

天然物化学

天然物の定義:生物(主に植物)由来の(有機)化合物

一次代謝産物:生体の各組織を構成、エネルギー源

タンパク質、アミノ酸、炭水化物、脂質、核酸(生化学で扱う)

二次代謝産物:情報伝達、調節など(天然物化学でも扱う)

性質

生体機能調節(ホルモン、ビタミン、...)

情報伝達(フェロモン)

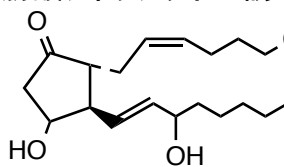
毒(薬)

香料:バニリン、リモネン、メントール、...

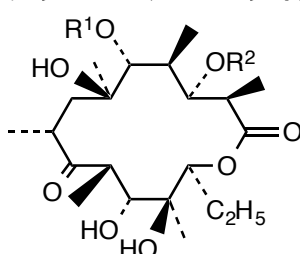
色素:カロテノイド、フラボノイド、...

分類

1.脂肪酸、ポリケチドの誘導体:プロスタグランジン、マクロライド

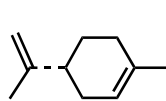


プロスタグランジンE₂

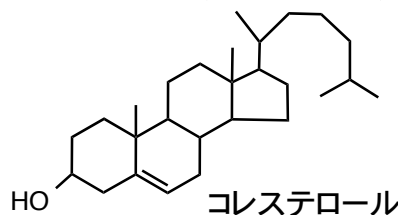


エリトロマイシンA

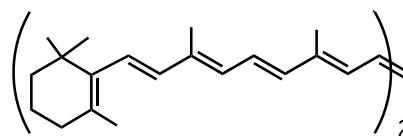
2.イソプレノイド:テルペノイド、ステロイド、カロテノイド



リモネン



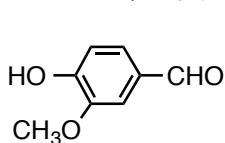
コレステロール



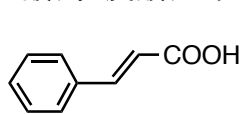
β-カロテン

3.芳香族化合物

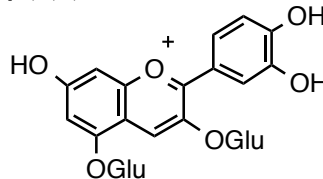
バニリン、サリチル酸、桂皮酸、フラボノイド、...



バニリン



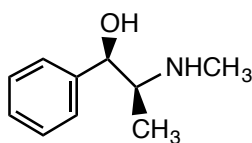
桂皮酸



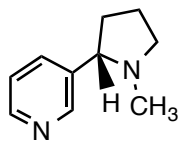
シアニン (Glu: Glucose)

4.含窒素化合物(アルカロイド)

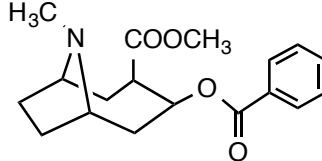
エフェドリン、ニコチン、キニン、モルフィン、...



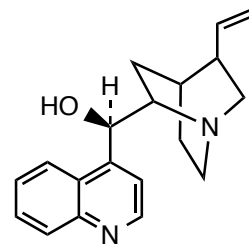
エフェドリン



ニコチン



コカイン



キニン

5.ビタミン(補酵素の原料)

構造の特徴を中心に概要を紹介する

**** (参考) 生合成の流れ**

一次代謝産物

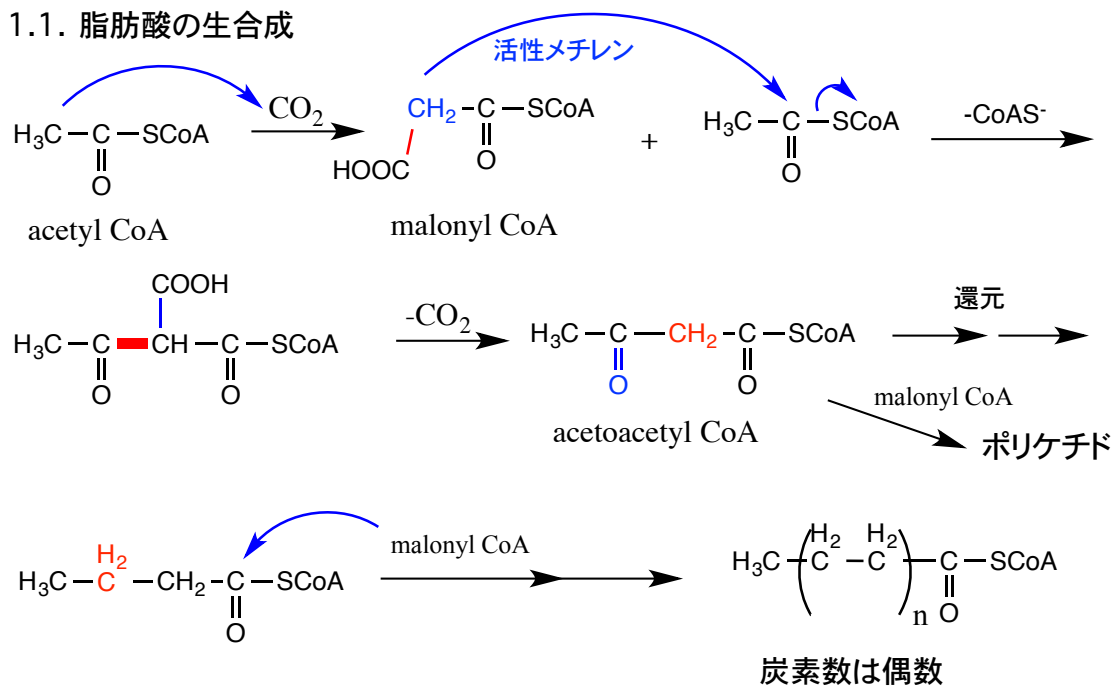
二酸化炭素 → (植物) → 糖、アミノ酸、脂肪酸の原料 (acetyl CoA) など →
(動植物) → 炭水化物、タンパク質、脂質、核酸など

二次代謝産物

一次代謝産物 → 多種多様な化合物

1. 脂肪酸、ポリケチドの誘導体

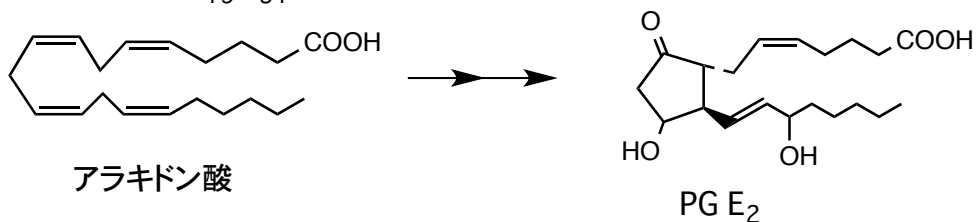
1.1. 脂肪酸の生合成



還元が不完全だとOHが残り、不飽和脂肪酸になる。

1.2. プロスタグランジン

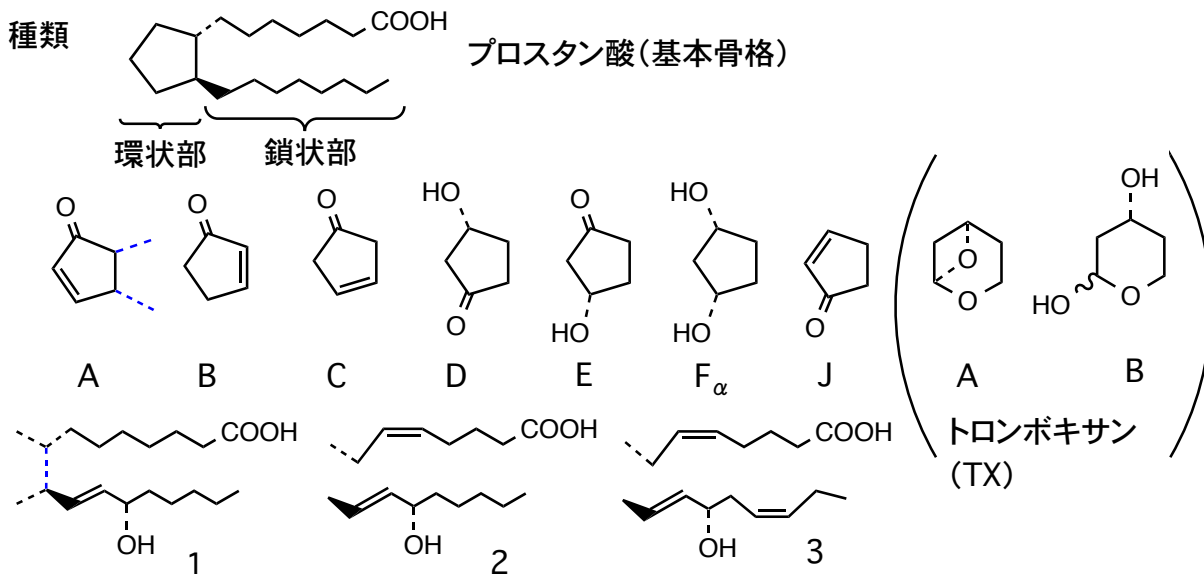
アラキドン酸 (C₁₉H₃₁COOH) から生合成される



各種の細胞調節機能

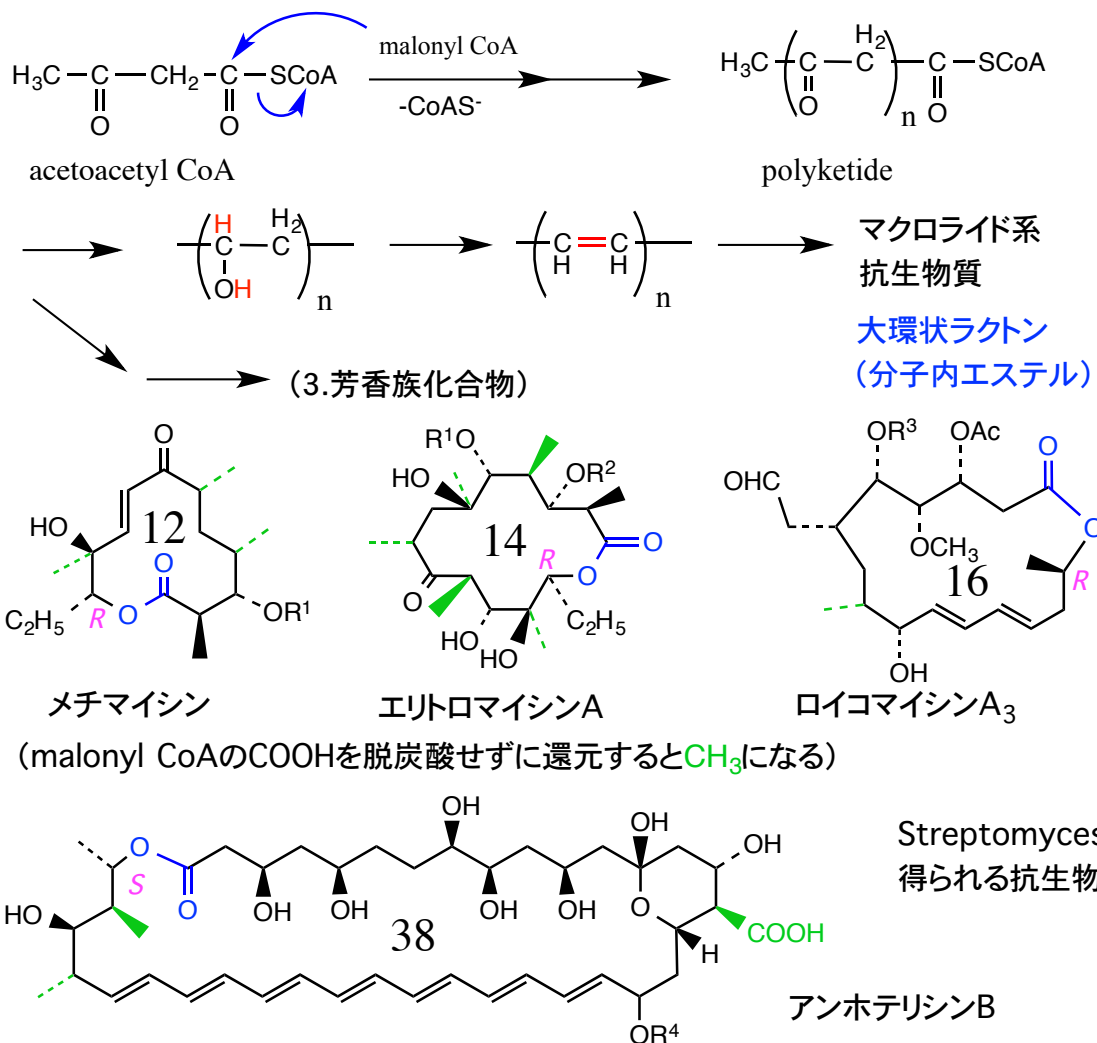
安定性低い。体内では微量存在 (役割を果たしたら分解される)。

1969年全合成 (E. J. Corey, 1990年ノーベル化学賞)



1.3. ポリケチド誘導体

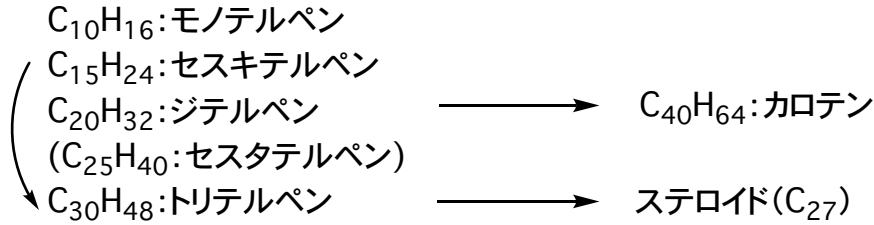
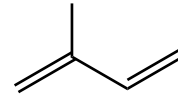
脂肪酸合成の途中で生成したケトン還元せず、炭素鎖を伸ばす。



2. イソプレノイド

2.1. 天然の脂肪族炭化水素

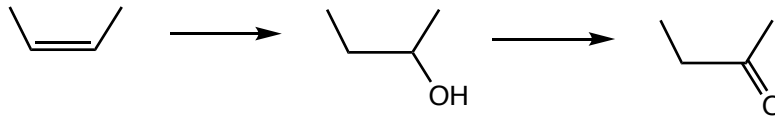
(C_5H_8 、イソプレン:天然ゴムの構成単位)



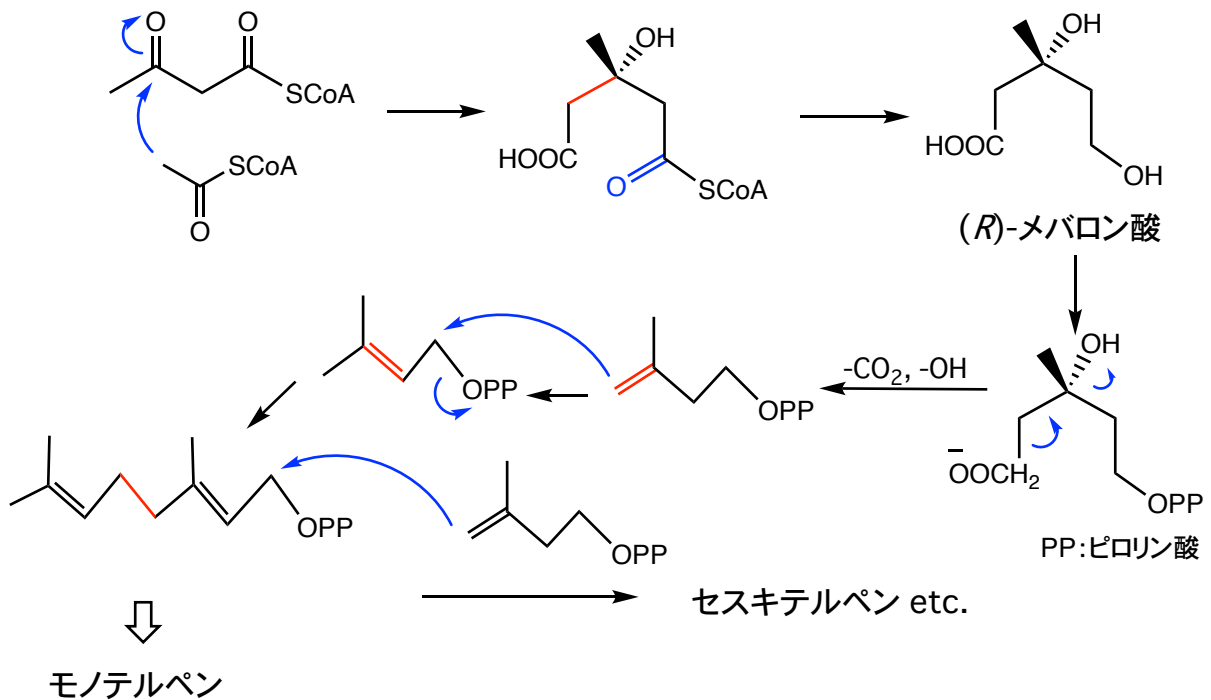
イソプレン則:イソプレン骨格の繰り返し構造をもつものが多い

| 多数の構造異性体 | IHD | $n_D - n_R$ (二重結合の数-環の数) |
|-------------------------|-----|--------------------------|
| $C_{10}H_{16}$:モノテルペン | 3 | 3-0~0-3(4通り) |
| $C_{15}H_{24}$:セスキテルペン | 4 | 4-0~0-4(5通り) |
| $C_{20}H_{32}$:ジテルペン | 5 | 5-0~0-5(6通り) |
| $C_{25}H_{40}$:セスタテルペン | 6 | 6-0~0-6(7通り) |
| $C_{30}H_{48}$:トリテルペン | 7 | 7-0~0-7(8通り) |

テルペノイド:テルペンの二重結合に水が付加したり、さらに酸化された化合物



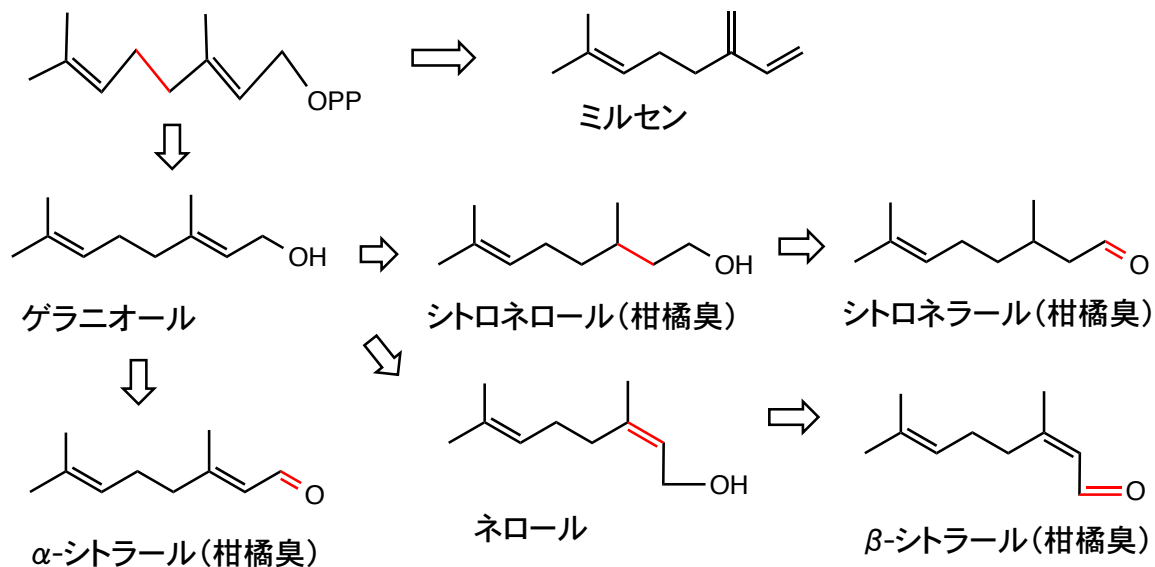
2.2. イソプレノイドの生合成



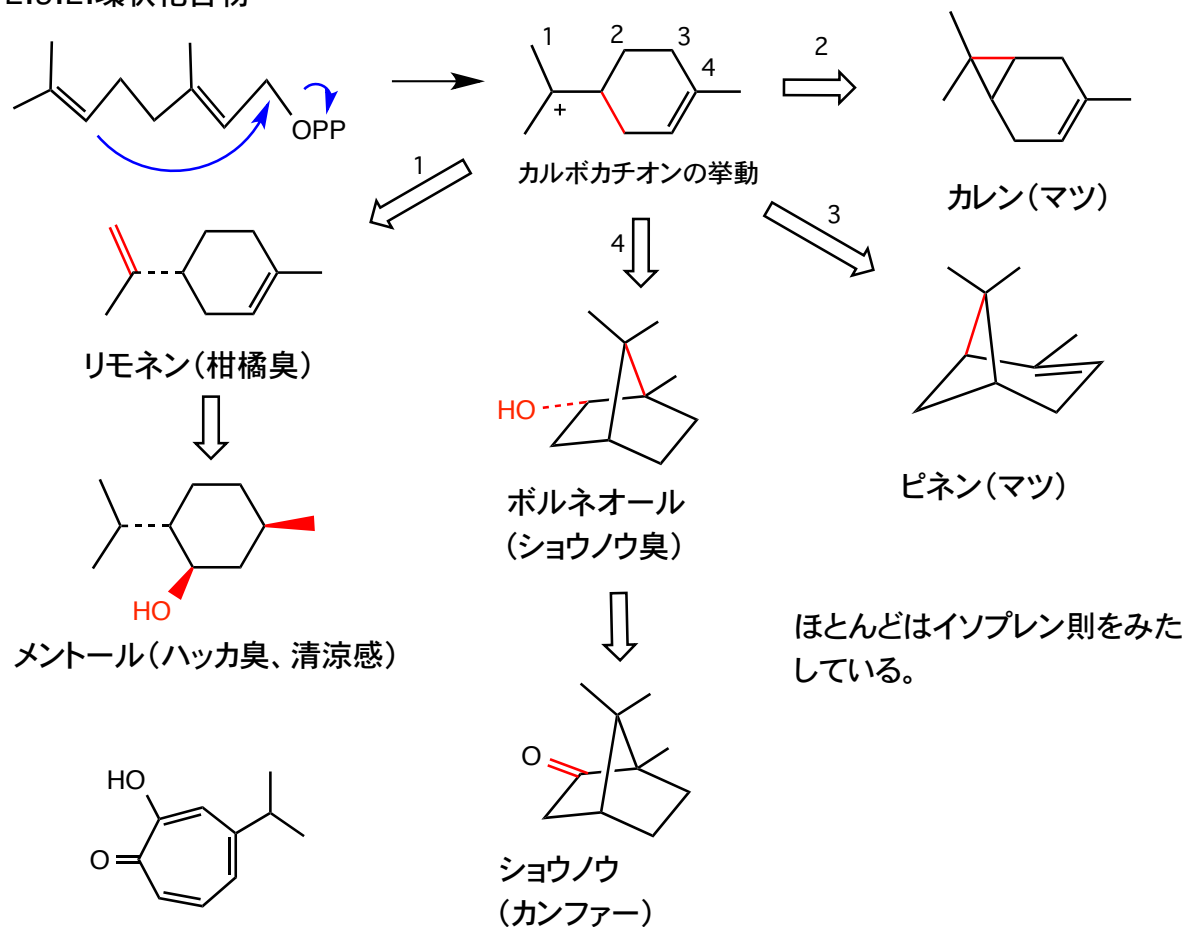
2.3. モノテルペノイド

植物の精油、香りの成分

2.3.1. 鎖状化合物



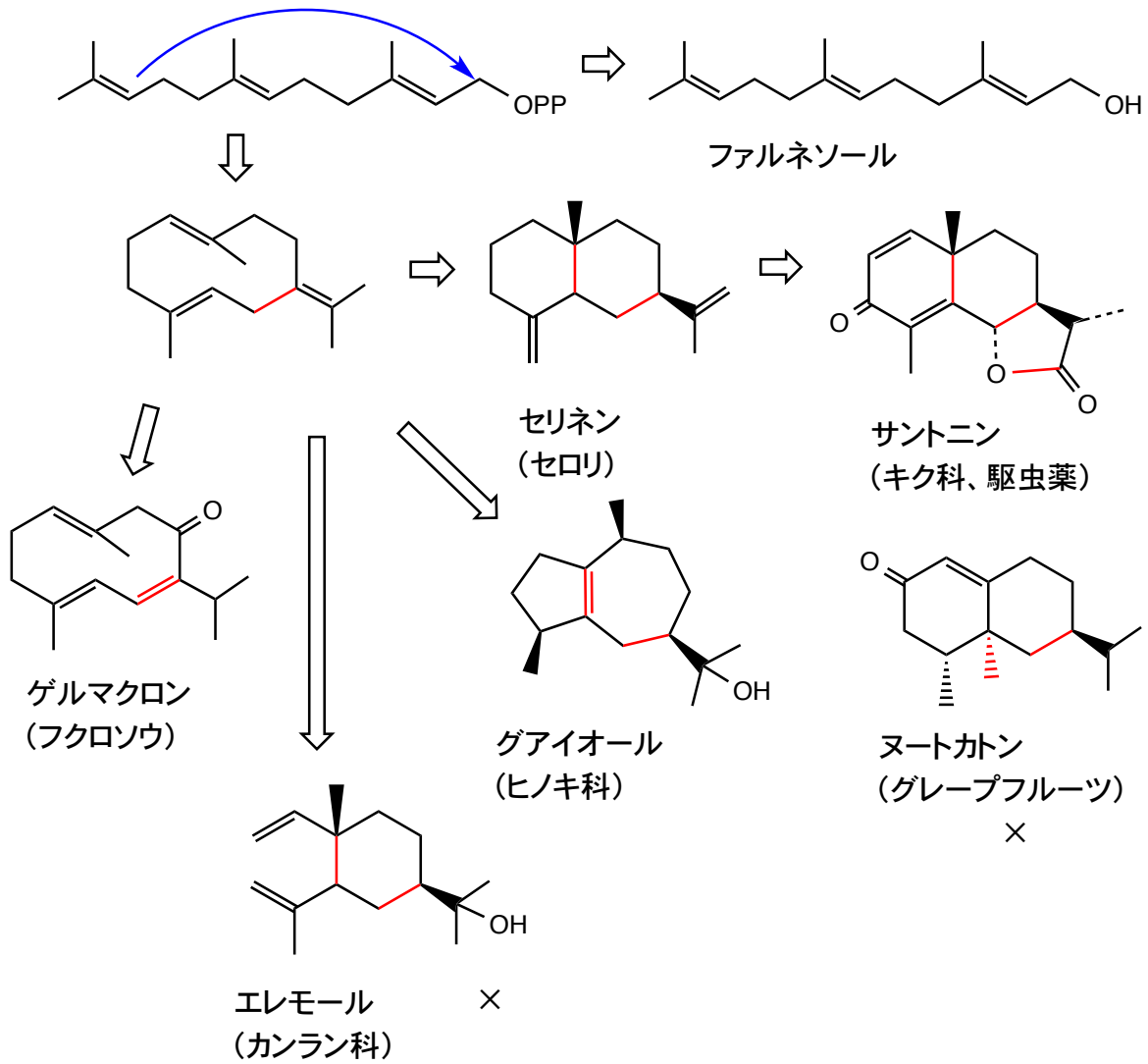
2.3.2. 環状化合物



ほとんどはイソプレン則をみたしている。

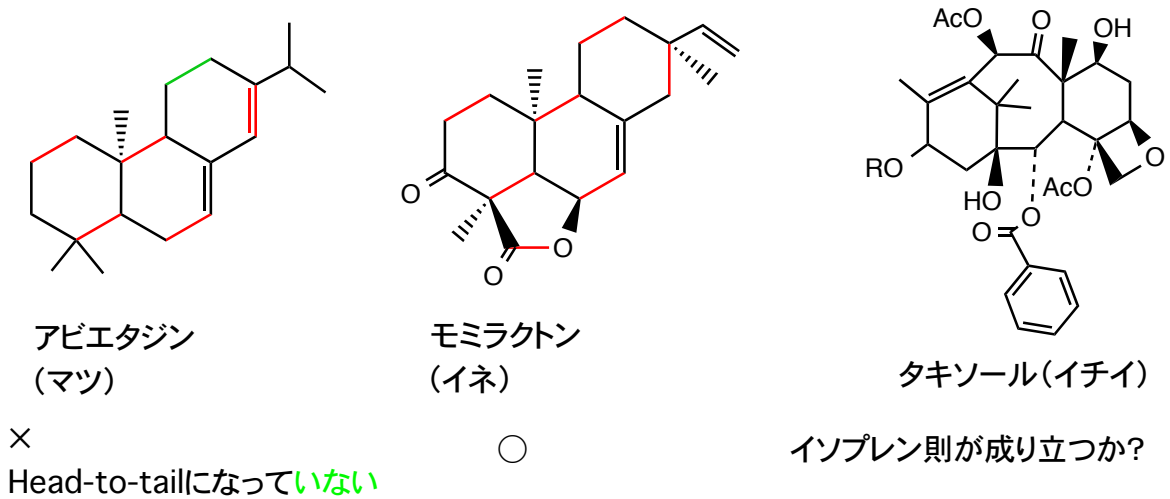
ヒノキチオール
(野副鉄男、1943)
×: イソプレン則に従わない

2.4. セスキテルペノイド



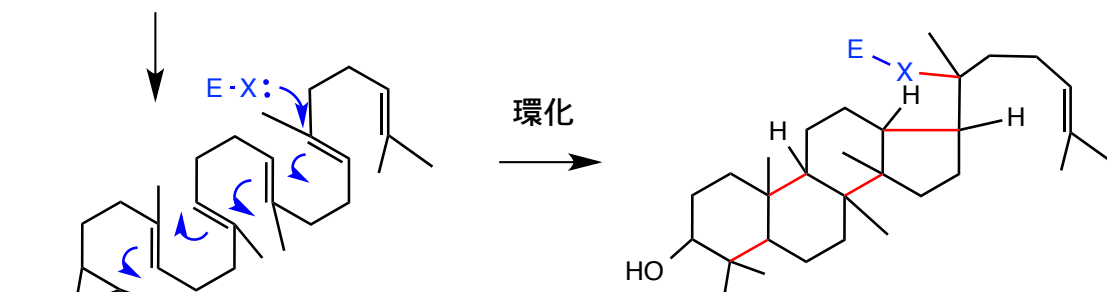
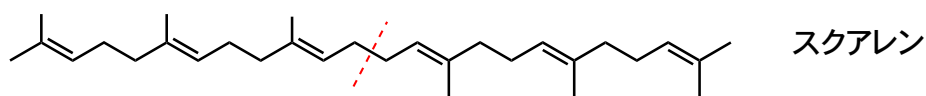
2.5. ジテルペノイド

イソプレン則を満たしているものも少なくない。

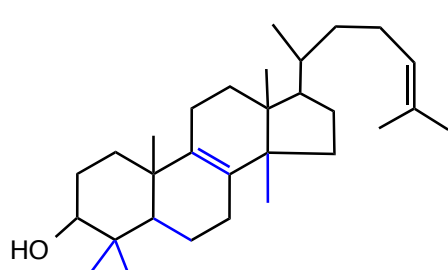


2.6.トリテルペノイド

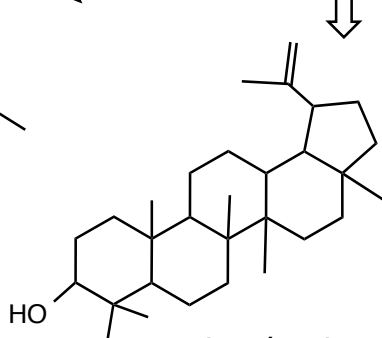
C₁₅ユニットがtail-to-tailで結合



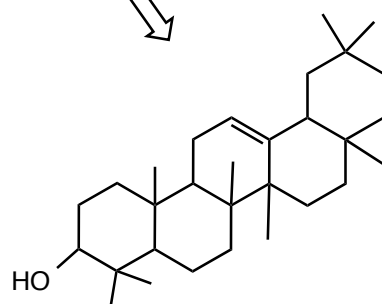
骨格転位の繰り返し



ラノステロール(羊毛)

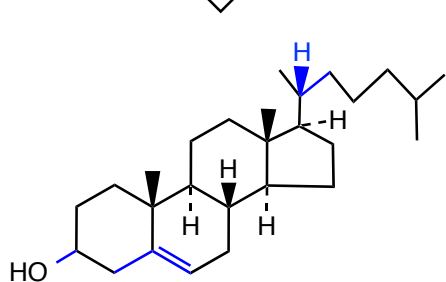


ルペオール
(ノボリフジ)



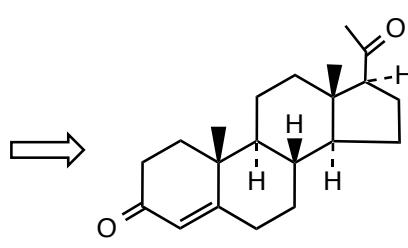
β-アミリン
(エンドウ)

ステロイドへ

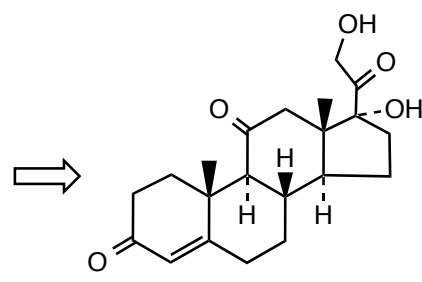


コレステロール

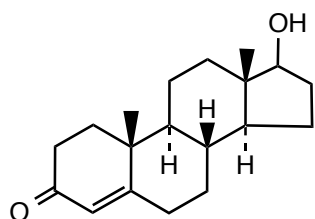
各種のステロイドホルモンの原料



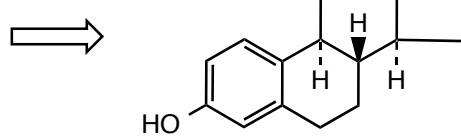
プロゲステロン
(黄体ホルモン)



コルチゾン
(副腎皮質ホルモンの一つ)

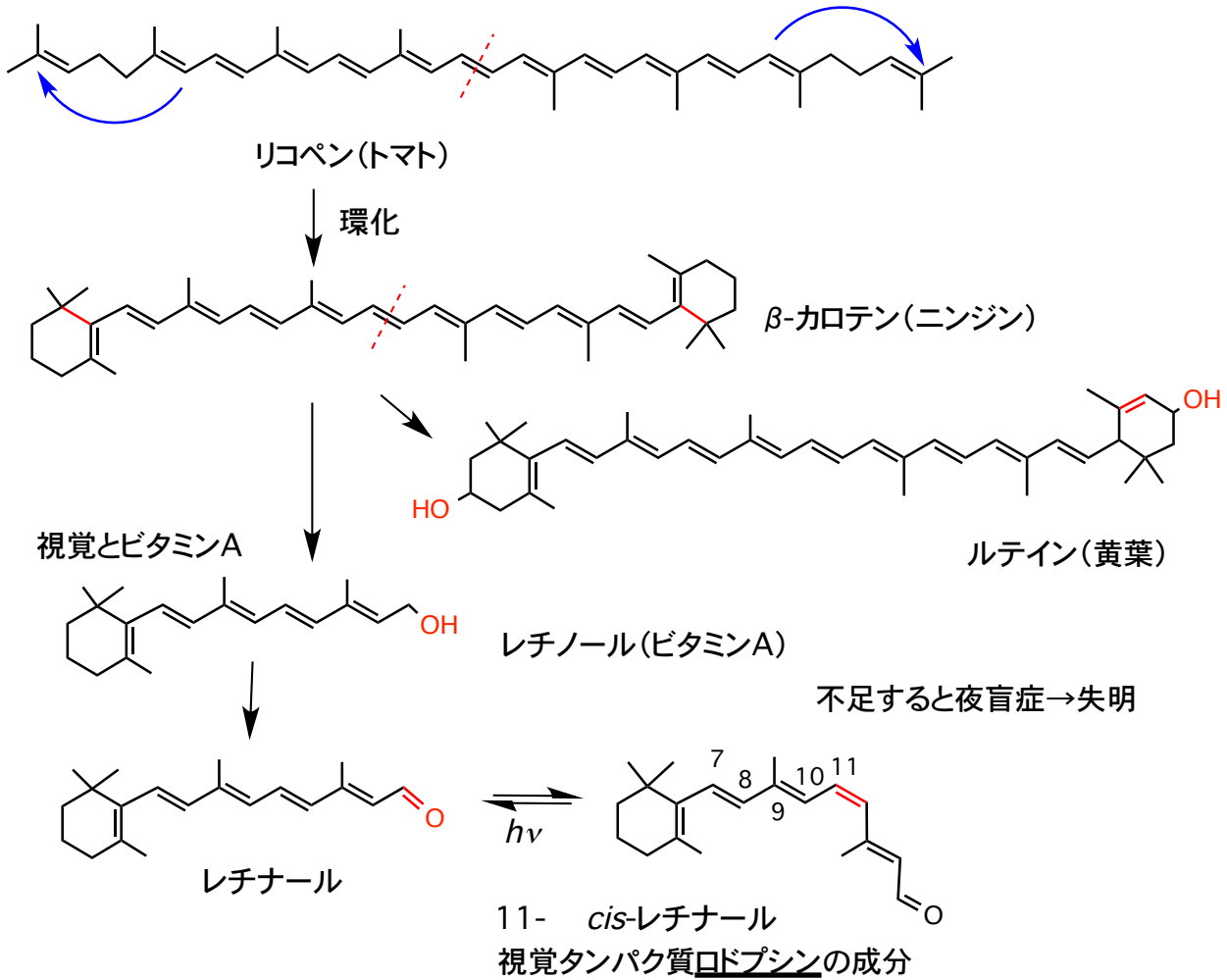


テストステロン
(男性ホルモン)



エストラジオール
(卵胞ホルモンの一つ)

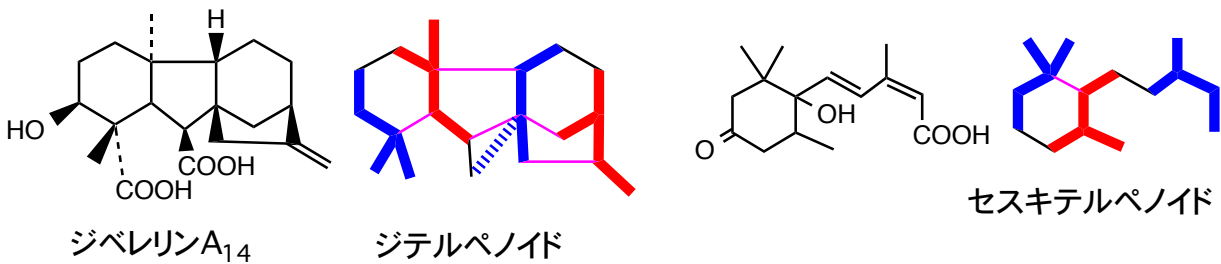
2.7. カロテノイド C₂₀ユニットがtail-to-tailで結合
 各種の色素(長い共役系)



2.8. 植物ホルモン

(1) ジベレリン: 生長促進、休眠の覚醒

(2) アブシジン酸: 生長抑制、落葉、休眠促進



(参考)

(3) エチレン: 果実の熟成・落果の促進、落葉の促進

