

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	犀川 陽子
主 論 文 題 目 :				
生物由来の色素および毒の化学的研究				
(内容の要旨)				
<p>自然界にはさまざまな有機化合物が存在しているが、実際その分子構造および生態系における機能が明らかになっているものはほんの一部に過ぎない。この中でもヒトに対して深刻な被害をもたらす毒と、その鮮やかな色で注目を集める色素に着目して研究を行った。筆者は、(1)カエントケの毒成分の探索、(2) ロクショウグサレキン属の色素 xylindein の構造と化学的性質、(3) カバの汗(分泌物)に含まれる色素の化学的研究、の研究を通じて、新規有機化合物の構造解析およびその化学的性質を明らかにした。</p>				
(1) カエントケの毒成分の探索				
<p>カエントケ(<i>Podostroma cornu-damae</i>)は炎のような色形をした毒キノコであり、日本とジャワに生息する希少種である。近年中毒死亡事故が相次ぎ、その症状は特異なものであった。そこで、カエントケを入手し、その培養液を抽出、分離し、カビ毒として有名なマクロサイクリックトリコテセン類に属する roridin E (1)、verrucarin J (2)、satratoxin H (3)を単離、構造決定した。さらに、子実体からは3の他に、天然物としては新規化合物である satratoxin H 12', 13'-diacetate (4)、satratoxin H 12'-acetate (5)、satratoxin H 13'-acetate (6)を単離、構造決定した。これらのマクロサイクリックトリコテセン類はそれぞれマウス 1 匹当たり 0.5 mg で致死活性を示した。</p>				
(2) ロクショウグサレキン属の色素 xylindein 類の構造と化学的性質				
<p>緑青色キノコであるロクショウグサレキン属(<i>Chlorociboria</i> sp.)の色素主成分は xylindein (7)である。まず、7 を化学誘導して得られる化合物の X 線結晶構造解析により、7 が持つ 2 つの不斉炭素の絶対立体配置を (S,S) と決定した。さらに、粗抽出物をジアゾメタン処理後分離し、7 のベンジル位に水酸基が導入された xylindein 類縁体を単離、構造決定した。さらに、xylindein 類の化学的性質として dimethylxylindein (8)が不均化反応を経てヒドロキノンである dihydrodimethylxylindein (9)と二量体である dimethylxylindein dimmer (10)を生成することを見出した。</p>				
(3) カバの汗(分泌物)に含まれる色素の化学的研究				
<p>カバ(<i>Hippopotamus amphibius</i>)の汗は、分泌された直後は無色だが、すぐに赤色に変わり、その後褐色となる。この色の変化に対応する不安定な赤色色素 11 および橙色色素 12 をゲルろ過およびイオン交換クロマトグラフィーを経て溶液として単離した。11 を化学誘導して得られる化合物の X 線結晶構造解析により、11 がフルオレン骨格を持つ新規キノン類であることを明らかにした。さらに、合成化学的手法、¹H NMR スペクトル、UV スペクトルの詳細な解析を経て、互変異性構造を含めた 11 および 12 の構造を決定し、11 を hipposudoric acid、12 を norhipposudoric acid と名付けた。また、これらの色素は汗の中では電荷の非局在化したアニオンとして存在することを明らかにした。11 および 12 は紫外線からカバの皮膚を保護するはたらきがあると考えられる他、数種のグラム陰性菌に抗菌活性を示したことから、皮膚を細菌から保護している可能性も示唆された。</p>				