

氏 名	中 鉢 光 雄 ちゅう ばち みつ お
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	論 農 博 第 668 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ロテノイドの光酸素化反応

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 島 稔 教 授 井 上 雄 三 教 授 深 海 浩

論 文 内 容 の 要 旨

ロテノンは人畜には低毒性で、昆虫や魚に対して強い毒性を示し、昆虫が容易に抵抗性を獲得できないという点で勝れた殺虫剤であるが、その反面ロテノンは光や酸素の作用をうけて速やかに変化し、その効力を減ずることが欠点であった。このような変質についてはこれまで主として実用面から研究されてきたが、基礎的なロテノンの光化学反応については殆んど研究されていない。

著者はロテノイドの光酸素化反応は、生体内での酸化とも関連して重要であるばかりでなく、ロテノイドの複雑な化学構造のために有機化学的にも大変興味ある反応である点に着目して、ロテノンおよびデヒドロロテノンの光酸素化反応における反応性、とくに生理活性に関係するB、C環の酸化について詳細な研究を行った。

(1) ロテノンの光酸素化反応

ロテノンをピリジンに溶解し、酸素を通じながら400Wの高圧水銀灯で数時間照射した。その結果、中性成分から未反応のロテノン以外に酸化生成物としてシス-およびトランス-ロテノロン、デヒドロロテノンおよびロテノンを確認した。ロテノロンには4立体異性体が存在するが、ガスクロマトグラフィ質量分析計(GC-MS)で分析すると、シス-ロテノロンの二つの異性体を分離同定できることが判った。そしてこの分析法により反応生成物のロテノロンの立体構造は、 $6\alpha\beta$, $12\alpha\beta$ と $6\alpha\beta$, $12\alpha\alpha$ であることを証明した。

酸性成分については、多くの反応生成物が得られたが、その主なものはツバ酸と4, 5-ジメトキシサリチル酸であった。その他に一種のケト酸が得られたが、UV, IR, NMR, MS スペクトルの解析からその構造を決定した。

以上の結果にもとづいて、これらの反応生成物の反応機構について検討した。この際生成物の収率は同位体希釈法により求めた。その結果、ロテノンの光酸素化反応の初期過程では、 12α 位に遊離基を生じ、それから生成される過酸化物を中間体とする反応が主反応であることが判明した。またケト酸もこの中間

体の β 開裂により生成するものと推察される。

(2) デヒドロロテノンの光酸素化反応

デヒドロロテノンをピリジンに溶解し、ロテノンの場合と同様に光酸素化反応を行った。その結果、デヒドロロテノンは光酸素化に対して安定な化合物であるが、6位が酸化された場合は、その殆んどがクロテノンに変化することが判った。また生成物のカラムクロマトグラフィによる分離により、一つの新化合物が単離できた。この化合物の各種のスペクトル解析および種々の化学反応の結果から、この物質がクロマノクロモン骨格を有する珍しい構造をもつことを証明した。この際おこる環縮小反応機構については充分には解明されていないが、おそらく6位に生成した過酸化物の β 開裂により生成するものと思われる。

論文審査の結果の要旨

ロテノンは南方産植物デリスの根に含まれる成分で、人畜には低毒性であるが、昆虫や魚に対しては強い毒性をもっている。このようなロテノンの生理作用はその複雑な化学構造によるものと考えられるが、その顕著な化学的性質である光や酸素に対する不安定性については、これまで基礎的な研究は少なかった。

著者はロテノイドの光酸素化反応が、生体内での代謝とも関連して重要であるばかりでなく、その複雑な化学構造による特異的な酸化反応が有機化学的にも大変興味深い点に着目して、ロテノンおよびデヒドロロテノンの光酸素化反応を詳細に研究した。その結果、新化合物を含む多くの反応生成物を単離同定するとともに、その主要な生成物に対しては ^{14}C を用いた標識化合物を調整し、同位体希釈法により定量して、その反応機構について検討を加えた。また生成物の分析をGC-MS法によって行い、シス-ロテノロンの立体異性体が容易に分離定量できることをみつけ、さらにこの方法がデリス根の分析にも有用であることを明らかにした。また ^{14}C で標識した化合物をデリスにとりこませ、ロテノンの生合成機構についても研究している。

このように本研究は、これまであまり研究されていなかったロテノイドの光酸素化反応を詳細に研究して、数多くの新知見を得るとともにロテノンの新しい分析法をみつけるなどロテノイドの化学の進歩に寄与し、農薬化学の分野に貢献するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。