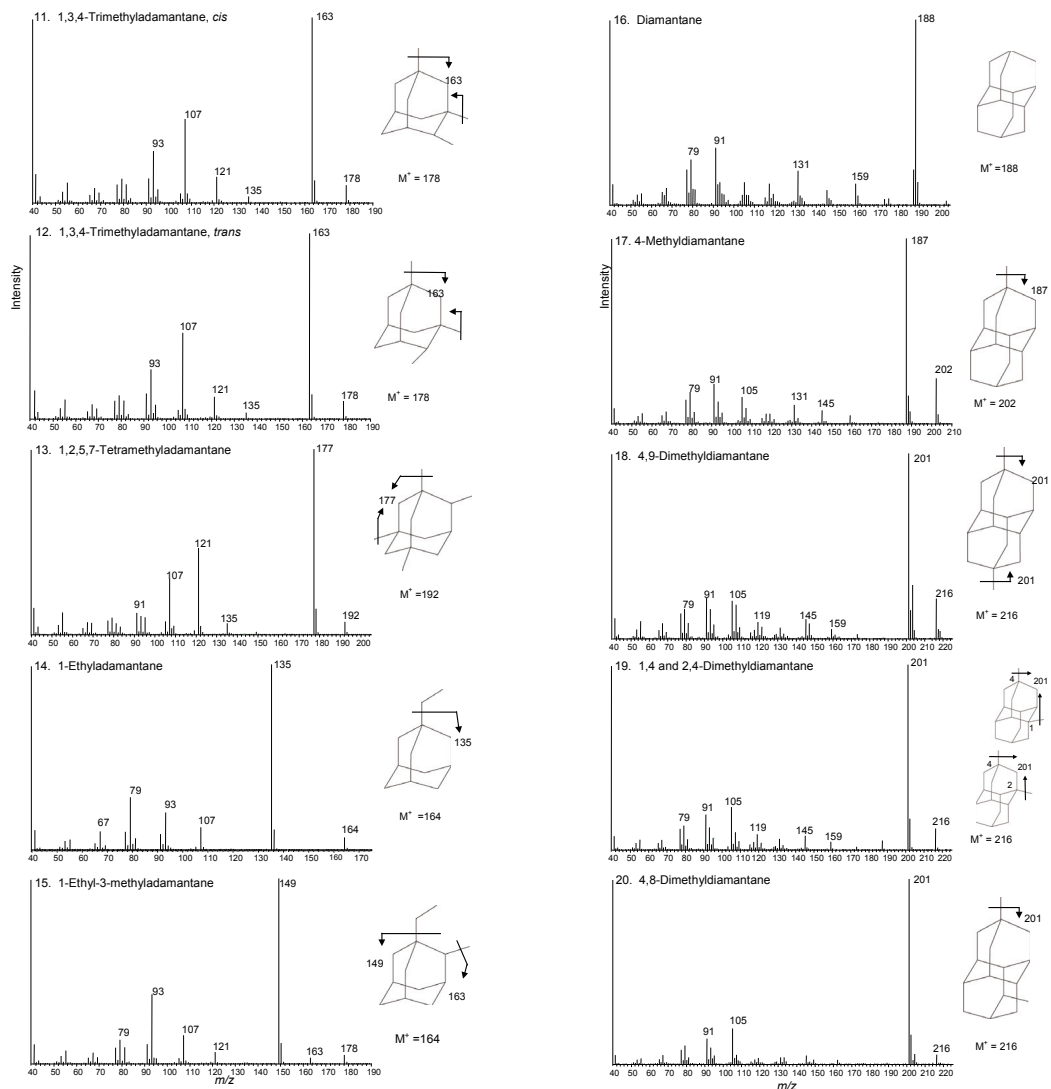


Fig. 2. (continued)

し、最も長鎖のアルキル基が bridge-head 型置換のメチル基に置換している場合、この開裂によって形成されるフラグメントがベースイオンとなる (Fig. 2-15; 1-エチル-3-メチルアダマンタン)。

アダマンタン、アルキルアダマンタンの分子イオンは、 $136+14n$ であり、開裂によって生じるフラグメントイオンは、 $135\pm 14m$ である。同様にジアダマンタン、アルキルジアダマンタンについては、分子イオンは、 $188+14n$ 、開裂によるフラグメントイオンは、 $187\pm 14m$ である。このように、ダイ

ダイヤモンドの GC/MS によって得られるイオンは特定の分子量に限定される。化合物決定に保持指数が有効であることと合わせて、ダイヤモンドの GC/MS 分析には、SIM モード (Selected Ion Mode) が有効であり、これによって高感度分析を行なうことができる。

引用文献

Chen J., Fu J., Sheng G., Liu D. and Zhang J.R. (1996) Diamondoid hydrocarbon ratio: novel maturity indicators for highly mature crude oils. *Org. Geochem.* **25**, 179-190.

Dahl J.E., Moldowan J.M., Peters K., Claypool G., Rooney M., Michael G., Mellos M. and Kohnen M. (1999) Diamondoid hydrocarbons as indicators of

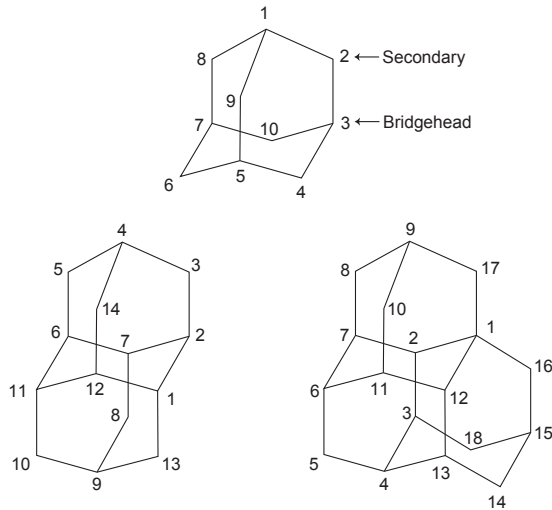
oil cracking. *Nature* **399**, 54-56.

Grice K., Alexander R. and Kagi R.I. (2000) Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation levels in Australian crude oils. *Org. Geochem.* **31**, 67-73.

Lin R. and Wilk A. (1995) Natural occurrence of tetramantane (C₂₂H₂₈), pentamantane (C₂₆H₃₂) and hexamantane (C₃₀H₃₆) in a deep petroleum reservoir. *Fuel* **74**, 1512-1521.

荻原成騎・角和善隆 (2007) 縞状チャートと互層する黒色泥岩中のダイヤモンド組成. *Res. Org. Geochem.* **22**, 19-30.

Wingert W.S. (1992) GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums. *Fuel* **71**, 37-43.



Appendix. Carbon skelton structure of adamantane, diamantane and triamantane.