

## 地球環境変動解析の基盤となるクロロフィルの続成変化の解明

Elucidation of formation mechanism of geoporphyrins by heating experiments as a basis of clarification of environmental variation

(提出先：筑波大学大学院生命環境科学研究科，2012年1月)

朝比奈健太 (Kenta Asahina)

所属：有限会社 米村でんじろうサイエンスプロダクション

E-mail: asahina@denjiro.co.jp

地層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。これら地層ポルフィリン類は、構造上の特徴からクロロフィルまたはヘムを起源とすることが知られている。クロロフィル類の種類は、光合成生物種により異なり、地層中に保存されるクロロフィル由来物質の化学組成にも影響を与える。したがって、堆積岩などに保存されている地層ポルフィリン類の起源クロロフィルを特定することは、当時の光合成生物種の組成を明らかにするだけでなく、さらにその光合成生物種の生息環境の特徴から、過去の地球環境に関する情報を得ることに繋がる。即ち、クロロフィルを起源物質とする地層ポルフィリンは過去の地球環境を知る上で役立つツールである。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) やエチオポルフィリンⅢが知られている。これまでにクロロフィル *a* から DPEP へと構造が変化し、保存されるプロセスは Alfred Treibs によって提案されているが、それ以外の反応により生成したと考えられるポルフィリンや中間生成物の存在も確認されている。実際に、1980年代以降だけでも分析技術の向上により、80種類以上の地層ポルフィリンの構造が明らかにされている。地層ポルフィリンを古環境の解析に用いるためには、多くの地層ポルフィリンの起源クロロフィルとその生成機構を明らかにする必要がある。しかしながら、地層ポルフィリンの起源クロロフィルに関する実験的研究はほとんど行われていない。本研究は、これまでに見出されている側鎖アルキル基が伸長した炭素数33以上のアルキルポルフィリン (C<sub>33</sub>ポルフィリン)、アルキル側鎖の脱離したノルポルフィリン、ベンゼン環が縮環したベンゾポルフィリンの生成機構とその起源物質を特定することを目的とした。クロロフィル類はそれぞれ特徴的な官能基を持ち、化学的にも不安定な部位を多く持つため、地層ポルフィリンのアルキル基などの特徴は、その起源クロロフィルの構造と反応性を反映していると考えられる。本研究は、クロロフィルのモデルとなるポルフィリンを基質に用いた加熱実験を行った。地層ポルフィリンの生成機構とその生成条件、起源物質を明確にすることは、地層有機物の分析に基づく地層有機物の分析に基づく、地球化学的考察を行う上で重要である。

加熱実験は、モデルとなるポルフィリンを粘土触媒存在下、脱気封管中で250～450℃に加熱して行った。基質に用いるポルフィリンは、ピロール側鎖の構造変化を明確にするために、シンプルな構造である必要がある。本研究では、市販のエチオ

ポルフィリン1 (Etio) とプロトポルフィリン IX ジメチルエステル (Proto) の他に、有機化学的手法により合成した数種類のポルフィリンを基質に用いた。加熱生成物は、不溶性の高分子状物質であるため直接分析を行うことは出来ない。本研究はモデルポルフィリンの加熱生成物をクロム酸化により、ポルフィリンからピロールユニットを切り出し、マレイミド、フタルイミド類に変換して GC-MS で分析をした。また加熱実験で生成したマレイミド、フタルイミド類は、それらの標品化合物のクロマトグラムとの比較により、同定と定量を行った。

Etio と Proto の加熱実験の結果、C<sub>33</sub>ポルフィリンはトランスアルキレーションにより生成することを明らかにした。トランスアルキレーションは、加熱によりピロール側鎖アルキルが切断されて生じた炭素活性種が、他のピロール側鎖アルキルに付加、または置換する機構である。この事実、ピロール側鎖アルキルが伸長したマレイミドと切断されたマレイミドが生成したことにより明らかとなった。この実験においてポルフィリン側鎖に1炭素増炭した C<sub>6</sub>マレイミドは、メチル-*n*-プロピルマレイミド、メチル-*i*-プロピルマレイミド、ジエチルマレイミドが生成した。これらの異性体比は、基質のポルフィリンにより異なる傾向を与えた。飽和アルキル側鎖からなる Etio から生成した C<sub>6</sub>マレイミドは、ジエチルマレイミドが主成分であった。メチルビニルピロールユニットを持つ Proto では、メチル-*n*-プロピルマレイミドが優位に生成した。またメチル-*i*-プロピルマレイミドは、いずれの加熱実験においても微量成分であった。したがって、ピロール側鎖アルキルのトランスアルキレーションによる伸長反応は、位置選択的機構で進行することが示唆された。本研究は、ポルフィリン側鎖アルキルの違いによる伸長反応の位置選択性を明らかにするために、1～4個のメチルビニルピロールユニットを持つ4種類のビニルポルフィリンを合成し、加熱実験の基質に用いた。これらの実験の結果を比較すると、メチルビニルピロールユニットが多いポルフィリンほどメチル-*n*-プロピルマレイミドの生成量が高く、反対にメチルエチルピロールユニットが多いポルフィリンはジエチルマレイミドが多くなる傾向を示した。以上の結果から、ポルフィリン中のメチルビニルピロールユニットへの増炭は、ビニル基末端で選択的に行なわれメチル-*n*-プロピルピロールを与えることを示している。またエチルメチルピロールユニットへの増炭反応は、メチル基で増炭しジエチルピロールを形成することが明らかである。従来、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、ランダムに進行すると考えられてきた。しかし、本研究はポルフィリン側鎖アルキルの違いにより、トランスアルキレーションは位置選択的機構で進行する事を見出した。これらの知見により、それぞれのピロールからの生成物を推察することが出来る。例えば、D環に*n*-プロピル基を持つポルフィリンはクロロフィル*c*由来であり、A、B環に*n*-プロピル基を持つポルフィリンはジビニルクロロフィルが起源物質であると考えられる。

ノルポルフィリンはメチルビニルピロール2分子によるDiels-Alder反応を経由する生成機構と、粘土触媒による飽和アルキルの脱離により生成することを明らかにした。Diels-Alder反応による生成機構は、上述した4種のビニルポルフィリンの加熱実験において、ノルポルフィリン由来のモノメチルマレイミドとベンゾポルフィリン由来のフタルイミドの生成量との相関が認められたことにより明らかとなった。この場合、ベンゾポルフィリンの部分構造であるベンゾピロールユニットも副産物として形成される。したがってこの機構でノルポルフィリンとベンゾポルフィリンが生成した場合、アルキルの欠落したピロールユニットと、ベンゾピロールユニットの起源構造はメチルビニルピロールであることから、位置選択的にアルキル基の欠落したノルポルフィリンとベンゾピロールを持つベンゾポルフィリンが生成する。また粘土触媒であるベントナイト存在下と非存在下の加熱実験(Etio)を比較した結果、ベントナイト存在下の加熱実験においてモノメチルマレイミドが効率良く生成した。本実験により、粘土触媒の酸触媒作用でアルキル基が脱離することで、ノルポルフィリンが形成することが示唆された。この機構でノルポルフィリンが生成した場合、ランダムにアルキル基が欠落する。

ベンゾポルフィリンの起源について、本研究は上述のDiels-Alder反応を経由する機構の他に、バクテリオクロロフィルからの生成についても検討した。バクテリオクロロフィル*d*は、メチル-*n*-プロピル、メチル-*i*-ブチルピロールユニットなど

の部分構造を持つ色素の総称である。さらにバクテリオクロロフィル*d*の20位炭素がメチル化されたものが、バクテリオクロロフィル*c*である。*n*-プロピル、*i*-ブチルを持つピロール側鎖アルキルは、ベンゼン環を形成しうる炭素数を備えている。したがって、バクテリオクロロフィル*c*、*d*はベンゾポルフィリンを起源物質であることが予想される。本研究は、ポルフィリンを構成する4つのピロールユニットがメチル-*n*-プロピル、またはメチル-*i*-ブチルピロールユニットからなるモデルポルフィリンを合成したうえで、それぞれ加熱実験の基質に用いた。モデルポルフィリン2種類からベンゾポルフィリン由来のフタルイミドは、いずれも約20%生成した。メチルフタルイミドの異性体比は、共に $\beta$ -メチルフタルイミドが優位な成分であり、 $\alpha$ -メチル体はマイナーな成分であった。これらの実験的事実は、バクテリオクロロフィルのB環側鎖にベンゼン環が生成しうることを示している。さらに、 $\beta$ -メチル体が共存する地層ベンゾポルフィリンが地層中から見出された場合、それらはバクテリオクロロフィル*c*または*d*を起源とする可能性が考えられる。

本研究は伸長側鎖を持つC<sub>33</sub>ポルフィリン、ノルポルフィリン及びベンゾポルフィリンの生成機構と起源クロロフィルの解明を行った。これらの知見により、地層中に存在するクロロフィル由来物質の分析に基づく古環境の解析を精密に行うことが出来る。先述したように、地質学的試料中の有機分子から過去の地球環境の情報を引き出すためには、堆積物に生物由来分子が「保存されるプロセス」を理解する必要がある。本研究のような有機化学的な反応解析の研究手法を取り入れた地層有機物の起源物質にアプローチする研究は、ほとんど行われていない。本稿で展開したクロロフィルの「保存されるプロセス」に関する研究で得られた知見は、単なる起源物質の特定だけでなく、地質学的データをより深く客観的に議論するための基盤となることが期待される。