

ビニルポルフィリンの加熱実験による 地層ポルフィリン側鎖アルキル基の伸長機構の解明*

朝比奈 健太**・小川 洋平**・浅野 純也**・熊谷 現**・野本 信也**

(2011年4月28日受付, 2011年8月9日受理)

Abstract

Typical geoporphyrins with a skeleton of 32 carbons are accounted for by a mechanism involving decarboxylation of chlorophylls, but the presence has been shown of geoporphyrins with carbon number greater than 32. It was proposed that these high carbon number porphyrins were derived from chlorophylls with extended alkyl substituents, e.g. bacteriochlorophylls, or from a random process such as transalkylation. In this study, to investigate the formation process of these high carbon number geoporphyrins, heating experiments of four vinylporphyrins, which possess 1 to 4 3-methyl-4-vinylpyrrole units, were performed. Chromic acid oxidation of the heating products of vinylporphyrins afforded a characteristic profile of C₈ maleimide formation by one-carbon extension at a side chain of model substrates. We provided the first evidence that a 3-methyl-4-vinylpyrrole unit afforded 2-methyl-3-*n*-propylmaleimide as the predominant product among the side-chain extension products formed. On the other hand, a 3-ethyl-4-methylpyrrole unit afforded 2,3-diethylmaleimide as the major extension product.

1. はじめに

1.1. 地層ポルフィリン

地層中及び原油中には、様々なポルフィリン類が存在し、単離・構造決定されている (Treibs, 1936; Baker, 1966)。HPLC, MS, NMR などの分離と構造解析が発達した 1980 年代以降だけでも 80 種類以上の地層ポルフィリンが見出されている (Huseby et al., 1996)。代表的な地層ポルフィリンとして、デオキシフィロエリトロエチオポルフィリン (DPEP, Fig. 1 の 1) とエチオポルフィリン-III (Fig. 1 の 2) が知られている。これらは、その構造上の特徴

から過去に生息していた生物由来のクロロフィル (Fig. 1 の 3) または、ヘム (Fig. 1 の 4) が地層中に堆積後、ビニル基の還元、脱炭酸などの官能基が消失する化学変化、即ち続成変化を受けたことにより生成するものと考えられている。また、側鎖のアルキル基が脱離したノルポルフィリン、ポルフィリン中の B 環ピロールにベンゼン環を有するベンゾポルフィリン、DPEP タイプ以外の縮環構造を有するシクロアルカノポルフィリンなどの存在も確認されている。さらに代表的なポルフィリン 1, 2 (Fig. 1) などは炭素数 32 の基本骨格からなるのに対して、ポルフィリン側鎖アルキル基が

*Elucidation of side chain extension mechanism of geoporphyrins by heating experiments of vinylporphyrins

**筑波大学化学系, 〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Kenta Asahina, Yohei Ogawa, Junya Asano, Gen Kumagai and Shinya Nomoto: Department of Chemistry, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, JAPAN

Corresponding author. Shinya Nomoto

e-mail: nomoto@chem.tsukuba.ac.jp Tel: 029-853-4954; Fax: 029-853-4954

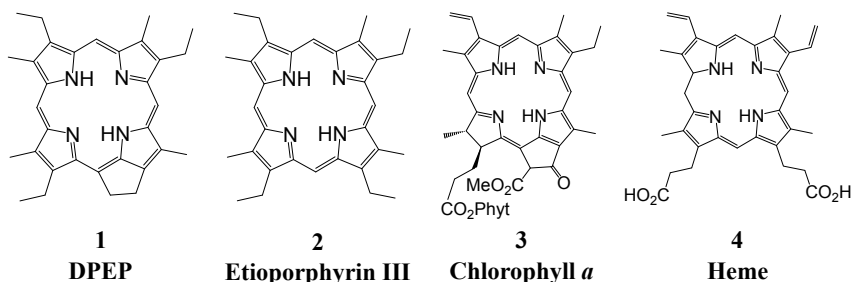


Fig. 1. Structures of typical sedimentary porphyrins, chlorophyll *a* and heme.

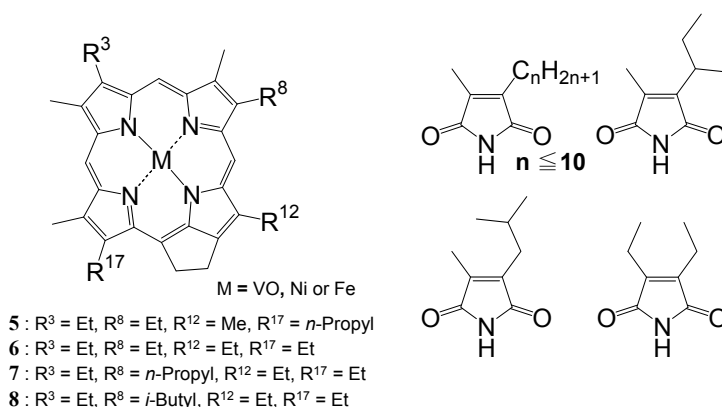


Fig. 2. Structures of high carbon-number (> C_{32}) sedimentary porphyrins and maleimides with alkyl side chains extending to C_{10} obtained by chromic acid oxidation of high carbon number porphyrins.

伸張したと考えられる炭素数33以上のポルフィリン、またはそのピロールに由来するマレイミド類も堆積岩試料中から見出されている (Fig. 2; Verne-Mismer et al., 1986; Gibbison et al., 1995; Martin et al., 1980)。これら C_{33} 以上の地層ポルフィリンが生成する仮説として、続成変化におけるランダムなトランスアルキレーション (Baker, 1966; Martin et al., 1980)、クロロフィル D 環側鎖カルボキシル基が還元した生成物 (Verne-Mismer et al., 1986)、バクテリオクロロフィルの B 環由来物質 (Baker, 1967; Grice et al., 1996; Pancost et al., 2002)、初期続成変化産物であるシクロアルカノポルフィリン由来物質 (Grice et al., 1996) などが提案されてきた。しかしこれらの仮説は、実験的に実証はされていない。さらに、クロロフィル D 環側鎖カルボキシル基の還元は、実際に地層中で進行する反応として可能性にかける。これまでに著者らは、これら C_{33} 以上のアルキルポルフィリンの生成しうる経路をモデル実験により実証することを目指して

きた。本報では、地層中で多様な生成物を与えると考えられるトランスアルキレーションに注目して、 C_{33} 以上のポルフィリンの生成について、モデル実験で明らかとした事実を述べる。トランスアルキレーションによるポルフィリン側鎖の伸長反応は、従来、ランダムに進行することが考えられてきた (Baker, 1966; Martin et al., 1980)。しかしながら報告されている堆積物試料中の伸長側鎖を持つポルフィリンに由来するマレイミド類の異性体は、直鎖に伸長したマレイミド類が主成分であり、分岐側鎖のマレイミド類はマイナーな成分である (Grice et al., 1996; Pancost et al., 2002)。この事実はポルフィリン側鎖の伸長反応が位置選択的に起こることを示唆しているものと考えられる。また、Martin et al. (1980) はトランスアルキレーションによる長鎖アルキル基を持つポルフィリンの生成について、地層有機物の熱クラッキングで生成した *n*-アルカンがクロロフィル *a* の側鎖ビニル基に付加する機構を提案している。そこで本研究ではさらに

アルキル活性種の付加の位置選択性、共存物質がポルフィリン側鎖の増炭反応に与える影響についても検討した。

1.2. ビニルポルフィリンを用いた C₃₃ 以上のポルフィリン生成のモデル実験

著者らは、封管中での加熱によるモデル地層反応（以下、加熱実験）を用いて、地層反応の解明を行ってきた。これまでに長鎖アルキル側鎖を持つポルフィリン類の生成における予備的知見を得ることを目的として、市販のプロトポルフィリン IX ジメチルエステル (Proto) と エチオポルフィリン I (Etio) の加熱実験を行った (Fig. 3; Asahina et al., 2010)。Proto から生成した C₃₃ アルキルポルフィリンに由来する C₈ マレイミドの主生成物は、ビニル基末端に C₁ の炭素活性種が付加したメチル-*n*-プロピルマレイミドであった。一方 Etio から得られた主生成物はジエチルマレイミドであり、Proto と Etio の加熱実験はそれぞれ異なる傾向を示した。また加熱実験と相馬沖地域の堆積岩試料の分析と、Proto の加熱実験の結果は調和的であった (Asahina et al., 2010)。Proto は 2 個のビニル基の他に 2 個のプロピオン酸エステル部位を有して

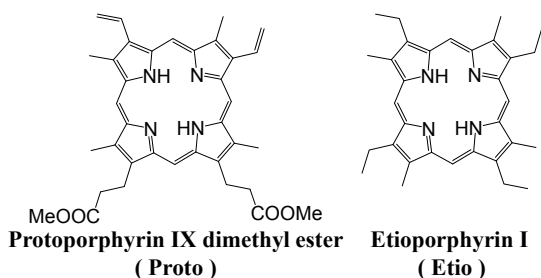


Fig. 3. Structures of protoporphyrin IX dimethyl ester and etioporphyrin I.

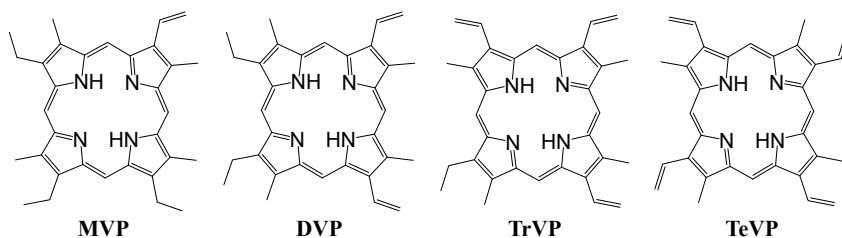


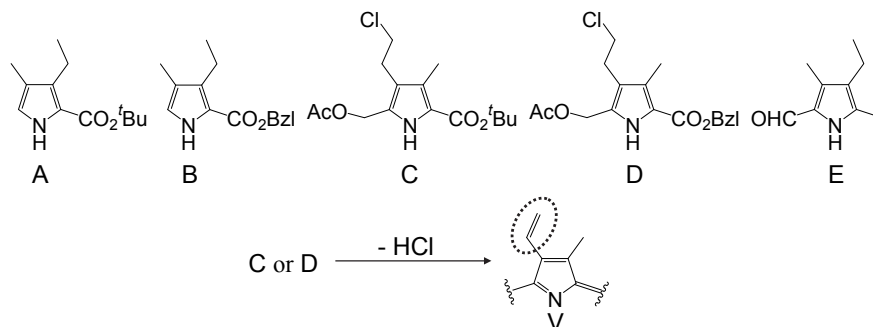
Fig. 4. Structures of vinylporphyrins used in the heating experiments.

いる。従って、Proto の加熱実験では、ビニル基のみのポルフィリン側鎖の伸長機構への寄与については明らかでない。本研究では、メチルビニルピロールが生成物分布に与える影響を明確にするために、合成した 1~4 個のメチルビニルピロールを持つ 4 種類のビニルポルフィリン (Fig. 4) を加熱実験の基質に用いた。これらの加熱実験で生成する直鎖側鎖または分岐側鎖マレイミドの生成量の分布を比較することで、メチルビニルピロールの増炭反応への寄与を明確に出来ることが期待される。さらにメチルビニルピロール側鎖の反応性を明らかにすることは、共存する炭化水素の存在の有無など堆積環境解析にもつながることも考えられる。即ち C₃₃ 以上のポルフィリンの反応機構を明らかにすることは、その起源構造を明確にするだけでなく、生成する条件を把握しておくことで、地層有機物の分析に基づく地球化学的考察の基盤を築く意味で重要である。例えば、メチルビニルピロール部位からメチル-*n*-プロピルピロール部位が生成することが明らかとなった場合、B 環にメチル-*n*-プロピルピロール部位を持つアルキルポルフィリンは、バクテリオクロフィル起源だけでなく、B 環にビニル基を持つクロロフィル c₂ 由来の続成変化産物であることも考えられる。

2. モデルポルフィリンの合成と加熱実験

2.1. 測定機器

ガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC-MS) は HEWLETT-PACKARD G1800AGCD System を使用し、ガスクロマトグラフィーはカラムに FFAP FS-WCOT 化学結合型キャピラリーカラム (0.25 mm I. D. × 60 m, 膜厚 0.25 μm) を用いた。昇温条件はオープン温度を 50℃ で 2 分保持し、50℃ から

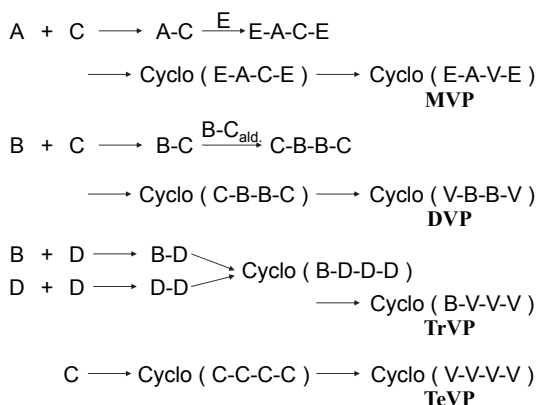

Fig. 5. Structures of pyrroles used for syntheses of vinylporphyrins.

180℃まで毎分10℃，180℃から230℃まで毎分3℃で昇温し，230℃で50分保持した。

2.2. モデルポルフィリンの合成

加熱実験の基質に用いたモデルポルフィリンの合成経路は，可能な限り共通のピロールを用い，効率的な合成経路を選択した。4種類のモデルビニルポルフィリンは，共通する5種類のピロールA～Eを用いて合成した (Fig. 5)。ピロールA, BとC, Dは，それぞれ原料のエステルのみを変えるだけで同じ手法で合成できる。また，ポルフィリンのビニル基は，ピロールCまたはDを含むポルフィリンを合成後，C, Dのクロロエチル基を脱塩化水素化してVに変換した (Fig. 5)。モノビニルポルフィリン (MVP) は，まずピロールA, Cをカップリングしたジピリルメタン (A-C) と2分子のピロールEとの反応でポルフィリンを合成し，クロロエチル基をビニル基に変換して合成した。ジビニルポルフィリン (DVP) は，まずピロールB, Cから合成したジピリルメタン (B-C) とB-Cをホルミル化したB-C_{ald}のカップリングによりポルフィリン環を合成し，同様にビニル基に変換して合成した。トリビニルポルフィリン (TrVP) は，ジピリルメタンB-DとD-Dをカップリングさせてポルフィリン環を構築後，ビニル基を導入して合成した。テトラビニルポルフィリン (TeVP) は4分子のピロールCを重合して閉環し，クロロエチル基をビニル基に変換して合成した (Fig. 6)。

合成した4種類のビニルポルフィリンは，共通するA～Eの5種類のピロールを組み合わせて合成することが可能である。その為，本研究で用いた合成経路は，少ない反応段階で全てのビニルポ


Fig. 6. Synthetic strategy for vinylporphyrins.

ルフィリンを効率的に合成することが出来る。またテトラビニルポルフィリンは，直接ピロールCを重合させて環化するため，わずかに2段階での合成が可能である。

2.3. 加熱実験

基質のポルフィリン (約10mg) をクロロホルム (3ml) に溶解した。この溶液に含水のペントナイト (約1g) を加えた。この懸濁液を5分間，超音波で分散・均質化した。懸濁液を真空ポンプで減圧することで，溶媒を留去した。その後，この試料に再びクロロホルム (3ml) を加えて溶解し，先程と同様の操作を行った。この操作をさらにもう一度行い，溶媒を留去して加熱実験の試料に用いた。調製した試料 (約50mg) をガラスチューブに入れ，減圧下で封じた。この封管を電気炉で加熱 (300～350℃，0～360時間) した。加熱後，封管を取り出し常温まで放冷した。ポルフィリンを封管中で加

熱すると、大部分は不溶性の高分子状物質に変化する為、加熱生成物をポリフィリンとして分析することは出来ない。即ち、クロム酸酸化法によりアルキルピロール部位に由来するマレイミド類とフタルイミド類に変換する必要がある。封管から加熱生成物を取り出し、25% 希硫酸水溶液 (1ml) と 10% クロム酸水溶液 (1ml) を加えて、0°C で 1 時間、常温で 1 時間攪拌した。その後、この溶液にベンゼンを加え、3 回抽出を行った。有機層は、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、窒素気流下で 100 μ l まで濃縮した。この濃縮溶液のうち、1 μ l を GC-MS にインジェクトして測定した (Shimoyama et al., 2001; Kozono et al., 2002; 野本ら, 2005)。

著者らは *n*-アルカン存在下での加熱実験を行い、共存する炭化水素の増炭反応への寄与を調べた。実験は、TeVP (約 0.5 mg) に *n*-デカン (約 30 mg) を加え、脱気封管中で 350°C、6 時間加熱を行った。加熱後の生成物は、他の加熱実験と同様にクロム酸酸化でマレイミド類に変換後、GC-MS で分析した。

次にポリフィリン側鎖の増炭に寄与する活性種の捕捉を試みた。捕捉実験は、基質にオクタメチ

ルポリフィリン (OMP), Etio, オクタエチルポリフィリン (OEP), TeVP を用い、封管中にナフタレンを添加して加熱した。加熱後、ナフタレン類をベンゼンで抽出し、GC-MS で分析した。炭素活性種の捕捉実験により得られたアルキルナフタレンは、2 種類の異性体 (1-及び 2-アルキルナフタレン) の混合物であり、これら異性体を合計した値を生成量の比較に用いた。

3. 結果と考察

3.1. ビニルポリフィリンの加熱実験で得られたマレイミド類とフタルイミド類

TrVP の加熱実験生成物の代表的なクロマトグラムを Fig. 7 に示す。ポリフィリンを加熱後、クロム酸酸化することによって C₅ ~ C₁₁ のマレイミド類とベンゾポリフィリン由来のフタルイミド類が生成した。本研究の加熱実験は、無水加熱実験と位置づけられる。ただし、ベントナイトを加えているので加熱時にベントナイト結晶層間に残る水や OH 構造由来の水が少量出ている可能性はあるが、確認できるほどではなかった

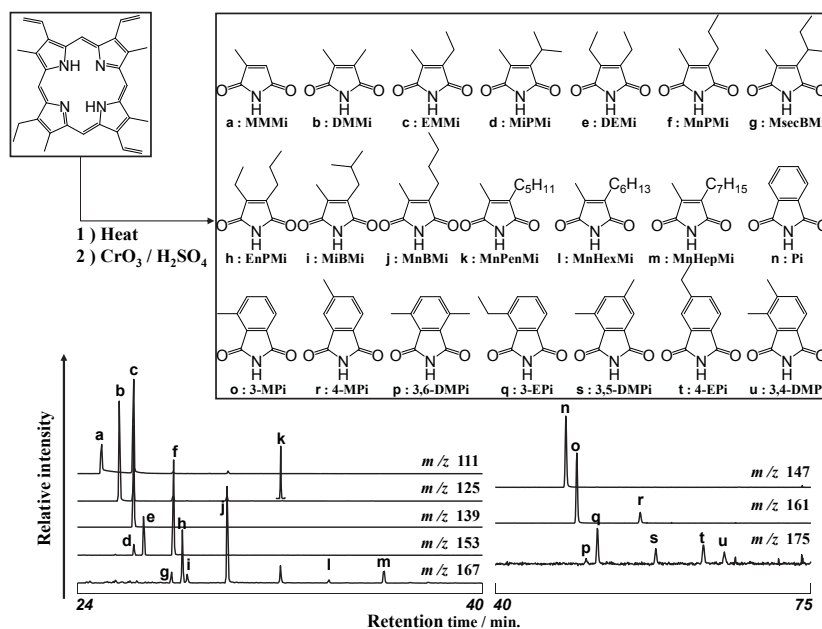


Fig. 7. Mass fragmentograms of maleimides and phthalimides obtained by oxidation of TrVP heated at 350°C for 5 h.

ため、含水加熱になっている可能性は低い。また、メチルビニルピロール部位から生成すると思われるメチルビニルマレイミドは、クロム酸酸化によりビニル基が酸化される為、GC-MSにより検出はされない。4種のビニルポルフィリンの加熱実験でGC-MSにより検出されたマレイミド類は、モノメチルマレイミド(MMMi)、ジメチルマレイミド(DMMi)、メチルエチルマレイミド(MEMi)、ジエチルマレイミド(DEMi)、メチル-*n*-プロピルマレイミド(MnPMi)、メチル-*i*-プロピルマレイミド(MiPMi)、エチル-*i*-プロピルマレイミド(EiPMi)、エチル-*n*-プロピルマレイミド(EnPMi)、メチル-*n*-ブチルマレイミド(MnBMi)、メチル-*sec*-ブチルマレイミド(MsecBMi)、メチル-*i*-ブチルマレイミド(MiBMi)及びメチル-*n*-ペンチルマレイミド(MnPenMi)である。またTrVPとTeVPの加熱実験生成物中からは、メチル-*n*-ヘキシルマレイミド(MnHexMi)も検出された。この実験で、アルキル基が切断されたマレイミド類(<C₇)と伸長したマレイミド類(>C₇)が生成したことは、ポルフィリン側鎖のトランスアルキレーションが進行した事を示している。

Fig. 8は基質またはその側鎖が減少したピロールに由来するマレイミド(C₅~C₇マレイミド)のモル分率の経時変化である。縦軸のモル分率は、加熱実験で得られたマレイミド類とフタルイミド類の合計に対する各マレイミドの割合である。

EMMiは、基質のエチルメチルピロール由来のマレイミドであり、経時的に減少した。この減少傾向は、エチルメチルピロールが加熱による反応で消費されたことを反映している。一方エチルメチルピロールを持たないTeVPの加熱実験生成物中からもEMMiが検出されている。これはビニル基への水素の付加による生成物であると考えられる。しかしながら基質のメチルビニルピロール由来のマレイミドは検出されなかった。これは前述した水素の付加によりビニル基が消失する可能性の他に、クロム酸酸化によりビニル基が分解されることが考えられる(Asahina et al., 2010.)。

エチルメチルピロールから形成される主生成物は、側鎖エチル基からメチル基が脱離したDMMiとエチル基が脱離したMMMiであり、これらは経時的に増加した。Kozono et al., (2002)は、Proto等のビニル基を有するポルフィリンの加熱により、2残基のメチルビニルピロール部位がDiels-Alder反応を起こすことで、ベンゾピロール部位とモノメチルピロール部位を形成することを実証した(Fig. 9)。即ちMMMiはモノメチルピロールに由来する化合物であるので、これはMMMiを生成する一つの反応機構であると言える。DMMiは、エチルメチルピロール部位のエチル基の炭素-炭素結合が熱的作用で切断されて、メチル活性種を放出し、生じるジメチルピロールに由来する。この機構でDMMiが生成する際、側鎖から脱離したメチル活性種は

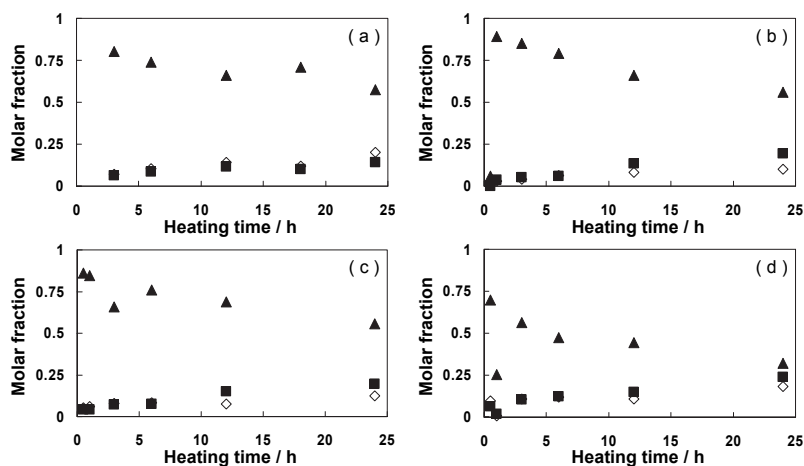


Fig. 8. Plots of the molar fractions of C₅ to C₇ maleimides formed from heated MVP (a), DVP (b), TrVP (c) and TeVP (d) against heating time. ◇ : MMMi, ■ : DMMi, ▲ : EMMi.

増炭反応の炭素源となりうる。また脱メチル化により形成されたDMMiの増加に伴いEMMiは減少するため、DMMiとEMMiの比は後述する熱熟成度を示す指標として用いることが出来る。

エチルメチルピロール部位の脱メチル化の程度 $DMMi / (DMMi + EMMi)$ (DI 値 (Demethylation index)) を加熱時間に対しプロットすると、加熱時間との相関が認められた (Fig. 10)。DI 値は、先に述べた機構により生成したDMMiのEMMiに対する生成比であり、ピトリナイト反射率と良い相関を示す指標である (Kozono et al., 2002)。加熱実験においては、反応が暴走あるいは開始遅れを起こすために、生成物の経時変化で見ると、熱履歴と相関のあるパラメーターに対してプロットするのが良いことが多い。本研究では、加熱時間との相関が見られたDI 値に対してモル分率をプロットして、各々のポルフィリンから生成するマレイミド類を比較した。

3.2. 加熱実験により 1 炭素増炭した生成物の特徴

ビニルポルフィリンの加熱実験により生成した

C₈ マレイミドは、MnPMi, MiPMi, DEMi の 3 種であった。これらはポルフィリン側鎖アルキル基が 1 炭素伸長したピロールに由来する。C₈ マレイミドのモル分率を DI 値に対してプロットしたグラフを Fig. 11 に示す。各々のビニルポルフィリンの加熱実験により得られた C₈ マレイミドの主生成物は、DI 値 0.1~0.15 までの加熱初期で増加し、その後のモル分率に大きな変化は見られなかった。一方 Asahina et al., (2010) が行った Etio の加熱実験において、C₈ マレイミドの主生成物が熱履歴に対して緩やかに増加することを確認している。DI 値に対するビニルポルフィリンからの加熱初期の C₈ マレイミドの特徴的な増加は、メチル活性種が効率よくビニル基へ付加する反応を反映していると考えれば解釈できる。即ちその後の加熱でもモル分率が一定であることは、ビニル基が加熱初期の増炭反応に用いられる反応機構を支持し、DI 値 0.1~0.15 でメチルビニルピロールの殆どが消費されたことを意味する。メチルビニルピロールを多く有するポルフィリンほど、C₈ マレイミドは高い生成効率を示した。この事実はビニル

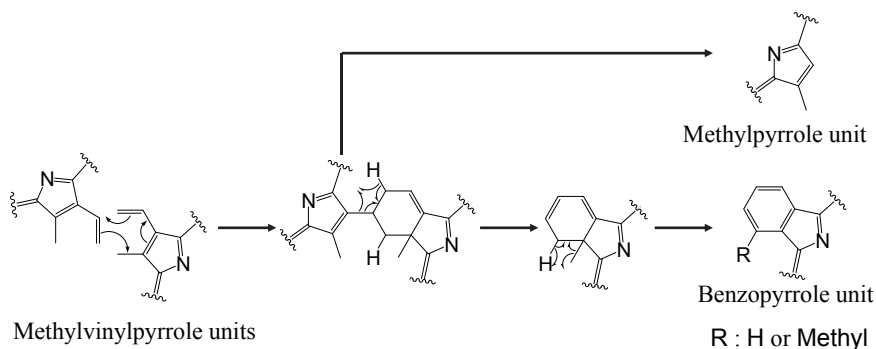


Fig. 9. Benzoporphyrin formation via Diels-Alder cycloaddition proposed by Kozono et al. (2002).

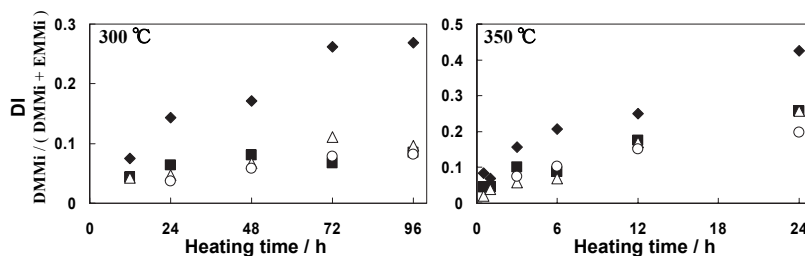


Fig. 10. Time-course plots of ratio of DMMi / (DMMi + EMMi) (DI) obtained from the heating experiments. ○ : MVP, △ : DVP, ■ : TrVP, ◆ : TeVP.

基の反応性が高い為、エチルメチルピロールでの増炭反応に比べて有利に進行することを示すものである。C₈ マレイミドは、総生成物量の2~3%であり、DMMiの生成量の約10分の1程度であった。従ってエチルメチルピロールからジメチルピロールが生成される際に副産物として放出されるメチル活性種は、系内に十分に存在していると言える。即ち、これは放出されたメチル活性種の一部はポルフィリン側鎖の増炭反応の炭素源となりうることを示唆している。

生成したC₈ マレイミドの異性体比は、4種のポルフィリンで異なる分布を与えた (Fig. 12)。MVP

からは、DEMiが優位に生成し、次いでMnPMiが多く生成した。その他の3種のポルフィリンからは、MnPMiが優勢に生成し、次いでDEMiが多い生成物であった。さらにMnPMiとDEMiの異性体分布を比較すると、ビニル基を多く持つポルフィリンほどMnPMiは優位に生成し、ビニル基が少ないポルフィリンほど、DEMiが優位に生成した。またMiPMiは、全てのポルフィリンにおいてマイナーな生成物であった。DI値0.1までの加熱初期においては、MnPMiの生成速度は、DEMiに比べて大きい傾向を示した。さらにその後の加熱においては、一定の異性体比でこれらのマレイミドが

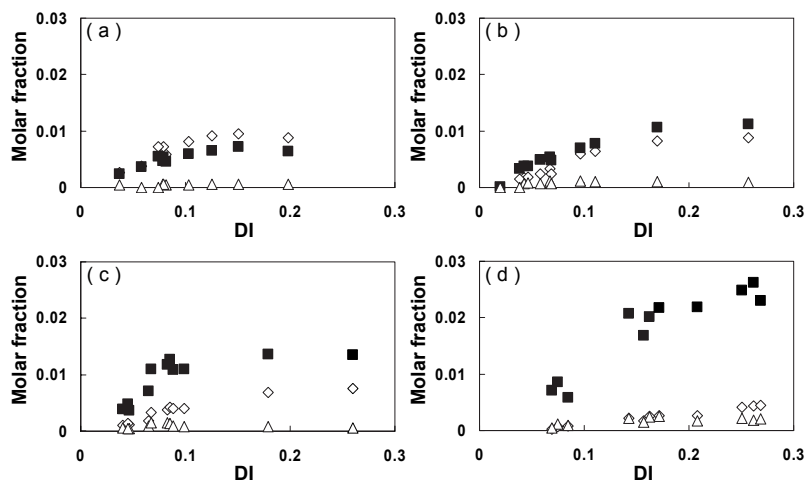


Fig. 11. Plots of the molar fractions of C₈ maleimides formed from heated MVP (a), DVP (b), TrVP (c) and TeVP (d) against DI. ◇: DEMi, ■: MnPMi, △: MiPMi.

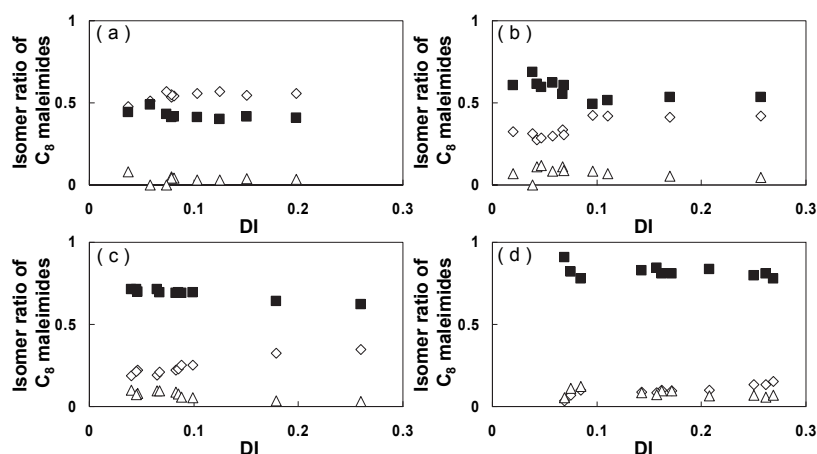


Fig. 12. Plots of the isomer ratios of C₈ maleimides formed from heated MVP (a), DVP (b), TrVP (c) and TeVP (d) against DI. ◇: DEMi, ■: MnPMi, △: MiPMi.

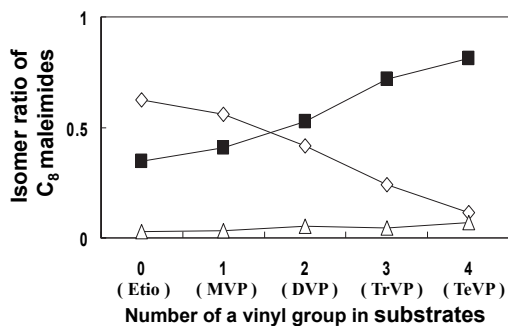


Fig. 13. Plots of the isomer ratios of C₈ maleimides formed from heated each vinylporphyrins against number of a vinyl group of substrates. ◇: DEMi, ■: MnPMi, △: MiPMi.

生成することを示している。

次に、Fig. 13 はポルフィリン側鎖ビニル基の数が生成物の異性体分布に与える影響を見るために、4種のビニルポルフィリンの加熱で生じたC₈マレイミドの異性体比を、ポルフィリンの持つビニル基の数に対してプロットしたグラフである。縦軸は、生成量が一定となるDI値0.1-0.3の異性体比の平均値で示している。比較のため、ビニル基を持たないEtioの加熱実験で得られた異性体比も合わせて示す。メチルビニルピロール部位を多く持つポルフィリンほどMnPMiが優勢に生成し、またエチルメチルピロール部位を多く持つポルフィリンではDEMiが優勢な生成物であった。この異性体比からMnPMiがメチルビニルピロール部位由来の生成物であり、DEMiはエチルメチルピロールから生成したことが明らかである。また分岐側鎖を持つMiPMiは、ポルフィリンの持つビニル基の数に関係なく一定して微量成分であった。即ちこの結果は分岐側鎖を持つピロールの生成に、メチルビニルピロール部位とエチルメチルピロール部位は共に寄与が小さいことが認められた。

以上述べたように、ビニル基の数が異なる4種のポルフィリンの加熱により、メチルビニルピロール部位とエチルメチルピロール部位から特定のC₈マレイミドを与えることが示された。この事実から、ピロール側鎖へのメチル活性種による増炭反応は位置選択的機構で進行すると言える (Fig. 14)。MnPMiはメチル-*n*-プロピルピロールに由来する化合物であるので、この実験結果

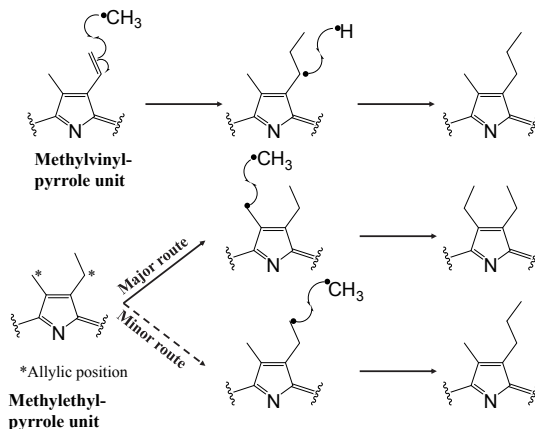


Fig. 14. Proposed mechanism of C₈ pyrrole units formed from 3-methyl-4-vinylpyrrole units or 3-ethyl-4-methylpyrrole units by the addition of C₁ radicals.

はメチルビニルピロールにメチル活性種はビニル基末端へ選択的に付加することを明らかにしている。このプロセスは、アリル位に比較的安定なラジカルなどの活性種が発生する反応であり、化学的に妥当である。またエチルメチルピロールからのDEMiの生成は、メチル基へのメチル活性種の置換によりジエチルピロールを与えることを意味する。ジエチルピロールが生成する反応機構はメチル基に発生するラジカルが安定なアリル位であることから化学的に起こりうる。一方、エチルメチルピロール側鎖エチル基のアリル位にメチル活性種が置換したメチル-*i*-プロピル由来のMiPMiの生成はわずかであった。従って、エチルメチルピロール部位の増炭反応の位置選択性については中間体ラジカルの安定性の観点から説明出来ない。このことから何らかの理由により飽和側鎖の末端への伸長が優先したと考えられる。現時点では、何に起因するかは明らかでないが、立体障害の少ない部位に伸長すると考えれば、メチル活性種の増炭反応は側鎖メチル基で起こる反応であると解釈できる。

従来、地層反応におけるポルフィリン側鎖のトランスアルキレーションはランダムに進行すると考えられてきたが (Baker, 1966; Martin et al., 1980), 今回の実験により規則的に進行することが実証された。即ちメチル活性種の増炭反応は起源となるテトラピロール側鎖の種類により、メチル-*n*-プロピルピロールまたはジエチルピロールを優位に与え

ることを加熱実験で明らかにした。

3.3. 共存する炭化水素からのトランスアルキレーションの検討

ビニルポルフィリンのみの加熱により生じた2-*n*-アルキル-3-メチルマレイミド (AMMIs) は、MnHexMi まで形成された。一方 Martin et al., (1980) は、原油をクロム酸酸化した試料中から C₁₀ までの直鎖アルキル基を側鎖に持つ AMMIs を検出している。これらは地層有機物の熱クラッキングで生成した *n*-アルカンがクロロフィル *a* のピロール側鎖ビニル基に付加して生成したと考えられている。即ちこの仮説により AMMIs が生成する場合、地層中に有機物 (*n*-アルカンなど) が共存している事が必須であるが、それらの増炭反応への寄与を支持する実験的根拠は得られていない。

Fig. 15 は、*n*-デカン存在下で行った TeVP の加熱により得られた生成物のガスクロマトグラムである。AMMIs の同定は、標品試料の GC-MS の結果と比較して行った。また標品の無い AMMIs に関しては、AMMIs の側鎖アルキルの炭素数に対して保持時間の対数をプロットすると相関が得られることが知られていることから (Martin et al., 1980), このグラフを基に同定した (Fig. 16)。この実験において AMMIs は、側鎖に C₁₀ の直鎖アルキル基を持つ MnDeMi まで検出された。また C₈ までの側鎖アルキル基を持つマレイミドは、直鎖の

AMMIs が優位な成分であった。一方、C₉ 以上の側鎖のマレイミドでは、分岐側鎖の異性体も顕著に生じた。この実験で与えられた AMMIs は、炭化水素非存在下の実験により生じた MnHexMi よりも、側鎖アルキルがさらに4炭素増炭しており、Martin et al., (1980) が原油をクロム酸酸化して得た AMMIs と調和的ある。この事実は、*n*-デカンから発生したフラグメントが、ポルフィリン側鎖のビニル基末端へ優先的に付加することを示している。即ちこの実験結果は炭化水素が豊富な地層中で、C₆ 以上の直鎖アルキルを持つポルフィリンが生成しうことを示しており、上述した Martin et al., (1980) の仮説を支持するものである。

3.4. ナフタレンによる炭素活性種の捕捉実験

3.1 節では、エチルメチルピロール部位のアルキル基が切断されてジメチルピロールを生成する際に放出されるメチル活性種が、増炭反応の炭素源になる可能性について述べた。本項では、ポルフィリンから発生する炭素活性種をナフタレンにより捕捉した実験の結果を述べる。

Fig. 17 は、各々のポルフィリンから得られたアルキルナフタレンの同族体比を示している。TeVP とナフタレンの加熱により生成したアルキルナフタレンは、メチルナフタレン、エチルナフタレンであった。その同族体比は、77:23 であり、TeVP の加熱により生じた C₈, C₉ マレイミドの生成比と

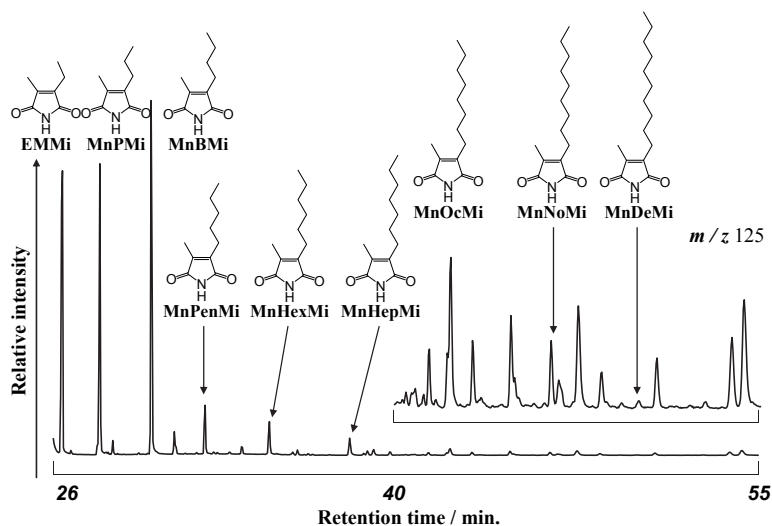


Fig. 15. Mass fragmentograms of maleimides obtained by oxidation of TeVP heated at 350°C for 6 h with *n*-decane.

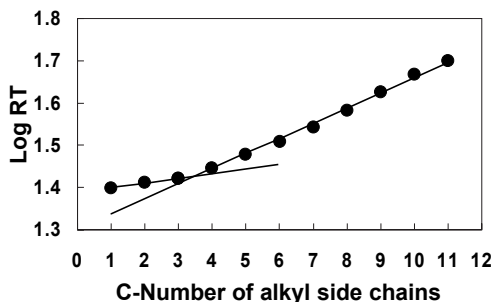


Fig. 16. Plot of log retention time vs C-number of alkyl side chains for AMMIs.

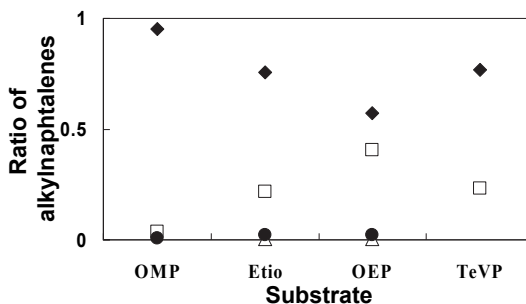


Fig. 17. Plots of the ratios of alkylnaphthalenes formed from porphyrins heated with naphthalene. ◆; Methyl-, □; ethyl-, ●; *n*-propyl, ▲; *i*-propylnaphthalene.

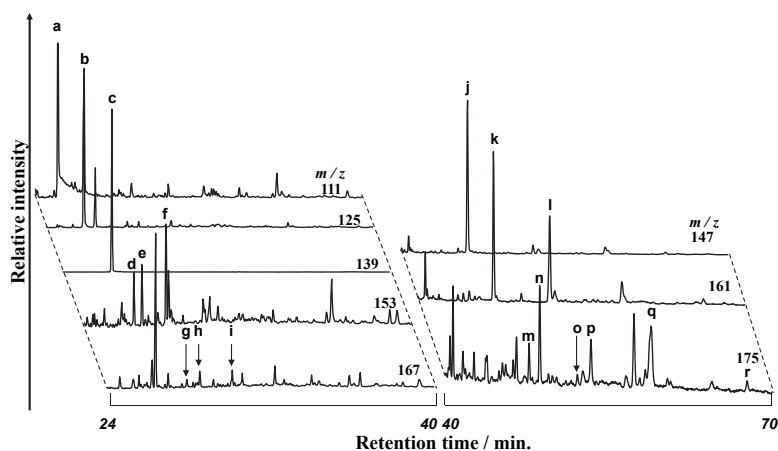


Fig. 18. Mass fragmentograms of chromic acid oxidation products of the sedimentary rock in Rumoi region at 1700 m. a : MMMi, b : DMMi, c : EMMi, d : MiPMi, e : DEMi, f : MnPMi, g : MsecBMi, h : MiBMi, i : MnPMi, j : Pi, k : 3-MPi, l : 4-MPi, m : 3,6-DMPi, n : 3-EPi, o : 4-EPi, p : 3,5-DMPi, q : 3,4-DMPi, r : 4,5-DMPi.

一致した。また側鎖にプロピル以上のアルキル基を持つアルキルナフタレンは検出されなかった。その他のポルフィリンから得られたアルキルナフタレンの割合は、側鎖のエチル基が多いポルフィリンほど、エチルナフタレンが多く含まれていた。Etio と OEP から与えられたアルキルナフタレンは、わずかに *n*-及び *i*-プロピルナフタレンも含まれていた。この実験により、ポルフィリン側鎖から側鎖の伸長反応に寄与することの出来るアルキル活性種が発生し得ることが確認された。

3.5. 堆積岩のクロム酸酸化生成物に含まれるマレイミド類の特徴

上述したクロム酸酸化法により、留萌地域の堆積岩に含まれる不溶性有機物を分析し、加熱実験

で生成したマレイミド類の分布と比較した。この堆積岩試料は独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構より供与された北海道留萌地域の昭和61年基礎試錐の8試料(隈根尻層群, 中部蝦夷層群, 羽幌層, 三毛別層, 築別層, 古丹別層)である。この試料は主に白亜紀から第三紀の堆積岩からなっており、深度は700~4510mである。堆積岩の分析は、堆積岩試料を有機溶媒洗浄することにより抽出性成分を取り除いた後、クロム酸酸化、次いで酸化生成物のベンゼン抽出を行い、GC-MSでマレイミド類とフタルイミド類を分析した。

堆積岩をクロム酸酸化して得た生成物の代表的なクロマトグラムを Fig. 18 に示す。堆積岩を酸化抽出した試料から3種類のC₅₋₇マレイミド(MMMi, DMMi, EMMi)とC₈マレイミド(MiPMi,

DEMi, MnPMi) が検出された。MnBmi, MsecBmi, MiBmi は、C₉ マレイミドの主成分であり、Fig. 18 には示していないが、EiPMi と EnPMi も微量に含まれていた。同様に C₁₀ マレイミド (MnPenMi) と C₁₁ マレイミド (MnHexMi) も微量に含まれていた。その他にベンゾポルフィリン由来のフタルイミド類も検出された。

この堆積岩の分析により得られたマレイミド類の主な成分とフタルイミド類の深度分布を示す (Fig. 19)。マレイミド類の主成分は MEMi と MMMi であり、MEMi は熟成の進んだ地層で減少した。続成変化により生成したと考えられる C₈

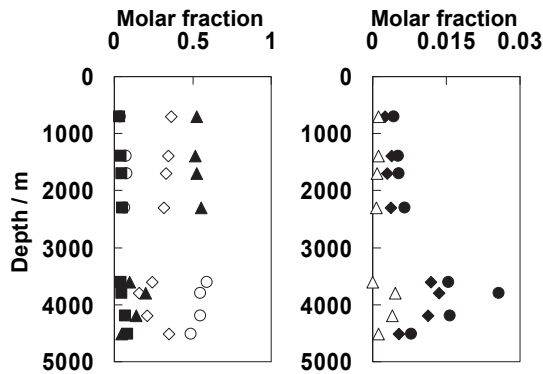


Fig. 19. Plots of the molar fractions of maleimides and phthalimides extracted from the stratigraphic sequence of sediments in Rumoi region against depth. ◇: MMMi, ■: DMMi, ▲: MEMi, ●: C₈ maleimides, ◆: C₉ maleimides, △: MnPenMi, ○: phthalimides.

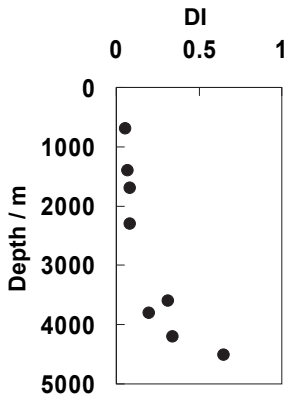


Fig. 20. Plots of DI vs. depth in the sedimentary sequence in Rumoi region.

と C₉ マレイミド, MnPenMi は深度と共に増加し、3800 m 以深で減少する鉛直変化が見られた。DI 値の深度分布を Fig. 20 に示す。この試料は、DI 値が 0.05 から 0.65 程度であった。DI 値は、浅い地層から深い地層へほぼ連続的に増加した。加熱実験の結果と比較するために、本実験においても DI 値を熟成の指標に用いた。

この分析で得られた C₈ マレイミドの主成分は、MnPMi であり、次いで DMMi が多く、分岐側鎖を持つ MiPMi は微量成分であった (Fig. 21)。同じ手法で分析した相馬沖地域の堆積岩から得られた C₈ マレイミドの異性体分布は、本実験で得られた C₈ マレイミドの異性体分布と一致する (Asahina et al., 2010)。C₈ マレイミドの同族体比は、DI 値に対して大きな変化は見られず、およそ一定の値を示した。このことから、C₈ マレイミドは一つの生成機構により生成した可能性が考えられる。前述の加熱実験により、ポルフィリンのメチルビニルピロール部位からメチル-*n*-プロピルピロール部位が生成し、メチルエチルピロール部位からジエチルピロール部位が生成する事を明らかにした。留萌地域の堆積岩から得られた C₈ マレイミドの異性体分布は、メチルビニルピロール部位から生じる C₈ マレイミドの異性体分布と調和的である。この分析法で得られた MnPMi が C₃₃ アルキルポルフィリンに由来するなら、メチルビニルピロール部位から増炭して生成したものである可能性が指摘できる。さらに熟成の進んだ DI 値 0.3 以上の試料においても MnPMi が優位に含まれていた。この事実から、続成初期の地層で起こるビニル基

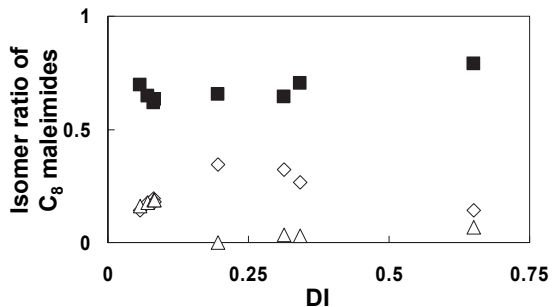


Fig. 21. Plots of isomer ratios of C₈ maleimides extracted from the sedimentary sequence in the Rumoi region against DI. ◇: DEMi, ■: MnPMi, △: MiPMi.

が寄与する増炭反応により生じた生成物が保存され、熱熟成した地層の異性体分布に影響を与えている可能性が推定できる。

C₈ マレイミドのモル分率は、DI 値 0.3 付近まで増加した。これらがメチルビニルピロール由来の増炭生成物である場合、反応性に富むビニル基が熱熟成の進んだ地層に存在する可能性は低い。むしろ地層中でビニル基は何らかの再生し得る保存形態をとることが考えられ、ケロジェン中の硫黄等によりビニル基が捕捉された後、再びメチルビニルピロールとして遊離されることが可能性の一つとして挙げられる。

4. まとめ

著者らは、4種のビニルポルフィリンの加熱実験によりメチルビニルピロール部位の増炭反応への寄与を明確にすることで、C₃₃以上のポルフィリンが生成する地層反応の解明を目指した。今回の研究では、加熱実験と堆積岩分析の比較から以下の結果が得られた。

4.1. ビニルポルフィリンの加熱による増炭反応の特徴

- ・メチルビニルピロール部位への増炭反応はビニル基末端で選択的に行なわれ、メチル-*n*-プロピルピロール部位を与えた。一方エチルメチルピロール部位ではメチル基で行なわれ、ジメチルピロール部位を与えた。本研究によりポルフィリン側鎖の増炭反応は、位置選択的に進行する事を示す実験的根拠が与えられ、それぞれのピロールからの生成物を明確にすることが出来た。
- ・炭化水素存在下でテトラビニルポルフィリンを加熱したところ、炭化水素非存在下よりも4炭素長いマレイミドまで生成した。この実験的事実により、ポルフィリン以外の物質からの増炭反応への寄与が見出された。
- ・ポルフィリンの加熱により発生するアルキル活性種をナフタレンで捕捉し、活性種をアルキルナフタレンとして得ることが出来た。捕捉した活性種は、メチル活性種が主成分で、次いでエチル活性種であった。この実験より、ポルフィリンから発生した活性種は、ポルフィリン側鎖

の増炭反応における炭素源となり得ることが示された。

4.2. 地層試料のクロム酸酸化で得られるマレイミド類の特徴

- ・堆積岩の分析で与えられたC₈マレイミドの異性体分布の主成分が、2-メチル-3-*n*-プロピルマレイミドである事実は、加熱実験でメチルビニルピロール部位から生じたC₈マレイミドの異性体分布と調和的であった。即ち、この堆積岩に含まれるC₈マレイミドは、メチルビニルピロール部位からの生成物が優位に含まれている可能性も考えられる。

4.3. C₃₃以上のアルキルポルフィリンの地球化学的意義

- ・メチル-*n*-プロピルピロールを持つポルフィリンは、加熱実験によりメチルビニルピロール部位から効率よく選択的に生成することを明らかにした。地層中に存在する*n*-プロピル基を持つポルフィリンは、クロロフィルのビニル基から生成した可能性が考えられることから、3位と8位にビニル基を持つクロロフィル分子のバイオマーカーとなりうることも期待される。
- ・本研究で、共存する*n*-アルカンがポルフィリン側鎖の伸長に寄与する事を明らかにした。従って、地層試料中にC₇以上の直鎖アルキルを持つ2-*n*-アルキル-3-メチルマレイミドが存在する場合、その地層が炭化水素を豊富に含むことを示す指標分子となることが期待できる。
- ・堆積岩中に含まれるメチル-*n*-プロピルマレイミドなどは、バクテリオクロロフィル *c*, *d* 由来物質であると考えられている (Gibbison et al., 1995; Grice et al., 1996; Pancost, 2002)。しかし、本研究によりこれらは続成変化でも生成しうることが実証された。従って、これらをバクテリオクロロフィル由来の指標分子と見なす場合、続成変化により生成した可能性を検討する必要がある。本研究で得られたC₈マレイミドの異性体比は、起源物質を特定する為の資料となり得る。

本研究では、加熱実験などのモデル地層反応により続成変化産物とその起源構造の化学的関

係を明確にすることを目指した。Baker, (1966), Martin et al., (1980) により, 地層中でのポルフィリン側鎖の増炭反応は, ランダムに進行すると考えられてきたが, 増炭反応はピロール側鎖の違いにより規則性を持って特定の生成物を与えることが本研究で実証された。さらにビニル基が残存する初期続成過程で生成した生体由来分子が地層中で保存され, 熟成した堆積岩中の生体由来分子の分布を支配することが示唆された。

謝 辞

本稿の執筆にあたり, 堆積岩試料とデータを提供して頂いた独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構に謝意を表します。また二名の匿名の査読者には本稿の査読を通じて, 貴重なご助言を頂きました。記して厚く感謝致します。

引用文献

- Asahina K., Asano J., Kumagai G., Satou M., Nomoto K., Kashiyama Y., Mita H. and Nomoto S. (2010) The First Experimental Demonstration of Side Chain Extension of Geoporphyrins in Sediments. *Chem. Lett.* **39**, 12, 1267-1269.
- Baker E.W. (1966) Mass spectrometric characterization of petroporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2311-2315.
- Baker E.W., Yen T.F., Dickie J.P., Rhodes R.E. and Clark L.F. (1967) Mass spectrometry of porphyrins. II. Characterization of petroporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3631-3639.
- Gibbison R., Peakman T.M. and Maxwell J.R. (1995) Novel porphyrins as molecular fossils for anoxygenic photosynthesis. *Tetrahedron Lett.* **36**, 9057-9060.
- Grice K., Gibbison R., Atkison J.E., Schwark L., Eckardt C.B. and Maxwell J.R. (1996) Maleimides (1H-pyrrole-2,5-diones) as molecular indicators of anoxygenic photosynthesis in ancient water columns. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3913-3924.
- Huseby B., Ocampo R., Bauder C., Callot H.J., Rist K. and Barth T. (1996) Study of the porphyrins released from the Messel oil shale kerogen by hydrous pyrolysis experiments. *Org. Geochem.* **24**, 691-703.
- Kozono M., Nomoto S. and Shimoyama A. (2002) The first experimental simulation of thermal transformation of chlorophylls into benzoporphyrins in sediments. *Chem. Lett.* **31**, 470-471.
- Martin J., Quirke E., Shaw G.J., Soper P.D. and Maxwell J.R. (1980) Porphyrins. II. The presence of porphyrins with extended alkyl substituents. *Tetrahedron* **36**, 3261-3267.
- 野本信也・木越英夫 (2005) 現世および新第三系堆積物中の遊離態並びに結合態マレイミド類のGC/MSによる解析. *Res. Org. Geochem.* **20**, 31-38.
- Pancost R.D., Crawford N. and Maxwell J.R. (2002) Molecular evidence for basin-scale photic zone euxinia in the Permian Zechstein Sea. *Chemical Geology* **188**, 217-227.
- Shimoyama A., Kozono K., Mita H. and Nomoto S. (2001) Maleimides in the Cretaceous / Tertiary boundary sediments at Kawaruppu, Hokkaido, Japan. *Geochem. J.* **35**, 365-375.
- Treibs A. (1936) Chlorophyll and hemin derivatives mineral substances. *Angew. Chem.* **49**, 682-686.
- Verne-Mismer J., Ocampo R., Callot H.J. and Albrecht P. (1986) Identification of a novel C33 DPEP petroporphyrin from Boscan crude oil : evidence for geochemical reduction of carboxylic acids. *Tetrahedron Lett.* **27**, 5257-5260.