

1. ササラダニ類が生産するイリドジアールの合成と絶対立体配置

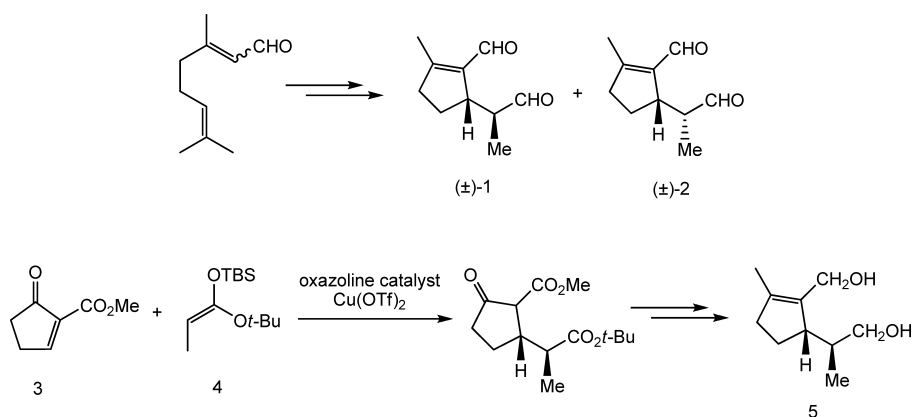
矢毒蛙として知られる中米産イチゴヤドクガエル *Dendrobates pumilio* からは多数のアルカロイドが同定されているが、その一種プミリオトキシン 237A が日本産ササラダニ（オトヒメダニ属未同定種）の分泌化合物として 2005 年に同定された¹⁾。詳細な GC/MS 分析により、さらに数種の分子骨格が異なる矢毒蛙アルカロイドの存在が明らかとなった。若虫にはそれら成分が検出されないことから、オトヒメダニ属ササラダニ成虫はアルカロイドを生合成し、アリやムカデ、甲虫など捕食者に対する防御物質として利用していると考えられる。蛙毒を長年研究している NIH の John W. Daly 博士らは、矢毒蛙とその生息地のササラダニ類から多数のアルカロイドを検出した²⁾。これらの事実から、ササラダニ類が矢毒蛙アルカロイドの起源であることが強く疑われる。

当研究室ではさらに詳細に矢毒蛙アルカロイド類の起源生物を追求する中で、タテイレコダニ科ササラダニから、ハムシなど昆虫の防御物質として知られるイリドジアールを新たに検出した。イリドジアール類縁体は防御物質としてだけではなく、カゲロウの雄誘引、アルゼンチンアリのバイタルサイン、ソラマメヒゲナガアブラムシの性フェロモンなどの生物活性が確認されている。そこで本研究では、タテイレコダニ科ダニ由来イリドジアールの生物機能を解明するため、まず絶対立体配置を決定することを目的として不斉合成を行った。シトラールを出発原料として数

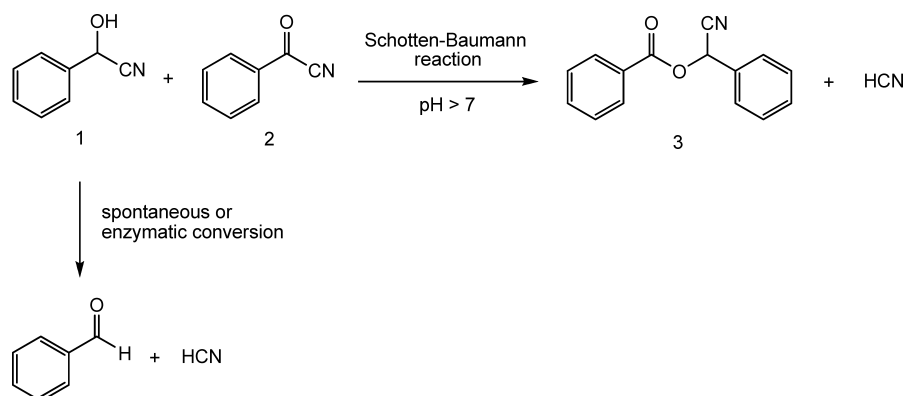
段階でイリドジアールの立体異性体混合物を合成し、天然物と GC 保持時間、マススペクトルの比較を行い、相対立体配置を (±)-1 と決定した (Scheme 1)³⁾。次にシクロペンテノン 3 とシリルケテンアセタール 4 との向山—Michael 反応で、エナンチオ選択的にアルキルエステル側鎖を導入し⁴⁾、エノールエステルを経て数段階でイリドジオール 5 へ誘導した (Scheme 1)。別途調製したジオール 5 のラセミ体は GC キラルカラムで分離可能であったため、天然物を還元してジオール体に誘導し、絶対立体配置を決定しようと考えている。今後、タテイレコダニ科ササラダニから同定したイリドジアールを用いて、アリやムカデなど捕食者に対する忌避効果、および他の生物機能を探索する予定である。

2. オビヤスデ目ヤスデ類における青酸産生機構

オビヤスデ目ヤスデは青酸（シアン化水素）、マンデロニトリル **1**、フェノール類などを利用して化学防御していると考えられている。これまで分析を行ったオビヤスデ目ヤスデについて、分泌腺化合物のデータを解析したところ、**1** とベンゾイルシアニド **2** を主成分とするヤスデ群と、**2** をほとんど含まず **1** と他のフェノール類の混合物が防御分泌物であるヤスデ群に大別できることが判明した。前者のヤスデを小容器に入れ強く振ると、体液（弱アルカリ性）の触媒作用で分泌物 **1** と **2** が Schotten-Baumann 反応を起こし、マンデロニトリルベンゾエート **3** と青酸を生成することを新たに発見した (Scheme 2)⁵⁾。予め **2** を入れたサンプル管に、**1** を分泌物とする後者のヤスデを入れて実験を行ったところ、同様の結果となった。試しに **1** と **2** の標品の当量混合物にヤスデの体液に近い水素イオン指数の Tris-HCl バッファー (pH 8.0) を 1 滴加えると、一挙に白濁し、**3** が定量的に生成した。青酸はこの時、緩衝液中にシアン化塩として溶解しているはずであり、青酸をガスと



Scheme 1



Scheme 2

して揮散させることなく、攻撃を受けた捕食者に対して効率的に取り込ませる機構を有すると推察した。この結果から、オビヤステ目ヤステはこれまで、**1**のみから防御物質である青酸を酵素的あるいは自然分解的に生成していると考えられていたが、**1**と**2**を含むヤステ群はSchotten-Baumann 反応を経て、より効率的に青酸を発生させる新たな防御機構をもつと結論した。しかし、**2**を分泌するグループと分泌しないグループでは化学防御機構のほか、生態学および系統学的にどのような違いがあるかは大きな検討課題である。またヤステ類において、**1**は植物と同じくフェニルアラニンから誘導されると推測されているが、**2**については生合成過程のどこに位置するか全く不明である。今後、同位体標識前駆体の取り込み実験などを実施して、**1**と**2**の生合成的関係を解明したいと考えている。

最後に、本研究に対して御援助を頂きました(財)農芸化学研究奨励会に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) W. Takada, T. Sakata, S. Shimano, Y. Enami, N. Mori, R. Nishida, Y. Kuwahara, *J. Chem. Ecol.*, **31**, 2403–2415 (2005).
- 2) R. A. Saporito, M. A. Donnelly, R. A. Norton, H. M. Garraffo, T. F. Spande, J. W. Daly, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **104**, 8885–8890 (2007).
- 3) 清水伸泰, 桑原保正, 日本農芸化学会 2009 年度大会 (福岡).
- 4) A. Bernardi, G. Colombo and C. Scolastico, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 8921–8924 (1996).
- 5) 桑原保正, 清水伸泰, 田辺 力, 第 20 回環境動物昆虫学会年次大会 (京都).

植物における構造異性体テトラアミンの特異的認識機構と生理的役割の解明

東北大学大学院生命科学研究科 高橋芳弘

【目的】

ポリアミンは、第 1 級アミノ基を 2 つ以上もつ脂肪族炭化水素の総称であり、代表的なポリアミンとして、ジアミンのプトレシン、トリアミンのスペルミジン、テトラアミンのスペルミンが挙げられる。これらのポリアミンは、植物の胚発生、細胞分裂、形態形成、花器官の発育促進などの生育過程に関与しているばかりでなく、様々な環境ストレス (病気の感染、塩、乾燥など) 耐性にも重要な機能分子であることが示唆されている¹⁾。近年まで、植物体内のテトラアミンはスペルミンのみが知られていた。しかしシロイヌナズナ植物体内には、スペルミンの構造異性体であるサーモスペルミンが存在することが明らかとなり (図 1

A, B), サーモスペルミン合成酵素欠損変異体では、茎の伸長が著しく阻害されることが示唆された²⁾。しかし現状では、植物のスペルミンとサーモスペルミンを分離・定量する技術は確立されておらず、植物体内でこれら二つのテトラアミンの存在量、動態、そして生理機能に関しては不明な点が多い。そこで、スペルミン、サーモスペルミン個別の役割解明を目指し、生体内テトラアミンの分離定量法の確立と生体内存在量、そして、環境ストレスに曝された際の変動から、テトラアミンの生理的役割を探ることを本研究の目的とした。

【結果と考察】

植物体内ポリアミン量の定量には、多くの場合高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いる。そこで、HPLC を用いて標品テトラアミンの分離条件を検討し、既知条件を変更することで、二つのテトラアミンを完全に分離する測定条件を確立した。シロイヌナズナ植物体から抽出したポ