



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

ラックカイガラ虫産生天然物の生物有機化学的研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-02-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 胡, 定宇 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/2442">http://hdl.handle.net/20.500.12099/2442</a>

氏名（国籍）	胡定宇（中華人民共和国）
学位の種類	博士（農学）
学位記番号	農博甲第101号
学位授与年月日	平成9年3月14日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科及び専攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	岐阜大学
学位論文題目	ラックカイガラ虫産生天然物の生物有機化学的研究
審査委員	主査 岐阜大学教授 篠田善彦 副査 岐阜大学助教授 中塚進一 副査 信州大学教授 茅原紘 副査 静岡大学教授 衛藤英男

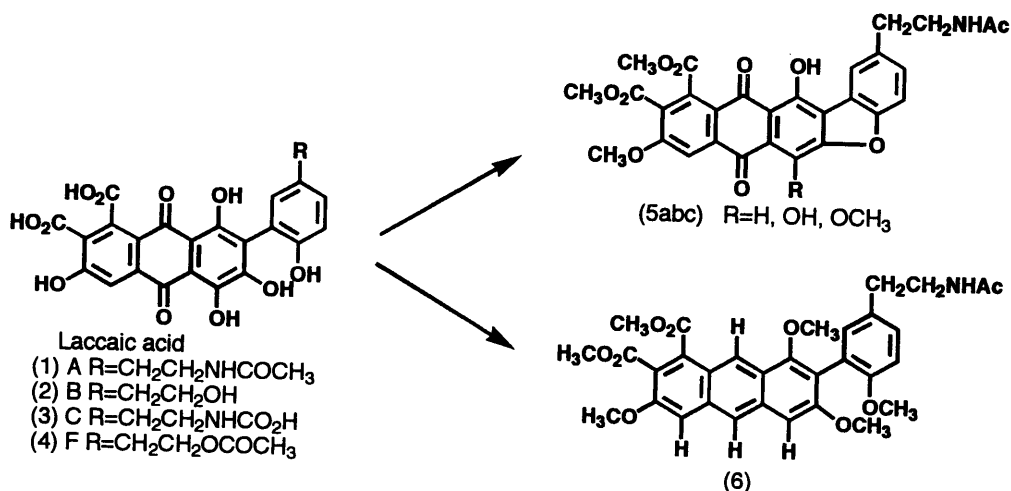
### 論文の内容の要旨

古くから、薬品、染料、食用色素等として珍重されているラッカイン酸は、主にインド、東南アジアに生息するラックカイガラ虫(*Laccifer lacca*)の産生色素で、多成分の混合物として存在している。これらは、多くの極性官能基を持つアントラキノンを基本骨格としている。このためラッカイン酸は非常に極性の高い化合物であり、そのうえ溶解度が悪いために分離が困難であった。本研究では、ラッカイン酸の各種成分を単離精製し、微量成分の新規化合物を単離構造決定すると共に、主成分であるラッカイン酸A(1)、B(2)、C(3)などの提出されている構造の再確認と反応性を理解することを目的とした。

各種の分離法を詳細に検討した結果、市販ラッカイン酸から大量に主成分であるラッカイン酸A、B、Cを単離することに成功した。さらに、微量成分である新規赤色色素を単離してラッカイン酸Fと命名し、誘導反応によりその構造を(4)と決定した。

分離したラッカイン酸類を用いて各種の反応条件下でメチル化反応を行ったところ、13種のラッカイン酸Aのメチル化誘導体を得た。これらの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C及び2次元NMRなどによりその構造をそれぞれ決定した。その結果、メチル化反応の反応性の順番を決定でき、その構造を確実にした後、ラッカイン酸誘導体の構造とその色調との関係を検討した。ラッカイン酸をアルカリ性下でメチル化するとアントラ[2,3-b]ベンゾフラン誘導体が生成することが知られていたが、ラッカイン酸誘導体の閉環

反応条件を検討することによりラッカイン酸がアントラ[2,3-*b*]ベンゾフラン体(5abc)になる反応機構を詳細に検討して、これまでに提出されていた機構ではないことを証明し、新規な反応機構を提出した。また、ラッカイン酸A(1)を出発原料として、わずか2段階でアントラセン類縁体(6)などを合成することに成功し、これらのNOE差スペクトルやCOLOCスペクトルの測定によってラッカイン酸のアントラキノン環上の複雑な置換様式を直接的に証明することに成功した。

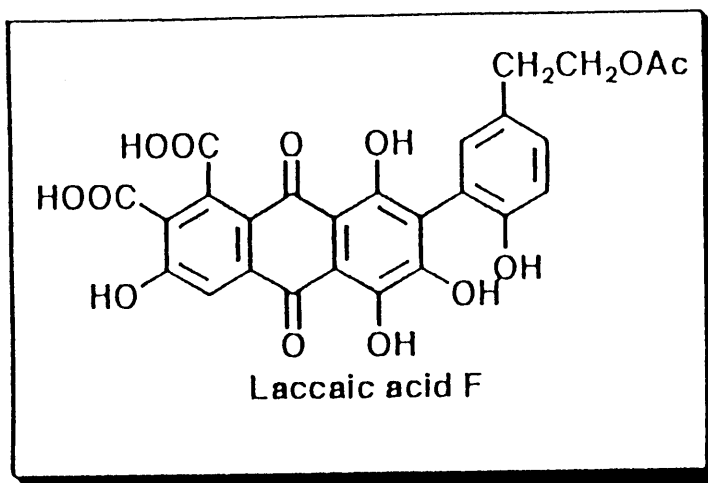


### 審 査 結 果 の 要 旨

胡 定宇君の学位論文は、市販のラッカイン酸混合物から各種成分を大量に分離・精製する方法を確立すると共に、未知微量成分を単離し、構造決定をし、さらにラッカイン酸の活性発現機構を解明するために、詳細に化学的な諸性質を明らかにしたものである。ラッカイン酸は、主にインドや東南アジアに生息するラックカイガラ虫の産生色素で、古くから薬品、染料、食用色素等として珍重されている。赤色ラッカイン酸にはかなり強い血圧降下作用があり、黄色色素には抗MRSA作用があることが見いだされており、ラッカイン酸類は医薬品としての発展性が期待されている。本論文は3章から構成されており、その内容は以下のように要約できる。

第1章はラッカイン酸の大量分取方法を確立して、新規赤色色素のラッカイン酸Fを単離し、その構造を決定した。ラッカイン酸Fは不安定であり、その存在は微量ではあるが、ラックカイガラ虫の体内で重要な役割を果たしている可能性もあり、注目されている。この研究成果はHeterocyclic Communications誌に掲載が決定している。

第2章はラッカイン酸類縁体の合成法とメチル化反応を検討した。そして、合成法を確立し、ラッカイン酸官能基の反応性を明らかにした。ラッカイン酸の誘導体の合成法を確立したことは、ラッカイン酸の血圧降下作用の解明に期待できる。この研究成果は日本農芸化学会大会(1996)で口頭発表した。



第3章はラッカイン酸のメチル化反応で得られるアントラ〔2,3-b〕ベンゾフラン類縁体の生成機構を解明した。さらに、ラッカイン酸における側鎖置換基の配置を証明した。この研究成果はHeterocyclic Communications誌に掲載が決定している。

本論文で明らかにされた結果から、今後ラッカイン酸類の血圧降下作用やラックカイガラ虫の体内で果たしている生物学的な意義の解明、及びアントラキノ系天然物の活性発現機構の研究や医薬品としての分子設計に貢献するものと期待できる。

胡定宇君は中国からの留学生で、修士課程から5年間熱心に研究に取り組んでいたが、論文を纏める段階で、主指導教官の長谷川明教授が急に他界され、一時は大変不幸な境遇であった。しかし、立派に研究を遂行したことは高く評価したい。

以上について、平成9年1月27日に学位論文審査委員会を行い、審査委員全員一致で本論文が岐阜大学大学院連合農学研究科の学位論文として十分価値あるものと認めた。