

放射線科学

ユズリハに含まれる新アルカロイドの分子構造

佐々木 教祐

今回はユズリハという木に含まれている新物質の話をしたい。日本名「譲葉（ユズリハ）」はその若葉がのびてから古い葉が落ちるので、親が成長した子に後を譲るのに例えてその名が付いたと言われ、本州中南部、四国、九州の山地の林の中に自生、あるいは庭木として植えられている常緑の高木である。葉は枝先に輪生状に集まって互生し、葉柄は紅色を帯びることが多いので道を歩いても容易に見つけることができる。

この木はトウダイグサ科といって枝や葉を傷つけると乳液を出す種類の植物の仲間に分類されているが、ユズリハ科として独立させる場合もある。化学成分から考えるとトウダイグサ科に入れない方がよいと思われる。

ユズリハは古くからめでたい木として、正月の飾りに使われてきた。日本には、ユズリハ、ヒメユズリハ、エゾユズリハの3種類のユズリハがあり、エゾユズリハは寒冷地に、他は比較的温暖な土地に生育しており、葉の形や大きさなどに特長を持っている。

ユズリハは古くから生薬（漢方薬）として用いられ、主に樹皮または葉の煎汁を内服して駆虫剤として使ってきた。またユズリハは有毒成分を含んでいることも古くから分かっていた。

私が大学院生、助手として在籍した名古屋大学理学部化学教室の平田義正先生の研究室でユズリハに含まれている新しい分子構造を持つアルカロイド成分の研究が行われた。その結果、30種類以上の新しい構造を持つ化合物が発見された。

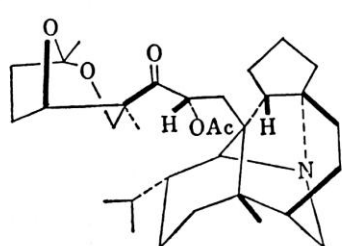
さてアルカロイドという物質は、アミノ酸を除いた一群の窒素原子を含む動植物が作る有機化合物の総称で、窒素原子は環状構造の中に組み込まれていることが多い。またモルヒネに代表されるように顕著な薬理作用を示し、医薬品や毒薬として紀元前から知られている。アイヌの人々が狩りのとき使ったトリカブトの毒もアルカロイドである。

ユズリハに含まれている30種類以上のアルカロイドの含有量の割合は、種類、部分（葉、樹皮、実）、採集時期によって異なっている。これらのアルカロ

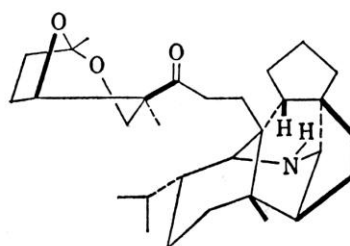
イドの植物中での役割が明らかになれば、成長との関連からさらに興味あることが見つかると思われるが、残念ながら全く不明である。



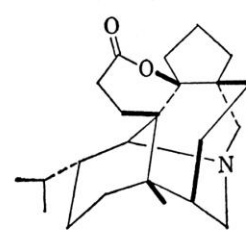
実をつけたユズリハ(9月名古屋東山公園で撮影)



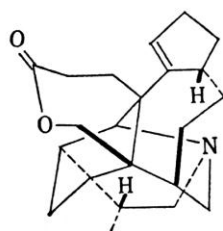
ダフニフィリン



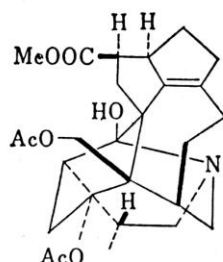
セコダフニフィリン



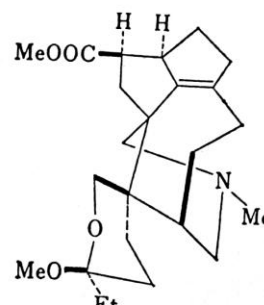
ダフニラクトンA



ダフニラクトンB



ユズリミン



ユズリン

新しく発見された30を超える新分子構造を持つ化合物を炭素-炭素骨格を基に分類すると(1)ダフニフィリン型(2)セコダフニフィリン型(3)ダフニラクトンA(4)ダフニラクトンB(5)ユズリミン型(6)ユズリン型の6種類になる。これら6種類の化合物群の中で構造の中心となるキー化合物の分子構造をX線結晶解析法で明らかにした。このうち(1)、(2)、(5)の化合物に臭素原子を導入し、従来から使われてきた重原子法と呼ばれるX線結晶解析法で構造を決定することができた。

この頃、直接法と呼ばれる臭素原子などの原子量の大きい原子に頼らなくても分子構造を決めることができる理論が発表された。早速、私はこれをコンピュータ用にプログラム化し、(3)、(4)、(6)のアルカロイドの分子構造をこの直接法を応用したコンピュータ・プログラムを使って解析することに成功した。これ以降は、臭素などの重原子を導入するという化学反応を行わず、微量の天然物を結晶化するだけでそれらの構造を解明できるようになった。

動物や植物が作る物質には非常に微量しか含まれないものが多く、例えば③ダフニラクトンAの含有率は、0.00001%である。このように微量しか集めることができない物質の分子構造を決定するには、X線結晶解析法は大変有利な方法である。結晶が1個あれば、この結晶にX線を照射、反射データの強さを測定し、後はコンピュータの計算によって分子の構造が分かってしまうことになる。

化合物の分子構造が分かれば、今まで蓄積されたデータからその物質の化学的性質、化学反応などが予測できる。またホルモンのように多量に集めることができないものは、分子構造を決定した後化学合成によってその物質を作り、その化学的性質を検討する。

このように物質の分子構造を決めるには、X線を使う方法が最も有効であり、特に分子量が2万を超えるようなタンパク質の分子構造の決定ではX線結晶構造解析の独壇場になっている。X線もシンクロトロンを使うことにより非常に強いX線を得ることができるようになり、さらに富士写真フィルムが開発したイメージングプレートにより非常に感度のいい2次元検出器を手に入れることができた。現在、これらの技術を使ってX線結晶構造解析法はさらに応用範囲を広げつつある。

(名古屋大学医療技術短期大学部教授)