

## 特集「地球外有機物」

## 隕石中の高分子有機化合物

村江 達士<sup>1</sup>

## 1. はじめに

有機化合物が化学の対象とされるようになった当初は、有機化合物は生物が生産するものであると考えられていた。しかし、現在では、生物が存在する以前に有機化合物が存在していて、それを材料として生命が誕生したとされている。隕石中の有機化合物の検索は当初は地球外生命の存在に関する情報を得ることが主たる目的であったが、現在では、むしろ生命誕生以前の有機物に関する情報を得ることを目的とすることが多い。現代の化学では、有機化合物とは、狭い意味では炭素と水素の共有結合を最低一つは含んだ分子と定義され、広い意味では単に炭素を含んだ化合物と定義される。炭酸ガスや炭酸塩は狭い意味では無機化合物であり、現在でも無機物と呼ばれているが、現代の有機化学においては、これらの化合物を他の有機化合物と意識して分けてはいない。

グラファイトやダイヤモンドは古来無機物として扱われてきた。これらの物質を生物が生産することがなく、その性質が石のように（石以上に？）安定しているからである。しかし、これらの物質を構成している元素の主体は炭素であり、その炭素は共有結合で結ばれた有限の大きさをもった構造体を形成している。そして、この構造体の炭素結合の末端には水素など炭素以外の元素が結合しているのである。このことからすれば、ダイヤモンドもグラファイトもまさしく有機物である。ただし、これらの化合物は、炭素-炭素結合

の数が極端に多く、それに比べて炭素以外の元素との結合の数は非常に少なく、その結果、化合物としての性質が通常有機化合物とはかけ離れているのである。ごく最近フラーレンの存在が明らかになるまで、完全に炭素だけで構成された化合物は、天然からも人工物質としても得られていなかった。現代の化学では、炭素だけで構成されているフラーレンも有機化合物として扱っている。

炭素どうしがいくらかでも共有結合で結ばれて、どんな大きさの分子でも形成し得ることは、炭素が他の元素の性質と著しい違いを見せる点である。炭素を含んだ分子がある程度の分子量を越すと高分子有機化合物と呼ばれる様になるが、高分子と低分子の定義は明瞭ではなく、扱う人の立場によって高分子という言葉に含ませる分子の大きさが大幅に異なってくる。しかし、一般的には重合体（polymer）として知られている巨大分子を意味することが多い。重合体というものは、単一分子種からできているのではない。むしろ、類似の構造と分子量を持った巨大分子の混合物であり、ある平均の特徴的性質を示す。従って、重合体は“純粋”な化合物が結晶するのと同じ意味での結晶化はしない。通常有機重合体は、限られた種類の低分子の有機化合物が重合反応により結合することにより形成されるため、もとの分子に対応した構造単位が重合体の構造の中に繰り返し出現する。しかし、本稿では、単に多くの炭素が結合した分子を“有機高分子”と呼び、その分子の中に低分子の構造単位が規則的に繰り返し出現するか否か

<sup>1</sup>九州大学理学部地球惑星科学教室

にはこだわらない。低分子の有機化合物は、ほとんどの場合、何等かの溶媒に溶け、溶媒による抽出が可能であるが、高分子の場合は炭素の占める割合が大きくなるとどんな溶媒にも溶けなくなる。隕石に含まれる有機化合物のうち、溶媒によって抽出されるものに関しては、他の著者が次号に執筆される予定なので、ここでは隕石に含まれる有機物のうち溶媒で抽出されない不溶性の高分子化合物についてのみ述べる。

## 2. 隕石中の有機高分子の呼びかた

現在、地球外炭素質物質の研究で対象とされている隕石は、炭素質コンドライトとエコンドライトの一種であるユレイライトに限られている感がある。他の隕石にも炭素を含んだものがあるが、炭素の含有量は低く、含有有機物の研究例も少ない。

炭素質コンドライトは変成の度合いが低く太陽系の始源的状態を反映するものと考えられている。このことは、炭素質コンドライトに含まれる有機化合物は太陽系形成時に存在した有機化合物、ひいては生命誕生以前の地球上の有機化合物について他の方法では得ることの出来ない（小惑星のサンプルリターンが実現したら事情が変わるかもし

れないが）貴重な情報を与えるものと考えられる。

一方、ユレイライトは一度は熔融状態を経て変質をしたと考えられており、その中に含まれる炭素質物質は、炭素質コンドライト中の炭素質物質がさらに変化したものである可能性が大きいので、今回は炭素質コンドライト中の高分子有機化合物に限って話を進める。

炭素質コンドライト中の炭素の70%ないしは殆ど全てが、重合度の高い炭素化合物であり、溶媒で抽出されない性質のものである。隕石中の低分子の有機化合物の研究では、地球上の有機物による汚染との区別が最大の問題となるのに比較して、この不溶性炭素質化合物の研究では、ほとんどの場合、隕石固有の化合物を扱っているとして問題はない。炭素質コンドライト中の不溶性炭素質物質は、塩酸およびふっ化水素酸処理で鉱物質を溶解除去することで濃縮されてくる。炭素質コンドライト中の炭素質物質の種類を Anders のグループによる報告 [1] を例として図1に示したが、そのほとんどが狭い意味での有機化合物で、残りのごく僅かが、炭酸塩、グラファイト、ダイヤモンドおよびシリコンカーバイドのような古典的な意味での無機炭素化合物からなっている。

地球上で得られる天然の高分子有機化合物は、

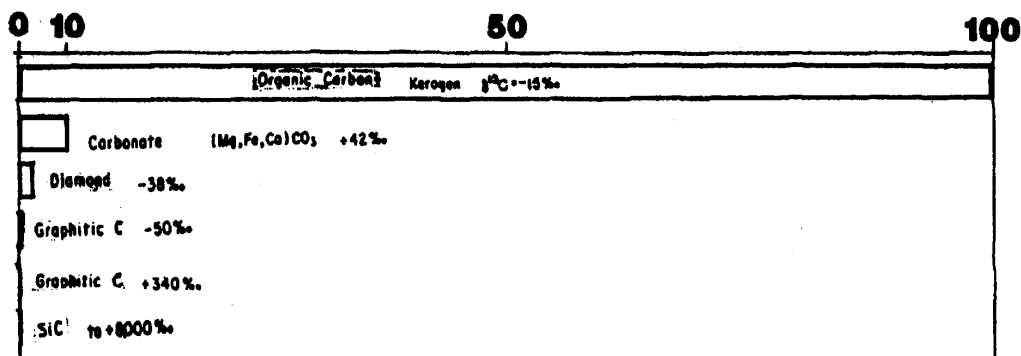


図1. Murray 炭素質コンドライト中の炭素質化合物

a: 有機炭素, b: 炭素塩, c: ダイヤモンド, d, e: グラファイト, f: シリコンカーバイド. Anders らの報告[Nature, 339, 351(1989)]に基づいて、各化合物の相対量を普通目盛で示した。

ほとんどが生物に由来していると考えられる。生物が生産して間もない高分子化合物は、例えば蛋白質がアミノ酸からなり、セルロースが糖からなるように、それぞれ特有の構成分子を持っている。しかし、地球の有機化合物の大部分は、生命体から離れて地中に取り込まれ、分子構造を特定することが非常に困難な高分子有機化合物として蓄積されている。これらの化合物は、ケロジェンと総称されており、炭素が主体ではあるが、古典的な意味での無機化合物であるグラファイトやダイヤモンドのような明確な性質は示さないことが特徴である。石炭は植物を起源とする有機化合物が堆積環境下で炭素化してグラファイトを形成する途中にある物質で、その主体をなす有機高分子はケロジェンの代表的なものである。

炭素質コンドライト中の炭素質化合物の大部分を占める有機高分子化合物も炭素が主体であるにもかかわらず、グラファイトやダイヤモンドのような明瞭な性質を持たず、それでいて単純な構成単位も持たない点で地球上のケロジェンと似てお

り、物理化学的性質も地球上の石炭のあるものに類似している。そのため、炭素質コンドライト中の有機高分子化合物は、炭素の重合体という意味でポリマーと呼ばれることもあるが、ケロジェン様化合物と称されることも多い。

### 3. 炭素質コンドライト中の有機高分子の化学構造

大部分が有機性の化合物であることから、その生成過程に多大の興味を持たれ、炭素質コンドライト中の不溶性炭素質化合物については、多くの研究者によって、その時々最先端の手法を駆使して研究されてきた。それらについて 1981 年までの報告は筆者がまとめたものがある [2] ので、ここでは簡単に触れるだけにする。この分野では、1965 年の Schulz と Elofson による Orgueil 隕石中の不溶性炭素質化合物の ESR と X線解析を用いた研究が、最初の本格的な研究と考えられるが、以後表 1 に示すように様々な手段で研究がなされたにもかかわらず、結果は、グラファイトでもダ

表 1. 炭素質コンドライト中の有機高分子化合物の構造解析に使用された手法とその結果導かれた結論

隕石名(種類)	Orgueil(C1)	Murray(C2)	Murchison(C2)	Allende(C3)	ALH-77306(C2)
結論: グラファイト的ではない	Pyr-GC-MS (600°C) Chem.Deg. ESR XRD <sup>13</sup> C NMR	Pyr-MS (500°C)	Pyr-GC-MS (430°C) Chem.Deg. EELS ESCA <sup>13</sup> C NMR	Pyr-GC-MS (500°C) Pyr-MS DTA XRD <sup>13</sup> C NMR	Pyr-GC-MS (500°C)
結論: グラファイト的である				EM	
結論: カーバイン(carbyne)である		EM	EM Pyr-MS(330°C)		

Pyr-GC-MS: 熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析(分解温度), Pyr-MS: 熱分解質量分析(分解温度), Chem.Deg.: 化学分解, ESR: 電子スピン共鳴, DTA: 示差熱分析, XRD: X線解析, EM: 電子顕微鏡, EELS: 電子エネルギー損失スペクトル, ESCA: 化学分析電子スペクトル, <sup>13</sup>C NMR: 炭素核磁気共鳴

イヤモンドでもないということしか分かっていない。これらの研究の中で、カーバイン (carbyne) に関する論争[2]は、この物質の構造を決めることが如何に困難であるかを如実に示すものである。

今までに、炭素質コンドライト中の有機高分子化合物の化学構造については、先に述べたアセチレンの重合体であるカーバインの他に、Allende(CV3) 隕石を酸処理して得られる炭素質残渣に対して Smith と Buseck [3]が図2に示す“もつれたグラファイト構造”を、Murchison(CM2) 隕石の高分子有機化合物に対して早津ら[4]が図3に示すある程度熱性の進んだ石炭に類似した骨格にポリインを結合させた構造を提出し、筆者ら[5]は種々の炭素質コンドライトに含まれる高分子有機化合物に対して図4に示す多数のベンゼン環が縮重合した骨格の周辺に官能基(グラファイトでは周辺部分の欠陥構造に相当する)を結合させた構造を提出している。図2の構造にはグラファイトとしての性質がかなり明瞭であり、熱分解や化学分解に対して安定であるのに対し、図3の構造にはグラファイトの性質は全くなく、熱分解や化学分解で殆ど分子全体が分解されると推定される。図4の構造は、中心の骨格が小さいうちはベンゼンの類似体としての性質が期待されるが、それが

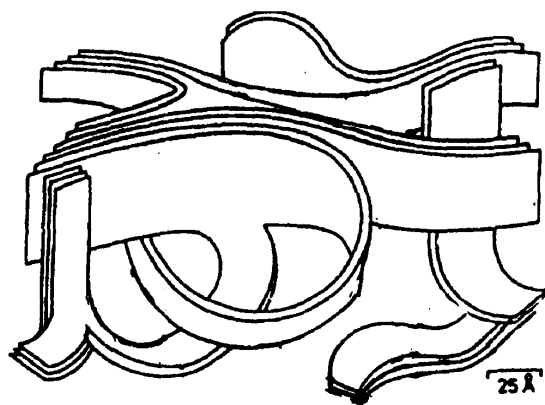


図2. Smith と Buseck [Science, 212, 322(1981)]によって報告されたAllende中の炭素質高分子化合物の構造イメージに筆者が一部変更を加えたもの。

大きくなるとグラファイト的な性質が顕著になってくると推定される。また、この構造の化合物は、周辺部分の官能基のみが反応性に富んでいるため、中心の骨格と周辺の欠陥部分(官能基)の比率によって、化学分解や熱分解で生じる生成物の全炭素量に対する割合が変化する。

我々が、図4の構造を提出した最初の根拠は、Allende, Murchison, および数種類の南極産炭素質コンドライトを同一の条件で熱分解した結果に基づくもので、生成する化合物の種類はほぼ同じだが、含有する全炭素の量に対する生成物の量の比が幾つかのグループに分かれることを説明するものであった。その後、複数の炭素質コンドライト中の高分子有機化合物について炭素の固体核磁器共鳴 ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) スペクトルや顕微鏡 FT-IR スペクトルの測定結果を比較してみると、異なった炭素質コンドライトから得られた有機高分子化合物の間で、骨格部分の共通性や官能基部分の共通性が存在することが明らかになり、図4の構造の信憑性がさらに高まった。

なぜ、化学構造を決定することが重要なのか? それは有機化合物の構造が他の手段で得られるものとは質的に異なった情報を提供するからである。

炭素質コンドライト中の高分子有機化合物の性質が地球上の石炭に類似していることは、この化合物の研究が開始された初期(1960年代)から指摘されていたが、化学構造に基づいた詳しい比較

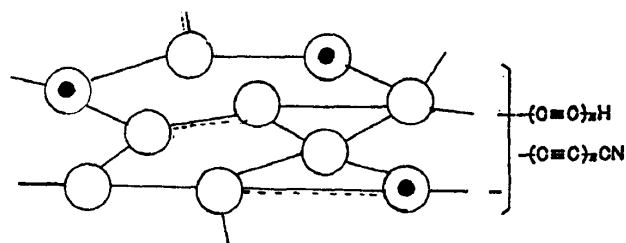


図3. 早津 [化学教育, 32, 483(1984)]がMurchison中の炭素質高分子化合物について描いた構造モデルに筆者が一部変更を加えたもの。

はおこなわれなかった。我々が種々の炭素質コンドライトから得られた高分子有機化合物と産地や続成度の異なった種々の石炭について赤外スペクトルを比較したところ、炭素質コンドライトから得られたものは、もとの隕石が岩石学的に異なっているにもかかわらず全て類似したスペクトルを示すのにたいして、石炭のそれはまちまちであること、そして特定の石炭が炭素質コンドライト中の有機高分子化合物と類似のスペクトルを与えることが分かった。これらの事実は、以下のように説明することが可能である。

石炭は、植物組織が地下に埋没し、その埋没環境下で炭素化が進行し、最終的にグラファイトを形成する途中の過程にあるものである。石炭の原料となった生体高分子の化学構造は複雑であり、かつ地下で行われる変成作用も種々の段階にある。そのため石炭を形成している有機高分子化合物の構造は非常に変化に富んでいる。従って赤外吸収スペクトルにも変化が多い。

それに対して、炭素質コンドライトは埋没変成に相当する作用は受けておらず、その中に含有される有機高分子化合物の原料となった化合物も比

較的単純なものであると推定される。そのため、異なった炭素質コンドライト中の高分子炭素質化合物の化学構造的な差異は、原料の炭素化合物がどれだけ集まったかという量的な差異に基づくものが主で、結果は、主として分子の大きさのみに反映される。従って、赤外吸収スペクトルは皆類似したものとなる。

以上の説明は、非常におおざっぱなものであるが、このようにして、炭素質コンドライト中の有機高分子の形成過程は僅かづつではあるが解き明かされつつあり、その結果は太陽系形成前後の炭素質物質の挙動のみでなく、太陽系形成以前の情報や惑星形成のメカニズムに関する特異な情報を提供することになるであろう。

#### 4. 隕石中の高分子有機化合物の同位体比

有機化合物を構成する主な元素は炭素と水素であり、これらの元素における同位体の存在比は、その有機化合物が形成された過程について、化学構造が与えるものとは質的に異なった情報を与える。炭素同位体のうち $^{14}\text{C}$ は放射性の不安定元素

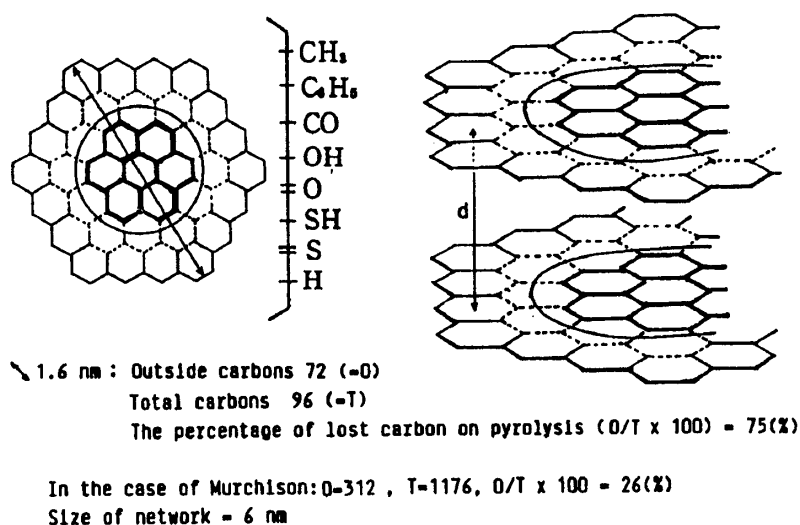


図4. 筆者らによる炭素質コンドライト中の炭素質高分子化合物の一般的構造。

であるため地球上の炭素質物質の年代測定によく利用されるが、半減期が短いこともあって地球外物質の議論に用いられることは少ない。しかし、安定元素である  $^{13}\text{C}$  と  $^{12}\text{C}$  は、その比が炭素元素そのものの生成環境や生成以後の反応の機構に影響されるため、炭素質化合物が形成されたのが太陽系内であったのか、あるいはもっと環境の異なった場所であったのかというような議論に有用な情報を与える。

炭素質コンドライト中のケロジェン様化合物および隕石中の低分子化合物や地球上の有機物の違いを明らかにするため、Kerridge [6] が炭素と水素についてその同位体比を軸にとって現わしたものを図5に示す。地球上の有機物の場合、生物学的循環の中では、同じ有機化合物では重い同位体を含んだ化合物ほど反応速度が遅いという原理に従って同位体の分別が起こり、炭素質物質の存在状態による同位体比の幅が広がる。地球外環境では生物循環に相当する要素は無いと考えられる。かつて、隕石中の有機物は太陽系星雲内で形成されたとする説が圧倒的に主流であったが、同位体比の研究によって、必ずしもそうではないということが主張されるようになってきた。

炭素質コンドライトが含む炭素質化合物の中に

は、シリコンカーバイド ( $\text{SiC}$ ) のようにそれ自身が同位体比の非常に大きな異常を示すものがあるが、炭素質物質の中の主成分を成す高分子有機化合物は、同位体比の異常を示す希ガスを保持しているホストとして注目されている。しかし、現在のところ、同位体比の異常を示す希ガスが、何時どのようなメカニズムで有機高分子に取り込まれることになったか不明である。希ガスのホストとしては、ダイヤモンドにより多くの興味を持たれているが、隕石中のダイヤモンドに関する議論の紹介は別の機会に譲りたい。いずれにしても、地球外有機分子に関しては、解き明かすべき課題が山積している。

## 5. 地球外太陽系惑星の有機高分子

太陽系の木星型惑星の大気にもメタン、エタンあるいはアセチレンといった簡単な有機化合物が存在することが確認されている。それ以外の有機化合物については現在のところ確認された例は無い。炭素質コンドライトから芳香族の高分子有機化合物が得られているので、これらの化合物は地球以外の惑星にも存在すると推定されるが、まだ見つかっていない。今まで述べてきた有機高分子ほどの大きな分子ではないが、それらの分子と密

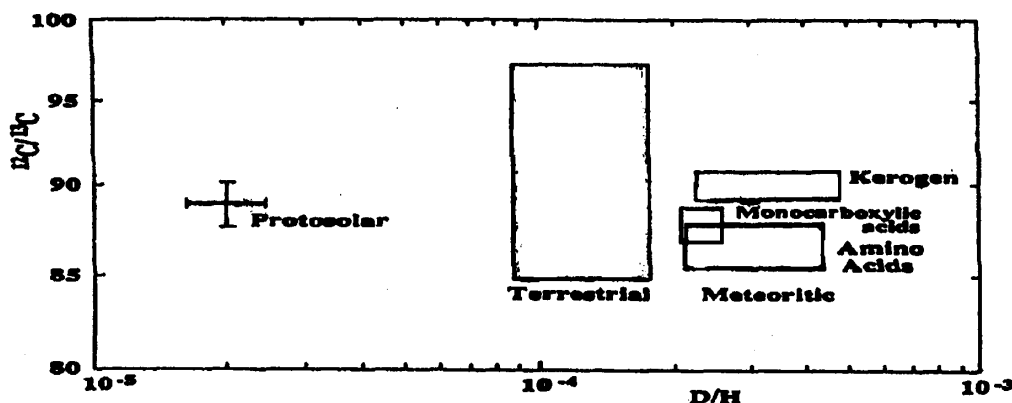


図5. Kerridgeによる隕石有機物と原始太陽系と地球上の有機物の同位体組成の比較の図 [Proc. NIPR symp. Antarct. Meteorites, 6, 293(1993)] に筆者が一部変更を加えたもの。

接に関係があると考えられる多環芳香族炭化水素 (PAH: Poly Aromatic Hydrocarbon) に関しては、星間空間や星の周囲における存在が様々に議論されている。だが、遠隔観測で惑星や衛星や小惑星に PAH が存在することを確認した報告は無い。

しかし、炭素質コンドライトの母天体と目される小惑星や Iapetus や Uraniun といった衛星の表面には PAH またはそれが高度に重合した有機分子が存在すると、Sagan ら[7] は推定している。また、彼らは、Jupiter と Titan が着色している原因としてポリエン (多数の炭素-炭素二重結合を含んだ有機化合物で PAH も含まれる) の存在を考え、それぞれの天体に想定される大気成分について放電実験を行い、その結果得られる有機化合物について検討を加えている。彼らは、放電実験の結果得られる茶色の複雑な固体有機物を tholin と称し、Jupitor tholin と Titan tholin (大気を想定した天体に基づく命名) について種々の方法で分析を行っているが、熱分解 GC-MS で得られた結果は、我々が炭素質コンドライトの有機高分子化合物を熱分解して得た結果とよく類似しており、興味深い。

我々は、地球上のケロジェンのある種のものと同様炭素質コンドライト中のケロジェン様化合物 (高分子有機化合物) が類似した化学構造を持っていることを赤外吸収スペクトルで示したが、同様なことは、惑星についても推論されている。すなわち、Gradie と Veverka は、非常に赤黒いある種の小惑星の表面物質の成分としてケロジェン様固体を推定し、Cruikshank らは Iapetus の黒色物質とある種の炭素質有機残渣がスペクトル的に類似していることを指摘している。これらのことを念頭において、Sagan ら[8] は Murchison 隕石から得られる“高分子”有機化合物と地球上のタイプ II のケロジェンをそれぞれ高真空中で熱分解し、生成

物を  $\text{CaF}_2$  および  $\text{CsI}$  の板上に薄膜状に集めその透過赤外吸収スペクトルを比較検討し、双方が類似しているが、隕石から得られたものには脂肪族系の構造に由来する吸収が欠けていることを指摘した。この結果は我々が、顕微鏡 FT-IR を用いて隕石中のケロジェン様化合物を直接測定した結果とも共通するものがある。これらの結果は、惑星上の芳香族分子を同定する際に役立つものと考えられる。

## 6. 地球外有機高分子化合物の形成機構

高分子有機化合物は低分子有機化合物が重合することによって形成される。もともなった低分子化合物の種類と重合の形式によって、例えば、アミノ酸の脱水重合で蛋白質が形成され、スチレンのラジカル重合でポリスチレンが形成されるように、様々な化合物が形成される。通常、重合前の低分子有機化合物が重合後の高分子の構造の中に構成単位として見られる。しかし、ケロジェンは有機高分子ではあるが構成単位となる低分子有機化合物を特定することが困難で、このことがケロジェンの化学的議論を不明確なものにしている最大の理由と考えられる。グラファイトやダイヤモンドは、それぞれベンゼン環やシクロヘキサンの炭素骨格の繰り返し構造によって組み立てられていると考えることも可能だが、別の見方をするとグラファイトは  $\text{SP}_2$  炭素どうしが“無数”に結合した物質であり、ダイヤモンドは  $\text{SP}_3$  炭素どうしが“無数”に結合した物質と考えられ、この点が通常の高分子有機化合物と異なった性質を示す原因となる。

高分子有機化合物の形成機構には様々なものが存在するが、隕石中の高分子有機化合物の形成機構に関しては、(1)この高分子化合物が小さな芳香

族分子がアルキル側鎖で結ばれた構造を持つものと考えて、太陽系星雲内で“FTT”合成によって作られた飽和炭化水素を主体とした有機化合物が、隕石の母天体で芳香族化し、それがさらに重合した、ただし、芳香族化と重合の反応はどのようなものか不明、とする説、(2)この高分子化合物が中心に大きな多環縮合芳香族構造を持ち、その周辺に置換基を持った構造を持つものと考えて、太陽系星雲形成前に、炭素が高濃度に存在する炭素星周辺などで既に高分子多環芳香族分子が形成されていて、分子の周辺部分の置換基は、それ以後その分子が隕石母天体に取り込まれ、母天体が隕石を形成し、その隕石が地球に到達するまでの過程で様々に変化した、とする説、(3)赤色巨星の周辺で、まずシリコンカーバイド (SiC) が形成され、それを核にアモルファス炭素が集積し、その上層部に低分子芳香族分子が集積し、最終的にはグラファイト形成に至る、とする説などがあるが、いずれの説にも決定的な証拠は無い。

我々は、上記の(2)の説を唱えているが、グラファイトに衝撃圧を加えた時に、隕石中の高分子有機化合物と類似の赤外吸収スペクトルを与える化合物が得られることを見出し、炭素質コンドライト中でケロジェン様化合物に比べてグラファイトが非常に少ないのは、母天体の集積時あるいは隕石の形成時に、存在していたグラファイト様化合物が衝撃圧でケロジェン様化合物に変換された可能性もあることを指摘した[9]。

## 7. おわりに

有機化合物は生命現象と密着した物質であり、地球上の有機化合物の殆ど全てが生命活動が関与したものであるため、生命が誕生する以前の有機化合物に関する情報を地球上で直接得ようとすることは非常に困難である。このことは、生命の誕

生について議論する場合には、大きな情報の欠落となる。地球外有機化合物の研究は、この分野の研究に有益な情報を提供するであろう。また、有機化合物は千変万化の分子構造を持ち得るが、その構造は生命現象が関与しない場合でも、たゞみやみやたらに無秩序に出来上がるものではなく、ある一定の法則に従って出来上がり、その分子の置かれた環境が変化すると一旦出来上がった分子の構造も一定の規則に従って変化する。この分子構造の変化がもたらす環境の変化に関する情報は、他の方法で得られるものとは質的に異なったものがある。我が国でも、隕石を収集する以外に、探査機によって地球外に分析機器を送ったり、地球外試料を回収したりすることが現実の課題となりつつある。その際に地球外有機化合物の研究が果たす役割には非常に大きなものがあると考えられる。

## 参考文献

- [1] Ming, T., Aanders, E., Hoppe, P. and Zinner, E. 1989: Meteoritic silicon carbide and its stellar sources; implication for galactic chemical evolution. *Nature* 339, 351-354.
- [2] 村江達士, 1985: 隕石中の炭素質物質. *月刊地球* 7, 513-519.
- [3] Smith, P.P.K. and Buseck, P.R. 1981: Graphitic carbon in the Allende meteorite: A microstructural study. *Science* 212, 322-324.
- [4] 早津了一, 1984: 宇宙の有機物. *化学教育* 32, 48385.
- [5] Murae, T., Masuda, A. and Takahashi, T. 1987: Pyrolytic studies of carbonaceous matter in Antarctic carbonaceous chondrites. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, 46, 196-204.
- [6] Kerridge, J. F. 1993: Origin of organic matter



- in meteorites. Proc. NIPR Symp. Antarct. *Meteorites*, 6, 293-303.
- [7] Sagan, C. よりの私信.
- [8] Khare, B.N., Thompson, W.R., Sagan, C., Arakawa, E.T., Meisse, C. and Gilmour, I. 1989: Optical constants of kerogen from 0.15 to 40  $\mu$  m: Comparison with meteoritic organics. *NASA Conference Publication 3077, Proceedings of the First International Conference on Laboratory Research for Planetary Atmospheres*, 340-356.
- [9] Murae, T. 1993: Shock formation of kerogen-like organic matter in carbonaceous chondrites from graphite. Abst. 18th Symp. Antarct. *Meteorites*, 54-56.