

## 地層ベンゾポルフィリンの起源と地球化学的意義

野本 信也\*・熊谷 現\*・朝比奈 健太\*

(2010年4月28日受付, 2010年8月16日受理)

### Origins and significance of benzoporphyrins in sediments

Shinya NOMOTO\*, Gen KUMAGAI\* and Kenta ASAHINA\*

\* Department of Chemistry, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8571

Benzoporphyrins have been found as minor components of sedimentary porphyrins. They are evidently diagenetic products, and several hypotheses have been proposed to account for their origins. The present review is mainly concerned with the formation mechanism of sedimentary benzoporphyrins, since it is important for assessing significance of geomolecules to relate diagenetic products to the original structures of biomolecules on the basis of chemistry.

The Diels-Alder hypothesis proposes [2+4] cycloaddition of natural dienophiles with a methylvinylpyrrole moiety of divinylchlorophyll *a* and subsequent aromatization of the resulting cyclohexene ring, which can occur at the early stage of diagenesis. The reaction of vinylpyrrole moieties of vinylporphyrins was confirmed by heating experiments to generate a benzopyrrole structure without considering the intervention of any other reactant compounds. Another experimental evidence was given in support of diagenetic transformation of alkylporphyrins into benzoporphyrins. The heating experiments using etioporphyrin afforded phthalimides, after oxidation of the heating products. The compositions of phthalimide homologs and isomers of methyl- and dimethylphthalimides obtained in the experiments were shown to be in accord with those in the natural sediments, indicating the possibility of diagenetic transformation of geoporphyrins into benzoporphyrins in mature stratigraphic zones.

**Key words:** sedimentary porphyrin, benzoporphyrin, phthalimides, maleimides, chromic acid oxidation

### 1. はじめに

地層中にはポルフィリン類が広く分布しており、分離と構造解析の技術が発達した1980年代以降だけでも80種類以上の地層ポルフィリンが抽出され構造が明らかにされている (Huseby *et al.*, 1996)。代表的なものはデオキソフィロエリスロエチオポルフィリン (DPEP, 1) とエチオポルフィリン-Ⅲ (2) であり、これらの他にも側鎖アルキル基の伸張あるいは脱離したのものや、DPEP タイプ以外の縮環構造を有するポルフィリンなども見い出されている (Fig. 1)。地層

ポルフィリンはその構造上の特徴から、生物起源のクロコフィル (3) またはヘム (4) が地層中で保存されている間に化学変化即ち続成変化を受けて生成した産物であると考えられている。微量成分として、ポルフィリン中のピロールにベンゼン環が縮環した構造のベンゾポルフィリン (5) も発見されている。このタイプのポルフィリンは、地層ポルフィリンが発見されて以来 (Treibs, 1936), rhodo 型の可視スペクトルを持つ地層ポルフィリンとしてその存在は認識されていたが、1960年代以降マススペクトルの解析 (Baker *et al.*, 1967) と合成標品との可視スペクトルの比較により、その構造が提案された (Clezy *et al.*, 1977)。ベンゾポルフィリンの最初の化学的根拠は, Barwise and Whitehead (1980) が、原油から精製した rhodo 型

\* 筑波大学化学系  
〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

ポルフィリンフラクションをクロム酸酸化して得た生成物中に、フタルイミド(6)とモノメチルフタルイミドの一つの異性体を確認したことによる (Fig. 2)。この事実は、ベンゼン環にメチル基が置換したベンゾポルフィリン同族体の存在も示している。後にこのモ

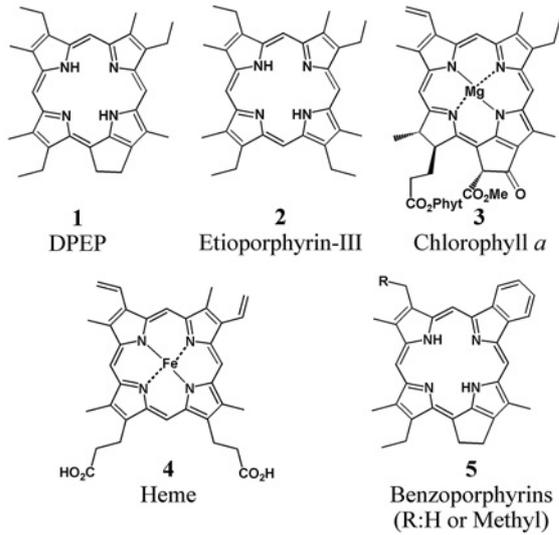


Fig.1 Structures of sedimentary porphyrins, chlorophyll, and heme.

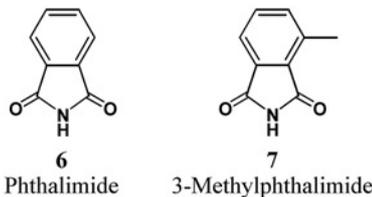


Fig. 2 Phthalimide and 3-methylphthalimide obtained by chromic acid oxidation of a rhodetype porphyrin fraction (Barwise and Whitehead, 1980).

ノメチルフタルイミドは、3-メチル体(7)であることが標準物質の合成により確認された (Nomoto *et al.*, 2001)。その後、原油から抽出された DPEP 型の2種類のベンゾポルフィリン(5)が単離され、NMR スペクトルの解析により構造決定されている (Kauer *et al.*, 1986)。ベンゼン環が縮環した環状テトラピロール類を持つ生物の存在は植物界にも動物界にも知られていないので、この物質は続成変化産物と見なされるが、その生成機構については不明であった。続成過程の反応機構を明らかにすることにより、続成変化産物の起源物質を明確にすると共にその産物の生成する条件を把握しておくことは、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。

## 2. 地層ベンゾポルフィリンの生成機構の仮説

### 2.1 Diels-Alder 反応を経由するベンゾポルフィリンの生成説

Baker and Palmer (1978) は、クロロフィル分子中のビニル基が自然界に存在するジエノフィルと Diels-Alder 反応を起こすことで6員環が形成され、次いで芳香族化する過程を経て、ベンゾポルフィリンが生成する機構を提唱している (Fig. 3)。ジエノフィルとして、光合成系に関わる物質であるユビキノン(8)を上げている。ポルフィリン類のメチルビニルピロール部分は、ジエノフィルと Diels-Alder 反応を起こしシクロヘキセン環を形成することが知られており、ベンゾポルフィリン類の化学合成にも利用されている (Morgan *et al.*, 1984)。地層中でのシクロヘキセン環の芳香族化は容易に進行すると思われる。Kauer *et al.* (1986) は、構造決定したベンゾポルフィリンがB環にベンゼン環を有することを根拠とし

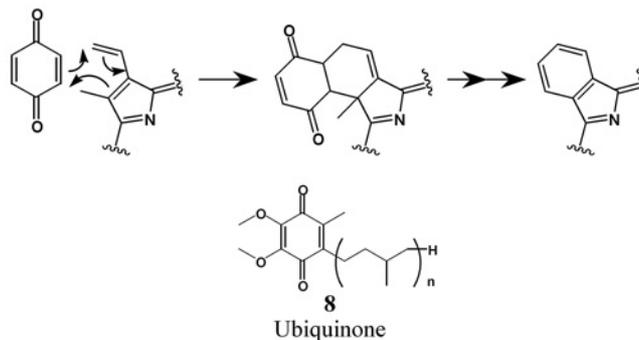


Fig. 3 Benzoporphyrin formation *via* Diels-Alder cycloaddition proposed by Baker and Palmer (1978) and structure of ubiquinone.

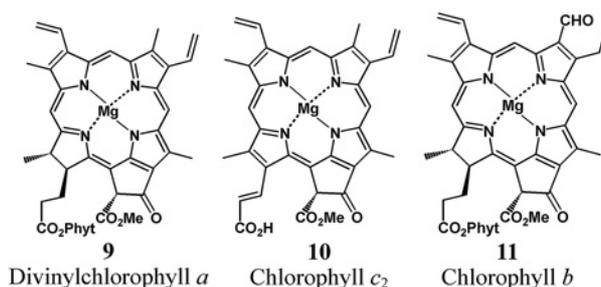


Fig. 4 Structures of chlorophylls proposed for benzoporphyrin precursors (Baker and Palmer, 1978; Quirke *et al.*, 1990).

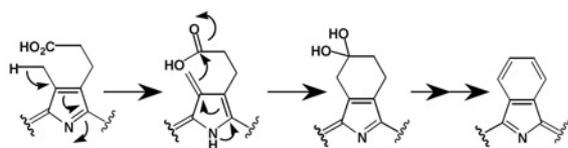


Fig. 5 Proposed mechanism of benzoporphyrin formation *via* cyclization of side chains on the D-ring of chlorophylls (Clezy and Mirza, 1982).

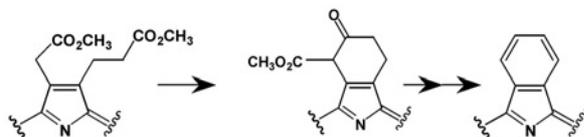


Fig. 6 Proposed mechanism of benzoporphyrin formation *via* Dieckmann condensation (Clezy and Mirza, 1982).

て、この機構を否定した。一方、May and Lash (1992) は、ジビニルクロロフィル *a* (9) が、ベンゾポルフィリンの起源物質の可能性を提案している (Fig. 4)。この物質が Diels-Alder 反応を起こす場合には、生成物がバクテリオクロリン骨格となる B 環に位置選択的にジエノフィルが付加すると考えた。また他の起源物質としてクロロフィル *c*<sub>2</sub> (10) を上げている。この場合は Diels-Alder 反応に位置選択性は期待できない。実際に、ベンゾポルフィリンあるいはテトラヒドロベンゾポルフィリンは未熟性の地層試料からも見い出されているので、ビニル基の残る続成過程初期にこの反応機構で生成しようとしている。

関連する仮説として、Quirke *et al.* (1990) はクロロフィル *b* (11) の B 環上のアルデヒドの互変異性体、即ちエノール体は環化付加反応を起こしようとして提案しているが、この仮説は化学的根拠に欠ける (May

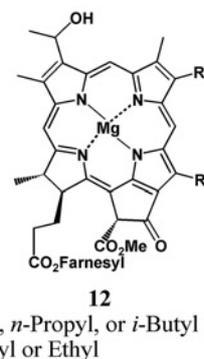


Fig. 7 Structures of bacteriochlorophylls *d*.

and Lash, 1992)。

## 2.2 クロロフィルの D 環側鎖の閉環を経由するベンゾポルフィリンの生成説

Clezy and Mirza (1982) は、プロトポルフィリンの C・D 環およびクロロフィルの D 環は、側鎖にベンゼン環を形成しうる炭素数を備えており、カルボキシエチル基とメチル基の閉環反応によりベンゾポルフィリンが生成しようと考えた (Fig. 5)。この反応機構を支持する実験的根拠は得られていない (May and Lash, 1992)。

## 2.3 ウロポルフィリン側鎖の Dieckmann 縮合を経由するベンゾポルフィリンの生成説

Clezy and Mirza (1982) は、クロロフィルの生合成系はプロトポルフィリンまでヘムの生合成系と共通であり、その中間体のウロポルフィリンが地質学的年代を遡った過去の自然界では今日より優勢に存在していたことを想定した。ウロポルフィリン側鎖のカルボキシメチル基とカルボキシエチル基は Dieckmann 縮合により 6 員環を形成しよう (Fig. 6)。May and Lash (1992) は、古生物中のクロロフィルにこの 2 種の側鎖が十分な量存在したとする前提には根拠がないとし

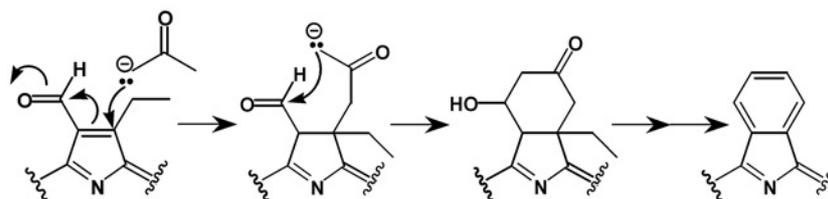


Fig. 8 Proposed mechanism of benzoporphyrin formation *via* conjugate addition of a nucleophile to chlorophyll *b* using acetone as an example (May and Lash, 1992).

ている。

#### 2.4 バクテリオクロフィル *d* を起源物質とするベンゾポルフィリンの生成説

通常のクロフィル分子中で、ピロール環上にベンゼン環を形成できる炭素数の側鎖を有するのはD環のみである。Kauer *et al.* (1986) は、バクテリオクロフィル *d* (12, Fig. 7) がB環側鎖にベンゼン環を形成するに足る炭素数を持つことから、これがベンゾポルフィリンの起源物質である可能性を提案している。May and Lash (1992) はポルフィリンのアルキル側鎖の閉環は可能性が低いと評価しているが、最近アルキル側鎖閉環説を支持する結果が報告されておりこれについては後述する。

#### 2.5 クロフィル *b* のB環のアルデヒドへの共役付加を経由するベンゾポルフィリンの生成説

May and Lash (1992) は、クロフィル *b* 分子の7位に存在するアルデヒド基は求核試剤による共役付加反応を受ける可能性を指摘している (Fig. 8)。炭素数3以上の求核試剤の付加を受ければベンゼン環を形成することが出来るとしているが、地層中に存在する求核試剤の具体的な候補を上げるには至っていない。

### 3. 加熱実験によるベンゾポルフィリン生成機構の解明の研究

#### 3.1 ビニル基を有するポルフィリンを用いたベンゾポルフィリン生成のモデル実験

Kozono *et al.* (2002) は、プロトポルフィリン等のビニル基を有するポルフィリンを用いて加熱実験を行い、ベンゾポルフィリンの生成が他のジエノフィルの寄与を必要とせず進行することを実証した。即ち、ビニルポルフィリンをガラス封管中で加熱した後、生成物をクロム酸酸化 (野本・木越, 2005) してGC-MSで分析するとフタルイミド(6)・3-メチル-(7)および

4-メチルフタルイミド(13)が生成することを確認した (Fig. 9)。この事実、ユビキノンの第2の物質の存在を必要とせず、2残基のメチルピロールがDiels-Alder反応を起こすことで、6員環の生成が可能であることを示すものである。このモデル実験においてモノメチルマレイミド(14)の生成も認められたことは、クロフィルのビニル基が他の分子のベンゼン環形成に用いられる反応機構を支持する結果である。初期統成過程のモデル実験としてより温和な条件下で反応を行うと、3-メチルフタルイミドが最も優位に生成し、次いでフタルイミドが多く、4-メチルフタルイミドはマイナーな生成物であった。この生成物分布は、Diels-Alder付加物が芳香族化する際、橋頭位のメチル基が隣接する炭素に転移するか脱離すると考えれば解釈できる (Fig. 10)。この事実、クロフィルのメチルピロール部分からこの機構によりベンゾポルフィリンが生成する場合、ベンゼン環上にメチル基を有する同族体が無置換のものと同程度あるいはそれ以上に生じうることを意味する。この実験結果は、先に述べた Barwise and Whitehead (1980) が原油から取り出したポルフィリンフラクションのクロム酸酸化生成物中に、4-メチルフタルイミドは存在せず3-メチル体が見い出されたことと調和的である。この反応機構によりベンゾポルフィリンが生成するにはビニル基の存在が必須であるため、熱熟成の進んだ地層では起こる可能性が低いと言える。今後、 $\alpha$ 位にメチル基を持つベンゾポルフィリンが若い地層から発見されれば、この生成機構により生じたベンゾポルフィリンが地層中に存在することを支持する結果となる。

#### 3.2 飽和アルキル側鎖のポルフィリンを用いたベンゾポルフィリン生成のモデル実験

Nomoto *et al.* (2008) は、熱熟成の進んだ地層中においては、代表的な地層ポルフィリンの一つであるエ

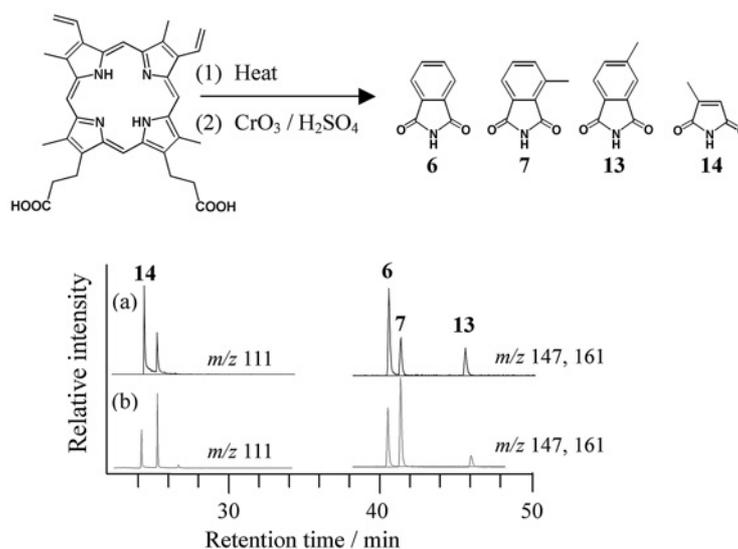


Fig. 9 Mass fragmentograms of chromic acid oxidation products of protoporphyrin heated at 350°C for 12 h (a, Kozono *et al.*, 2002) and at 300°C for 15 h (b, Nomoto *et al.*, unpublished data).

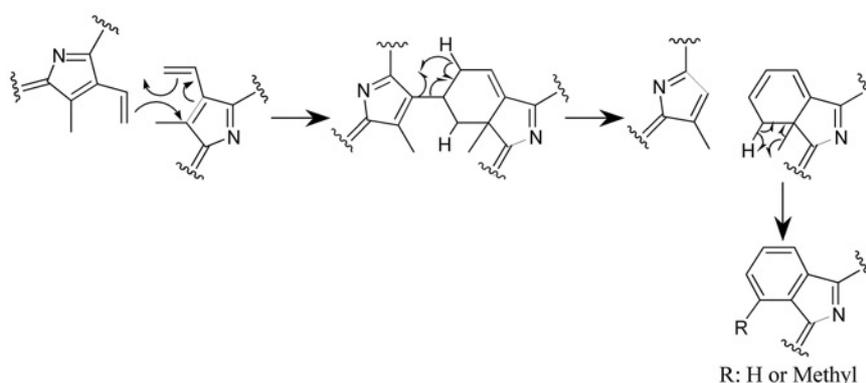


Fig. 10 Benzoporphyrin formation *via* Diels-Alder cycloaddition proposed by Kozono *et al.* (2002).

チオポルフィリンからでも、ベンゾポルフィリンが生成しうることを加熱実験により実証している。即ち、エチオポルフィリン-I (15)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が、生成物をクロム酸酸化法で分析すると、アルキルピロール部分に由来するマレイミド類(14, 16~20)と共にフタルイミド(6)・メチルフタルイミド(7, 13)・エチルフタルイミド(21, 22)およびジメチルフタルイミド(23~26)が得られた (Fig. 11)。フタルイミド類はベンゾピロール構造に由来する化合物であるので、エチオポルフィリンから加熱によりベンゾポルフィリンが生

成したことが明らかである。またアルキル基が切断されたマレイミド類(14, 16)と伸張したマレイミド類(18~20)が生成していることは、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ことを示している。マレイミド類とフタルイミド類の生成量の比を加熱時間に対してプロットすると、高温ほどフタルイミド類はよく生成し、400°Cでは最終的に総生成物量の20%程度に達した (Fig. 12)。別に行ったオクタメチルポルフィリン(27)とオクタエチルポルフィリン(28)の400°Cでの加熱実験では、前者からは数%しかフタルイミド類の生成が見られなかったのに対し

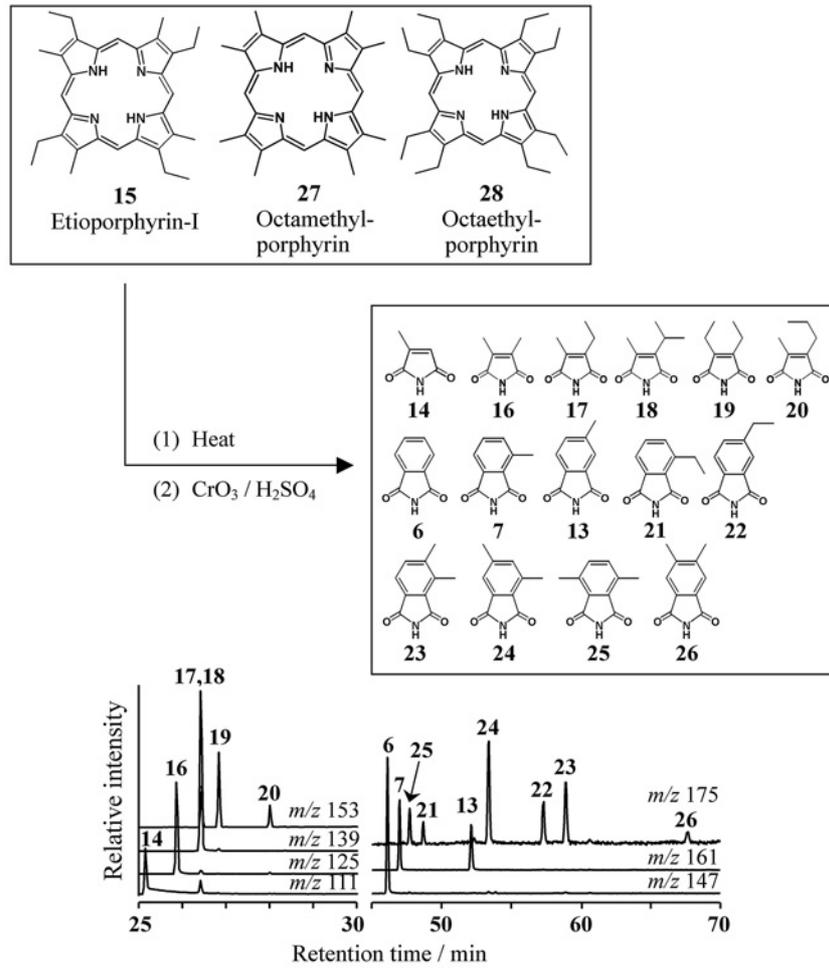


Fig. 11 Mass fragmentograms of chromic acid oxidation products of etioporphyrin heated at 400°C for 12 h (Nomoto *et al.*, 2008).

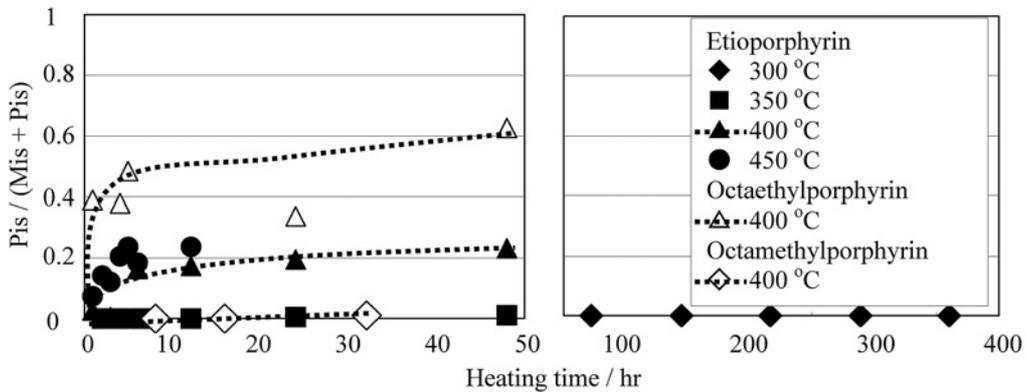


Fig. 12 Time-course plots of phthalimides formation in heating experiments of etio-, octaethyl-, and octamethylporphyrins (Nomoto *et al.*, 2008). Mis and Pis represent all the maleimides and phthalimides shown in Fig. 11, respectively.

て、後者の加熱ではマレイミド類との生成比で最大60%程度のフタルイミド類が生成した。これらの実験事実は、ポルフィリン側鎖のエチル基の炭素がベンゾピロールの生成に主として使用されたことを示している。即ち、ポルフィリン側鎖のアルキル基が伸張した後、6員環を形成し次いで芳香族化する過程を経て、ベンゾポルフィリンが生成する反応機構の存在が明らかにされた。また Fig. 12から明らかのように、側鎖に多くの炭素を持つポルフィリンほどベンゼン環の生成に有利である。先に2.4節で述べた Kauer *et al.* (1986) のバクテリオクロフィル *d* 起源説が、地層中で進行しうるベンゾポルフィリン生成の一つの反応機構であることを示している。バクテリオクロフィル *d* からベンゾポルフィリンが生成する経路では、増炭反応を経る必要がない為に、エチルメチルピロール構造からのベンゼン環生成に比べて効率が良いことは明らかである。

次に、ポルフィリン側鎖アルキル基の種類が生成物の分布に与える影響を見るために、アルキルポルフィリンの加熱で生じたフタルイミドの同族体のモル分率を、ポルフィリン中のエチルメチルピロール部分の脱メチル化の程度 ( $16/(16+17)$ ) に対してプロットして検討している (Fig. 13)。この脱メチル化指標は、側鎖エチル基の炭素-炭素結合が熱の作用で切断されて生じるジメチルピロールに由来するジメチルマレイミドのエチルメチルマレイミドに対する生成比であり、ポルフィリン類の熱履歴と良い相関を示す指標である (Kozono *et al.*, 2001)。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、生成物の経時変化を見るより、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よいことが多い。フタルイミドの同族体比は熱履歴に関わらずほぼ一定の値を示し、エチオポルフィリンの加熱生成物では、フタルイミドが約60%を占め、メチルフタルイミドが次いで優勢であり、ジメチル体とエチル体はマイナーな生成物であった。この同族体分布は、他の2種のアルキルポルフィリンの加熱生成物と異なっていた。また先に述べたビニルポルフィリンの加熱実験で得られた同族体分布と比較しても異なる結果であった。生成したメチルフタルイミドの異性体比についても、3種のポルフィリンで異なる分布を与えた。この研究で用いられた3種のポルフィリンの加熱生成物の中で、ジメチルフタルイミドの異性体比はそれぞれ特徴的な分布を示した。オクタエチルポルフィリンからは3,6-(25)

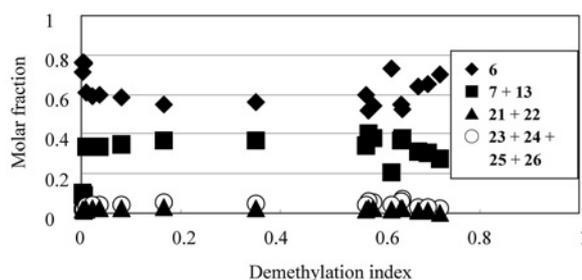


Fig. 13 Plots of the molar fractions of phthalimide homologs formed from heated etioporphyrin after chromic acid oxidation against the demethylation index ( $16/(16+17)$ ) (Nomoto *et al.*, 2008).

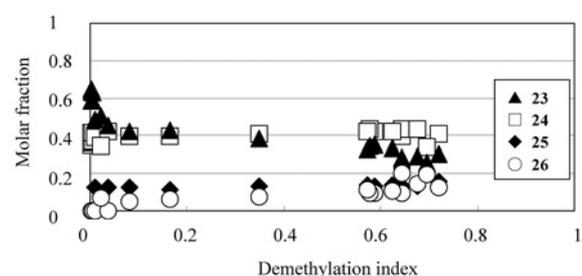


Fig. 14 Plots of the molar fractions of dimethylphthalimide isomers formed from heated etioporphyrin after chromic acid oxidation against the demethylation index ( $16/(16+17)$ ) (Nomoto *et al.*, 2008).

と3,4-ジメチル体(23)が優勢に生成し、エチオポルフィリンからは3,4-(23)と3,5-(24)異性体が共に40%程度を占め (Fig. 14)、またオクタメチルポルフィリンの加熱では、他の2種のポルフィリンからのマイナーな生成物である4,5-ジメチルフタルイミド(26)が優勢な生成物の一つであった。

Kozono *et al.* (2002) による研究に使用されたフタルイミド類の標準物質は、フタルイミドおよび3-と4-メチルフタルイミドのみであった。Nomoto *et al.* (2008) の研究においては、エチルフタルイミドの2異性体とジメチルフタルイミドの4異性体の標準物質を加えて、より精密な生成物分析を行なうことで、ベンゾポルフィリンを生成した原料ポルフィリンの側鎖構造を推定できる1例が提供されている。

#### 4. 加熱実験で生成するフタルイミド類の同族体・異性体分布と堆積岩試料のクロム酸酸化で得られるフタルイミド類の比較

Kozono *et al.* (2001) は、上述のクロム酸酸化法により新庄地域（新庄盆地）の草薙層・古口層・野口層・中渡層堆積岩中の不溶性有機物の分析を行なっている。実験では、堆積岩18試料をまず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、マレイミド類とフタルイミド類を分析している。この方法で3種のマレイミド類(14, 16, 17)と3種のフタルイミド類(6, 7, 13)を定量することにより、堆積層から得たマレイミド類・フタルイミド類の深度分布が初めて報告された。熟成の進んだ地層ほどマレイミド類に対するフタルイミド類の含有比が多いという事実が得られている (Fig. 15)。ここで用いられた試料は、ビトリ

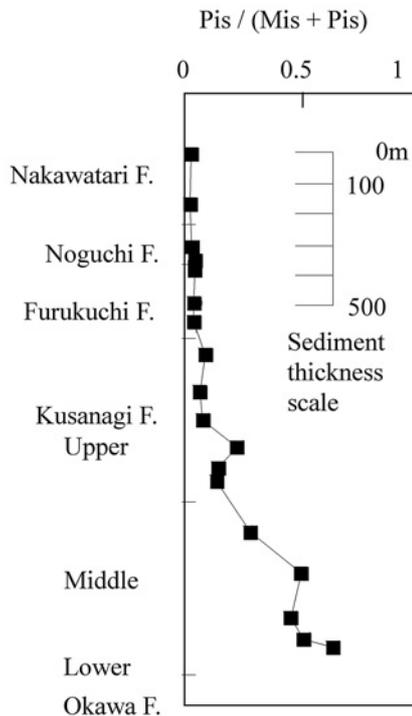


Fig. 15 Ratio of phthalimides (Pis; phthalimide, 3- and 4-methylphthalimide) to maleimides (Mis; 2-methyl-, 2,3-dimethyl-, and 2-ethyl-3-methylmaleimide) vs. depth in the sedimentary sequence in the Shinjo region (Kozono *et al.*, 2001).

ナイト反射率が0.5から1程度で、また上で述べた脱メチル化指標が0.1から0.6程度の熟成度を示すものであり、この範囲内でフタルイミド類の含有比はこれらの熟成度指標と良い相関を示している。この分析法で得られるフタルイミド類が地層ポルフィリンに由来するならば、この堆積岩中のテトラピロール色素類が堆積時に持っていたビニル基はすでに飽和されているので、これらはアルキルポルフィリンから地層中で増炭反応を経て生成したものである可能性が指摘できる。実際に、定量は行われていないものの、メチル-*n*-プロピル-, メチル-*n*-ブチル-, メチル-*n*-ペンチルマレイミドおよびテトラヒドロフタルイミドなどの、増炭生成物と見られるマレイミドが同時に見出されている。

Nomoto *et al.* (2008) は、白亜紀から第三紀に渡る留萌地域の隈根尻層群・中部蝦夷層群・羽幌層・三毛別層・築別層・古丹別層堆積岩の8試料の分析を行なった。この試料は、ビトリナイト反射率が0.3から1程度で、また上で述べた脱メチル化指標が0.05から0.6程度の熟成度を示すものであった。この堆積岩のクロム酸酸化抽出物中のマレイミド類に対するフタル

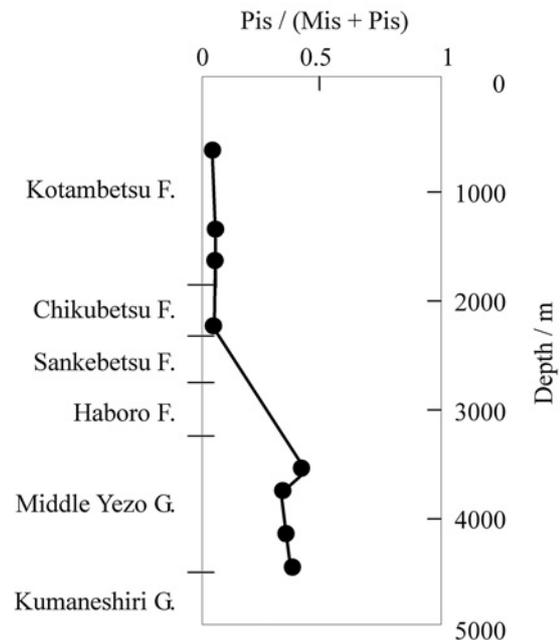


Fig. 16 Ratio of phthalimides (Pis; all the phthalimides shown in Fig. 11) to maleimides (Mis; all the maleimides shown in Fig. 11) vs. depth in the sedimentary sequence in the Rumoi region of northeastern Hokkaido (Nomoto *et al.*, unpublished data).

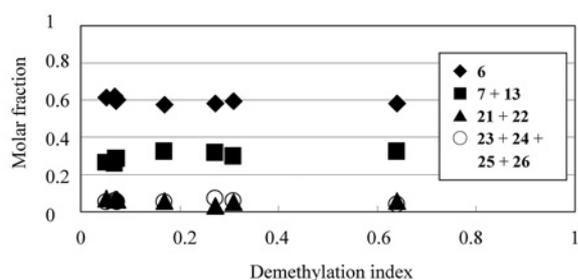


Fig. 17 Plots of the molar fractions of phthalimide homologs extracted from the sedimentary sequence in the Rumoi region of northeastern Hokkaido against the demethylation index (16/(16 + 17)) (Nomoto *et al.*, 2008).

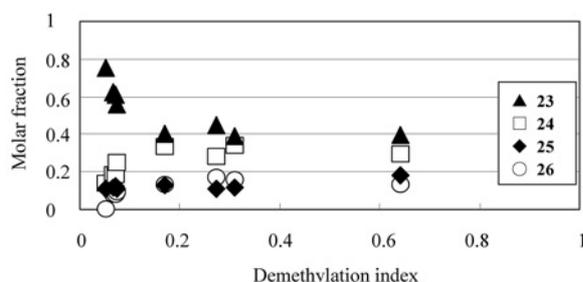


Fig. 18 Plots of the molar fractions of dimethylphthalimide isomers extracted from the sedimentary sequence in the Rumoi region of northeastern Hokkaido against the demethylation index (16/(16 + 17)) (Nomoto *et al.*, 2008).

イミド類の含有比は、築別層より浅い地層と中部蝦夷層群より深い地層の間に不連続性が見られるが、熟成の進んだ地層からはより多くのフタルイミド類が得られることを示す結果を与えている (Fig. 16)。この研究では、Fig. 11に示した全てのマレイイミド類・フタルイミド類を定量することにより、精密な分析を行ない3.2節の加熱実験の結果と比較している。フタルイミドの同族体比 (Fig. 17) およびジメチルフタルイミドの異性体比 (Fig. 18) はエチオポルフィリンの加熱実験の結果と調和的であり、この堆積岩の不溶性有機物中に存在するベンゾピロール構造が、地層アルキルポルフィリン側鎖の増炭・閉環・芳香族化により生成して存在することが示唆された。

この研究においてアルキルポルフィリンを用いたモデル実験と堆積岩の分析を合わせて行なうことにより、地層ポルフィリンの飽和アルキル側鎖の増炭・閉環反応を経由するベンゾポルフィリンの生成機構が新

たに提唱された。この経路によるベンゼン環生成には同族体とその異性体の生成が伴い、原料ポルフィリンのアルキル側鎖の構造により特徴的な同族体・異性体分布を与えることも見出された。もう一つの意義として、堆積岩を直接クロム酸酸化して得られるフタルイミド類は、テトラピロール類起源の物質であることを示唆している点が上げられる。

## 5. 地層ベンゾポルフィリンの地球化学的意義

### 5.1 地層ベンゾポルフィリンの生成機構とベンゼン環の縮環位置特異性について

地層ベンゾポルフィリンの研究は、その起源と続成過程におけるベンゼン環の生成時期に関する興味を中心であった。ベンゼン環の起源構造を解明することで起源クロロフィルの特定に繋がることが期待された。地層ベンゾポルフィリンの生成機構として提案された説を2節で述べたが、2.2節で紹介したクロロフィルD環側鎖のカルボキシル基とメチル基の閉環反応は、化学的に見て進行する可能性は低い。むしろカルボキシル基が還元を受けてn-プロピル基となった後は閉環する可能性があり、このことは3.2節のモデル実験で実証されている。実際に、D環が地層中で還元を受けることによりメチル-n-プロピルピロールとなったポルフィリンの発見例が報告されている (Verne-Mismer *et al.*, 1986; Verne-Mismer *et al.*, 1990; Ocampo *et al.*, 1993; Schaeffer *et al.*, 1993)。この経路では、D環にベンゼン環を持つベンゾポルフィリンが生成することになる。また2.5節で述べたクロロフィルbのB環ピロールに対する共役付加は、化学的に起こりえない反応である。Clezy and Mirza (1982) が提唱するウロポルフィリン側鎖のエステル間の Dieckmann 縮合説 (2.3節) は、進行しうる化学反応に基づいているが、原料となるポルフィリンの存在量の点で実際的ではない。

地層ベンゾポルフィリンの生成機構として提案された説のうちモデル実験等で裏付けされたものは、メチルビニルピロール部分構造から Diels-Alder 反応を経てベンゼン環が形成されるとする説と、アルキルピロール構造からのベンゼン環生成説のみである。前者により生じるベンゾポルフィリンの中でB環にベンゼン環を有するものは、ジビニルクロロフィルのような特定のテトラピロール色素の指標分子となりうる。この経路で生成するベンゾポルフィリンは、地層有機

物にビニル基の残る若い堆積層で見い出されることが期待できる。

後者の機構で DPEP やエチオポリフィリンからベンゾポリフィリンが生成する反応では、ベンゼン環の位置選択性は期待できない。ただし、Kauer *et al.* (1986) のバクテリオクロフィル *d* 起源説によるメチル-*n*-プロピルおよびメチル-*i*-ブチルピロール構造からのベンゾポリフィリンの生成は、高効率で進行する可能性があり、さらにポリフィリンの B 環に特異的にベンゼン環が生成することになる。彼らが地層試料から見出した B 環にベンゼン環を有するベンゾポリフィリンは、緑色硫黄細菌などのバクテリオクロフィル *d* を利用する光合成生物のバイオマーカーとなりうる可能性も考えられる。この経路では、熟成の進んだ地層においてもベンゾポリフィリンは生成すると考えられる。

これまでに構造決定された地層ベンゾポリフィリンは2種類のみであるので、いずれの経路で生成したものの判定は困難である。今後、より多くの地層試料からの単離・構造決定例が蓄積してベンゼン環の縮環位置に特異性が認められる場合には、地層ベンゾポリフィリンは特徴的な構造を持つクロフィルの指標分子となることも期待される。

## 5.2 地層試料のクロム酸酸化で得られるフタルイミド類の起源と意義について

Kozono *et al.* (2001) と Nomoto *et al.* (2008) による堆積岩の分析の結果において、熟成の進んだ地層ほどマレイミド類に対するフタルイミド類の含有量が多いという事実が得られている。上述のモデル地層反応により地層ポリフィリンの持つアルキルピロール部分とベンゾピロール構造の化学的な関係付けがなされたことから、堆積岩のクロム酸酸化法で抽出されるフタルイミド類とマレイミド類の比はポリフィリン類の熱熟成と相関関係があることが期待でき、実際にこの2系統の堆積岩の分析ではその傾向が認められる。この比が地層有機物の熱熟成度の指標として確立されるためには、今後より多くの試料の分析結果の積み重ねが望まれる。連続した地層試料からポリフィリン類を抽出して定量することは多くの困難を伴うと予想されるが、この分析法によれば簡便にアルキルピロールとベンゾピロール構造の存在比の情報を求めうる。またこの方法は不溶性有機物を対象としているため、ケロジェンに化学結合あるいは強く保持されているベンゾポリフィリンまたはその断片から酸化抽出したフタル

イミド類を定量している。それ故にこの方法で求める指標は、他の年代の地層からの汚染の影響の少ない地層固有の値としての価値を持つ。

このクロム酸酸化による堆積岩の分析は、地層ポリフィリンを単にアルキルピロールとベンゾピロールとして測定する手法であり、ポリフィリン構造の持つ情報は失われる。しかしこの方法ではポリフィリンの含有量が少ない試料でも分析が可能であり、また得られるマレイミド類とフタルイミド類が現在のところテトラピロール類由来の物質であるとして矛盾は認められない。アルキルピロール構造はベンゾピロール構造より続成過程における減少が速いことが上述の堆積岩分析の例で示されていることから、この分析法で得られるフタルイミド類はポリフィリンとマレイミド類の存在が認められないような古い試料あるいは熱熟成の進んだ試料から抽出可能な光合成生物の指標分子となる可能性が期待できる。

## 5.3 地層試料から得た芳香族化指標の深度分布の不連続性について

地層試料から得られるマレイミド類に対するフタルイミド類の含有量の比は、地層ポリフィリンの芳香族化指標と呼ぶことが出来る。Kozono *et al.* (2001) による新庄地域堆積岩の分析の結果では、この指標はビトリナイト反射率やエチルメチルピロールの脱メチル化指標などの熱熟成度指標と良い相関が認められたのに対して、Nomoto *et al.* (2008) による留萌地域堆積岩の結果は、芳香族化指標の深度分布に不連続な部分が見られる (Fig. 16)。ベンゾポリフィリンを効率よく生成しうるテトラピロール色素類の蓄積が増加した地層試料からは、フタルイミド類が高濃度で得られると考えるのが妥当である。実際に、Fig. 12の結果に現れているように、6員環を形成できるアルキル側鎖を持つオクタエチルポリフィリンの加熱では、エチオ-およびオクタメチルポリフィリンの加熱に比べて、より多くのフタルイミド類を与えている。これまでの知見からベンゼン環を効率良く生成すると考えられるピロール側鎖は、ビニル基とバクテリオクロフィルの持つ *n*-プロピル基および *i*-ブチル基である。従って、留萌地域堆積岩試料で芳香族化指標が不連続に増加した地層では、ジビニルクロフィルやバクテリオクロフィル *d* の堆積が増加したことが、この分析の結果に現れている可能性が指摘できる。今後、このような特徴を示す地層試料が持つ多くの地層有機物の分析結果と合わせ考察することにより、地層ポリフィ

リンの芳香族化指標が堆積環境の指標となりうることも期待できる。

## 6. ま と め

数多くの地層ポルフィリンの構造が明らかにされそれらの地球化学的意義が注目されてきたのに対して、地層中に存在するベンゾポルフィリンが構造決定されたのは2例のみであり、またその存在を示唆する報告例も多くはない。この物質の地層試料中での濃度が低いため、地層ポルフィリンの研究者がこれを見逃している可能性が考えられる。ここで紹介したベンゾポルフィリンの生成機構として実験的根拠を与えられているのは、Diels-Alder 反応説とアルキル側鎖の伸張・閉環説のみであるが、いずれの機構で生成するベンゾポルフィリンも、地層中に普遍的に存在することが期待できる。前者の機構によれば温和な熱履歴の環境下で生成するためポルフィリンの形態を保っている可能性が高く、一方ポルフィリン側鎖のトランスアルキレーションにより進行するような後者では、ポルフィリン骨格が開裂・断片化してベンゾポルフィリンとしての濃度はさらに低くなることも考えられる。構造が決められた地層ベンゾポルフィリンのベンゼン環はB環に縮環したものであるが、Diels-Alder 反応説ではA環とB環に特異的にベンゼン環が生成し、側鎖の伸張・閉環説ではその他のピロール環に縮環したポルフィリンの生成も可能である。側鎖の伸張を経る必要の無いバクテリオクロロフィルd由来の地層ポルフィリンからはB環に特異的にベンゼン環が生成する。またベンゼン環上にメチル基を持つ化合物も存在が予想される。地層ベンゾポルフィリンの起源と地球化学的意義の詳細な議論を行うために、より多くの地層から、またより多くの種類のベンゾポルフィリンの発見が待たれる。

## 謝 辞

沢田健博士（北海道大学）と匿名の査読者および高野淑識博士（海洋研究開発機構）には、本稿の査読を通して貴重なご助言をいただきました。感謝の意を表します。

## 文 献

- Baker, E. W. and Palmer, S. E. (1978) Geochemistry of porphyrins. In: *The Porphyrins* (ed. D. Dolphin), Academic Press: New York, 485-551.
- Baker, E. W., Yen, T. F., Dickie, J. P., Rhodes, R. E. and Clark, L. (1967) Mass spectroscopy of porphyrins. II. Characterization of petroporphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, **89**, 3631-3639.
- Barwise, A. J. G. and Whitehead, E. V. (1980) Separation and structure of petroporphyrins. In: *Advances in Organic Geochemistry* (ed. J. R. Maxwell, A. G. Douglas), Oxford, 181-192.
- Clezy, P. S., Fookes, C. J. R. and Mirza, A. H. (1977) The chemistry of pyrrolic compounds. XXXVII. Monobenzoporphyrins: The rhodoporphyrin of petroleum deposits. *Australian Journal of Chemistry*, **30**, 1337-1347.
- Clezy, P. S. and Mirza, A. H. (1982) The chemistry of pyrrolic compounds. XLIX Further observations on the chemistry of the benzoporphyrins. *Australian Journal of Chemistry*, **35**, 197-209.
- 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. *Organic Geochemistry*, **24**, 691-703.
- Kauer, S., Chicarelli, M. I. and Maxwell, R. (1986) Naturally occurring benzoporphyrins: bacterial marker pigments? *Journal of the American Chemical Society*, **108**, 1347-1348.
- Kozono, M., Nomoto, S., Mita, H. and Shimoyama, A. (2001) Detection of maleimides and their characteristics in Neogene sediments of the Shinjo basin, Japan. *Geochemical Journal*, **35**, 225-236.
- Kozono, M., Nomoto, S. and Shimoyama, A. (2002) The first experimental simulation of thermal transformation of chlorophylls into benzoporphyrins in sediments. *Chemistry Letters*, **31**, 470-471.
- May, Jr., D. A. and Lash, T. D. (1992) Porphyrins with exocyclic rings. 2. Synthesis of geologically significant tetrahydrobenzoporphyrins from 4,5,6,7-tetrahydro-2H-isoindoles. *The Journal of Organic Chemistry*, **57**, 4820-4828.
- Morgan, A. R., Pangka, V. S. and Dolphin, D. (1984) Ready syntheses of benzoporphyrins via Diels-Alder reactions with protoporphyrin IX. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1984**, 1047-1048.
- 野本信也・木越英夫 (2005) 現世および地質時代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. *Researches of Organic Geochemistry*, **20**, 31-37.
- Nomoto, S., Kozono, M., Mita, H. and Shimoyama, A. (2001) Structural elucidation of an oxidation product of sedimentary porphyrins by one-pot synthesis of 3-methylphthalimide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **74**, 1975-1976.
- Nomoto, S., Satou, M., Yoshida, T., Mita, H., Kumagai, G., Nomoto, K., Kigoshi, H. and Kashiya, Y. (2008) The first experimental demonstration of benzoporphyrin formation from sedimentary porphyrins. *Chemistry Letters*, **37**, 490-491.
- Ocampo, R., Riva, A., Trendel, J. M., Riolo, J., Callot, H. J.

- and Albrecht, P. (1993) Petroporphyrins as biomarkers in oil-oil and oil-source rock correlations. *Energy & Fuels*, **7**, 191–193.
- Quirke, J. M. E., Dale, T., Britton, E. D., Yost, R. A., Trichet, J. and Belayouni, H. (1990) Preliminary characterization of porphyrins from the Gafsa Basin, Tunisia: Evidence for metal-free benzoporphyrins from an immature sediments. *Organic Geochemistry*, **15**, 169–177.
- Schaeffer, P., Ocampo, R., Callot, H. J. and P. Albrecht (1993) Extraction of bound porphyrins from sulphur-rich sediments and their use for reconstruction of palaeoenvironments. *Nature*, **364**, 133–136.
- Treibs, A. (1936) Chlorophyll und Hämin-derivate in organischen Mineralstoffen. *Angewandte Chemie*, **42**, 682–686.
- Verne-Mismer, J., Ocampo, R., Callot, H. J. and Albrecht, P. (1986) Identification of a novel C<sub>33</sub> DPEP petroporphyrin from boscan crude oil: evidence for geochemical reduction of carboxylic acids. *Tetrahedron Letters*, **27**, 5257–5260.
- Verne-Mismer, J., Ocampo, R., Bauder, C., Callot, H. J. and Albrecht, P. (1990) Structural comparison of nickel, vanadyl, copper, and free base porphyrins from Oulad Abdoun oil shale (Maastrichtian, Morocco). *Energy & Fuels*, **4**, 639–643.