

# 博士論文要約 (Summary)

平成 27 年 4 月入学  
連合農学研究科 生物資源科学 専攻  
氏 名 向井 堯徳

タイトル	樹木含有セスキテルペンの自動酸化とその生成物の生物活性 Autoxidation of sesquiterpene in tree and bioactivities of the products
<p>近年，日本では戦後や高度経済成長期に植栽された人工林資源の効果的利用が強く求められている。樹木の樹種や生育環境によって違いのある抽出成分は，多様で付加価値の高い利用が期待できるため樹木資源の効果的な利用方法として期待されている。しかし，実際に利用されている成分は一部の化合物に限られている。特にセスキテルペン炭化水素である，マツ類心材成分の longifolene やヒノキアスナロ心材成分の thujopsene は多量に含有される成分であるが，化学特性や生物活性について未知な点が多く，他の成分が利用されているのに比べて効果的に利用されていない現状がある。さらに樹木がこれらの生物活性の低い成分をなぜ大量に合成するかといった化学生態学的見地からの役割解明の研究も進んでいない。一方，歪みの大きな構造を有するセスキテルペン類は酸素に曝されると特異な自動酸化挙動を示すことが知られており，longifolene や thujopsene も容易に自動酸化を受けることが知られている。しかしながらこれらの反応機構の詳細や生成物の生物活性の詳細は未知であった。そこで，本研究では，longifolene と thujopsene の自動酸化反応について検討するとともに，その自動酸化生成物の樹木害虫/害菌に対する活性（抗蟻活性，抗菌活性）を明らかにすることを目的とした。</p> <p>第 2 章では，longifolene と thujopsene の熱処理による自動酸化の有効性と</p>	

反応機構を明らかにすることを目的とし、Longifolene と thujopsene の室温および加熱処理による自動酸化をおこなった。Longifolene の室温による自動酸化では、longicamphenylone が主要生成物として検出され、この他にも norlongilactone, longicamphenylol, longifolic acid, isolongifolic acid が生成した。加熱処理による自動酸化では主要生成物は longicamphenylone であり、この他にも norlongilactone, longifolic acid, isolongifolic acid, longifolene-hydroxy ketone の生成を確認した。室温と熱処理による自動酸化を比較すると室温では longicamphenylol が、熱処理では longifolene-hydroxy ketone の生成量が異なることが明らかになった。なお、熱処理では生成物は反応時間が長くなるにつれて収率が増加したことから、今回用いた温度範囲では加熱によって自動酸化が促進されたと考えられる。Thujopsene の室温による自動酸化では、mayurone が主要生成物として検出され、他に thujopsadiene, thujopsanone, epoxy thujopsanol の生成が確認された。加熱処理による自動酸化では主要生成物は mayurone であり、他に thujopsadiene, thujopsanone, epoxy thujopsanol の生成を確認した。このように室温と熱処理による自動酸化による生成物の相違は見られなかったことが確認された。なお熱処理ではそれぞれの生成物は反応時間が長くなるにつれて収率が増加したことから、今回用いた温度範囲では加熱によって自動酸化が促進されたと考えられる。室温と熱処理による自動酸化では両成分ともに生成物の構成に大きな違いはみられず、酸化による成分構成の多様化が進行する。両成分の自動酸化の主要生成物である longicamphenylone や mayurone を環境に配慮し、安価で短時間で得るには熱処理による自動酸化が有効的であると考えられる。

第3章では、longifolene と thujopsene の自動酸化生成物のヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*) に対する抗蟻活性および木材腐朽菌に対する抗菌活性を検討した。自動酸化の原料である longifolene は殺蟻活性・摂食阻害活性は示さなかったが、忌避活性を示し、抗菌活性はほとんど示さなかった。Longifolene の自動酸化の主要生成物である longicamphenylone は、中程度の殺蟻活性を示し、摂食阻害・摂食忌避活性を示し、抗菌活性はほとんど示さなかった。Norlongilactone は強い殺蟻活性および摂食阻害活性、摂食忌避活性を示し、木材腐朽菌に対して弱い抗菌活性、*R. oryzae* には若干強い抗菌活性を示した。Longicamphenylol は強い殺蟻活性、摂食阻害活性、摂食忌避活性を示し、菌に対して中程度の抗菌活性を示した。Longifolic acid は中程度の殺蟻活性、摂食阻害活性、摂食忌避活性を示し、longifolene 自動酸化生成物の中で最も強い抗菌活性を示した。Isolongifolic acid は中程度の殺蟻活性、摂食阻害活性、摂食忌避活性を示し、longifolic acid の次に強い抗菌活性を示した。Longifolene oxide は中程度の殺蟻活性、摂食阻害活性、摂食忌避活性を示し、*T. versicolor*, *G. trabeum* を除く菌に対して中程度の抗菌活性を示した。Longifolene-hydroxy ketone は longifolene 自動酸化生成物の中で最も強い殺蟻活性を示し、すべての菌に対して中程度の抗菌活性を示した。ヤマトシロアリと菌類に対して強い活性のある成分が異なっていたことから、自動酸化によって多種多様な生物活性を示す成分が生成されることが明らかになった。Longifolene が抗蟻および抗菌活性をほとんど示さないのに対して、そのすべての自動酸化生成物は抗蟻および抗菌活性の両方、あるいはどちらかの活性を示し、自動酸化によって生物活性は増加することが明らかになった。

特に hydroxyl group を有する構造は強い抗蟻活性に関与していると推定した。また, carboxyl group が強い抗菌活性に寄与していると考えられる。Thujopsene 自動酸化生成物の活性試験では, 原料である thujopsene は, longifolene と同様に, 殺蟻活性・摂食阻害活性を示さなかったが, 摂食忌避活性を示し, 抗菌活性はほとんど示さなかった。Thujopsene の自動酸化の主要生成物である mayurone は, 最も強い殺蟻活性を示し, 抗菌活性については *T. versicolor* に対して中程度の抗菌活性を示し, *L.betulinus* および *T. virens* に対しては弱い活性を示した。bis( $\Delta^9$ -thujopsen-8-yl) peroxide は弱い殺蟻活性および摂食阻害活性と摂食忌避活性を示し, 抗菌活性は *G. trabeum* に対して弱い活性を示したが, 顕著な活性は示さなかった。Epoxy thujopsanol は強い殺蟻活性および摂食阻害活性, 摂食忌避活性を示し, 抗菌活性はすべての菌類に弱い活性を示した。Thujopsanone は強い殺蟻活性および摂食阻害活性, 摂食忌避活性を示し, 抗菌活性は *G. trabeum* と *Trichoderma virens* に対しては弱い活性を示した。Longifolene と比較して thujopsene の自動酸化生成物は顕著な抗菌活性を示すものが少なかったが, thujopsene においても自動酸化生成物の活性が原料よりも高く, 自動酸化反応を経ることで樹木害虫や害菌に対する活性成分へ変化することが示された。

以上の研究結果から, longifolene や thujopsene は容易に自動酸化され, 加熱処理によって自動酸化が促進されることが明らかになった。自動酸化によって得られた生成物は新たに抗蟻活性や抗菌活性を示し, 極めて強い活性を表す成分も確認された。本研究によって, 未利用セスキテルペン成分は自動酸化法を用いることによって有害な生物に対する防除剤に利用できる可能性が示さ

れた。また、樹木害虫や害菌に対する自動酸化生成物の活性評価の結果から、森林生態系の中における樹木の防御機構に成分の自動酸化反応が関与していることも示唆された。

※注1 博士論文要約はインターネットの利用により公表されるので、記載内容については十分注意してください。

※注2 公表できない「やむを得ない事由」(特許、知的財産等に係る部分)は記載しないでください。

※注3 全体で4頁～5頁程度を目処にしてください。