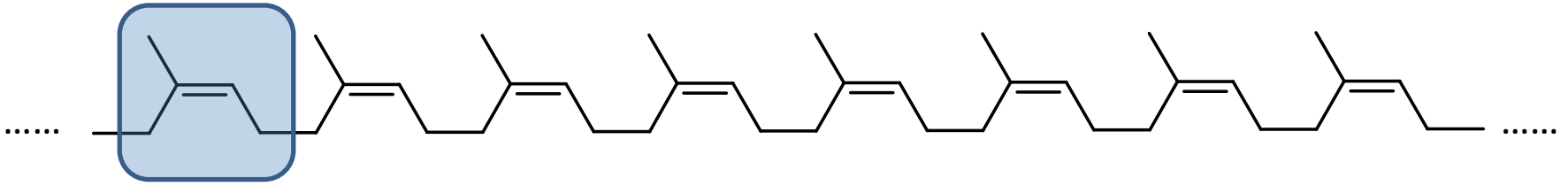


テルペンの化学



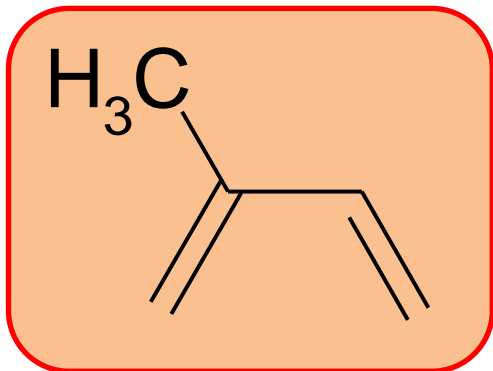
ゴムはなぜ伸びるか？

天然ゴムの構造



Z-配置の二重結合を含むポリマー
これがらせん状に巻いた構造をとり、
ばねのように伸び縮みする

下図のような C_5H_8 ユニット(イソプレン)のポリマーである

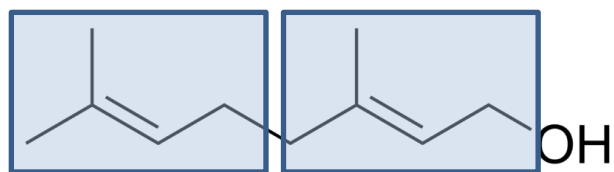


イソプレン
2-メチル-1,3-ブタジエン

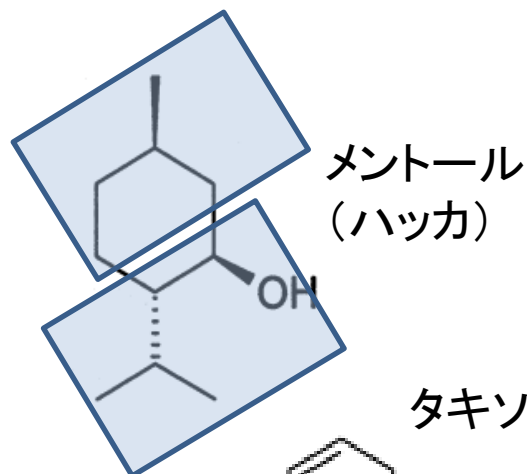


テルペンとは

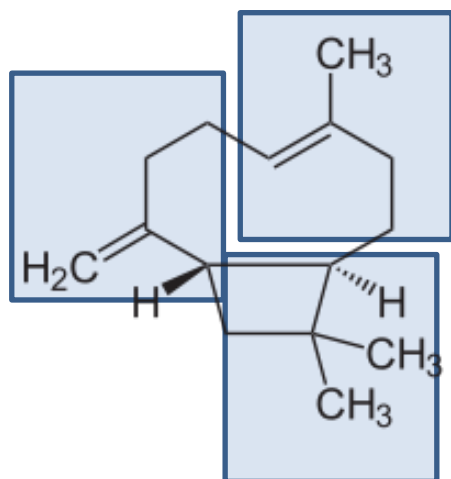
- ・イソプレン単位がいくつかつながった構造を基本としてできた化合物群
- ・植物・動物・細菌類など、幅広い生物群がテルペン類を生産する
- ・Diels-Alder反応、各種骨格転位により、複雑な環構造をとるものが多い
- ・香料・医薬など付加価値の高い化合物が多い



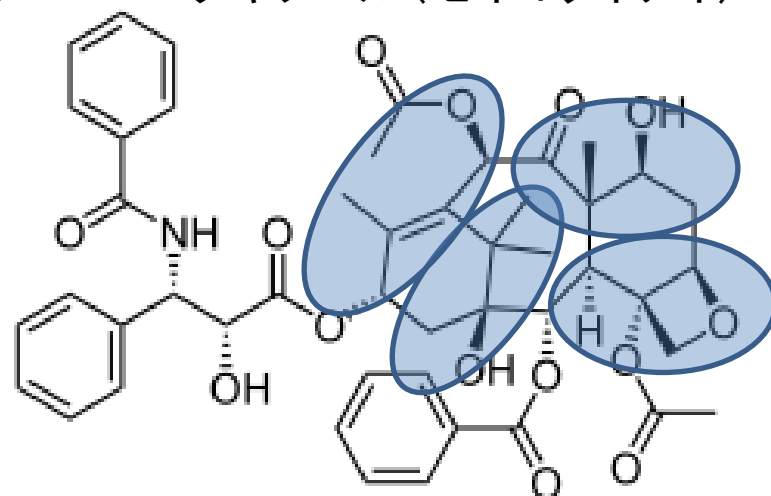
ゲラニオール
(バラ科植物)



メントール
(ハッカ)



カリオフィレン
(キャラウェイなど)



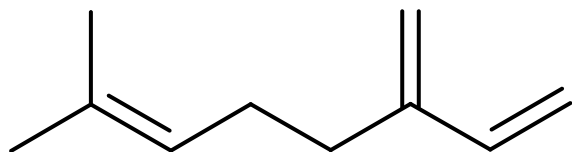
タキソール(セイヨウイチイ)

テルペンの分類

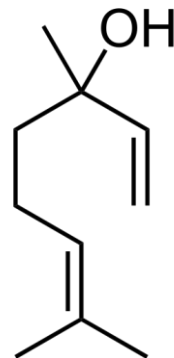
ヘミテルペンC ₅ 化合物	
モノテルペンC ₁₀ 化合物	植物精油など
セスキテルペンC ₁₅ 化合物	//
ジテルペンC ₂₀ 化合物	樹脂など
セスタテルペンC ₂₅ 化合物	微生物・昆虫・動植物
トリテルペンC ₃₀ 化合物	動植物
テトラテルペンC ₄₀ 化合物	植物色素
ポリテルペンC _{5n} 化合物	ゴム

※sesqui.....ラテン語で「1.5」 sester.....ラテン語で「2.5」

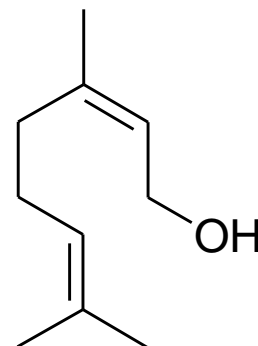
モノテルペン



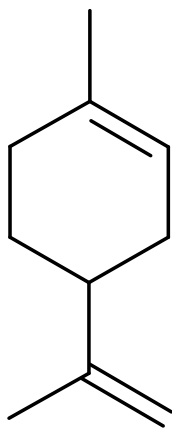
ミルセン(月桂樹、松など)



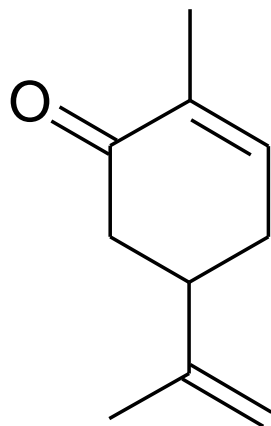
リナロール
(ラベンダーなど)



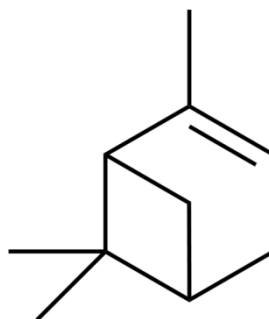
ネロール
(ダイダイなど)



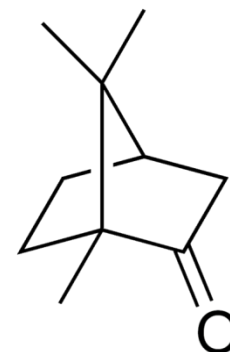
リモネン
(柑橘類)



カルボン
(スペアミント)



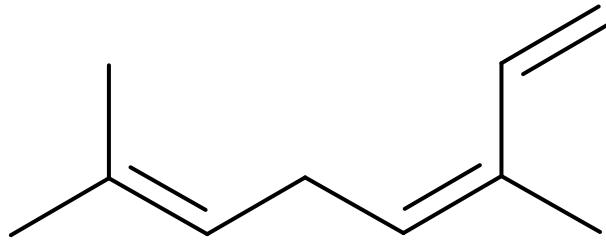
α-ピネン
(松など)



カンファー
(クスノキ)

快い香りのものが多い

β-オシメンは「悲鳴物質」



β-オシメン

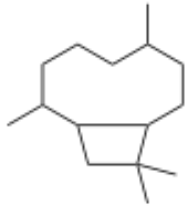


ハダニとチリカブリダニ

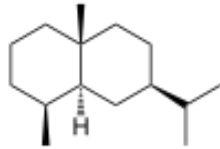
ハダニは、植物の汁を吸って枯らしてしまう有名な害虫
リママメは、ハダニが来るとβ-オシメンを放出、これにつられてチリカブリダニがやってきて、ハダニを襲う

一本のリママメがβ-オシメンを出すと、周りのリママメも呼応して放出する

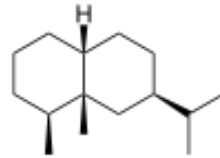
セスキテルペンの多彩な骨格



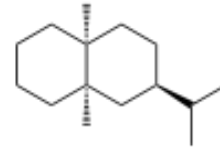
Caryophyllan



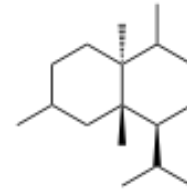
Eudesman



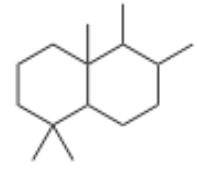
Eremophilan



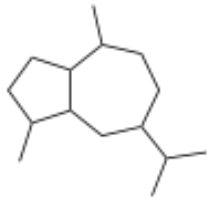
Valeran



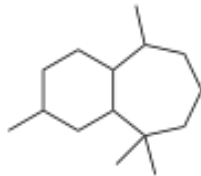
Cadinan



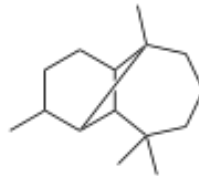
Driman



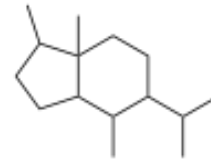
Guajan



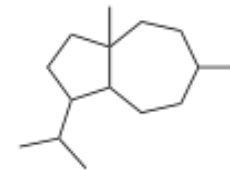
Himachalan



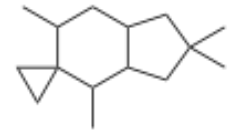
Longipinan



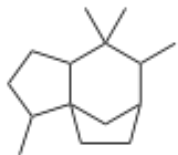
Picrotoxan



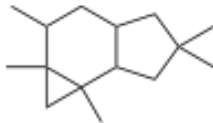
Daucan



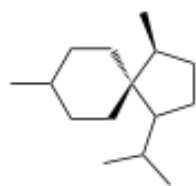
Illudan



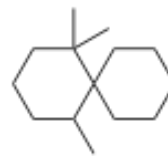
Prezizaan



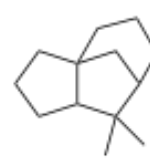
Marasman



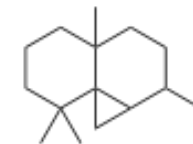
Acoran



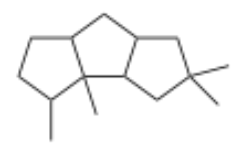
Chamigran



Cedran



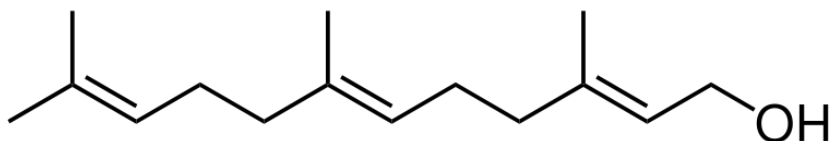
Thujopsan



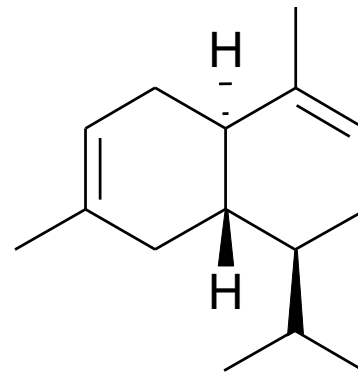
Hirsutan

セスキテルペンは、3000種以上が知られる天然物の一大勢力

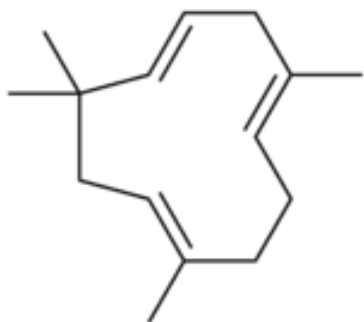
香り物質となるセスキテルペン



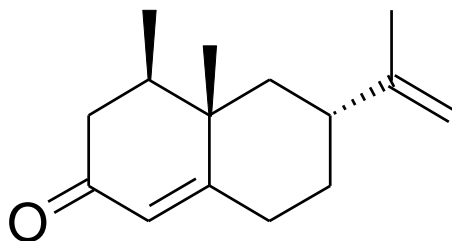
ファルネソール(バラなど)



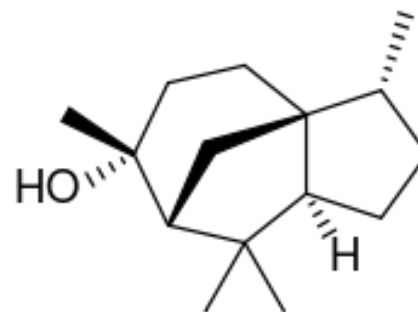
カジネン
松、ヒノキなどに広く分布



フムレン(ホップ)

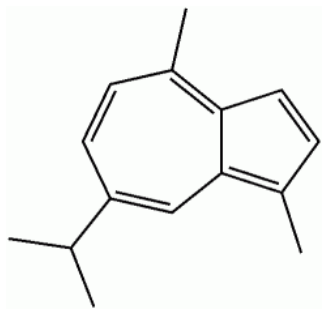


ヌートカトン
(グレープフルーツなど)

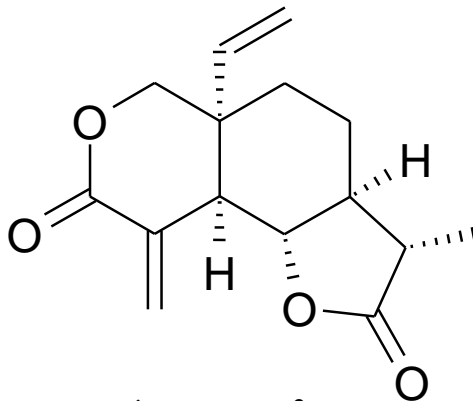


セドロール
(ヒマラヤスギ)

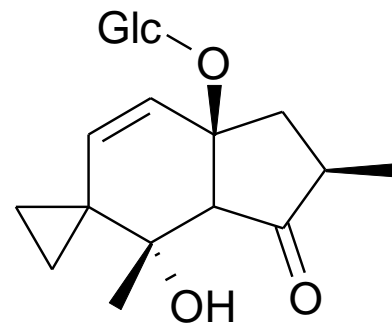
生理作用を持つセスキテルペン



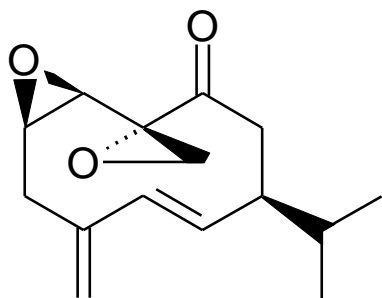
グアイアズレン 抗炎症作用



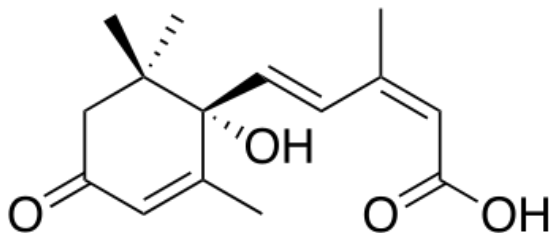
バーノレピン 抗腫瘍作用



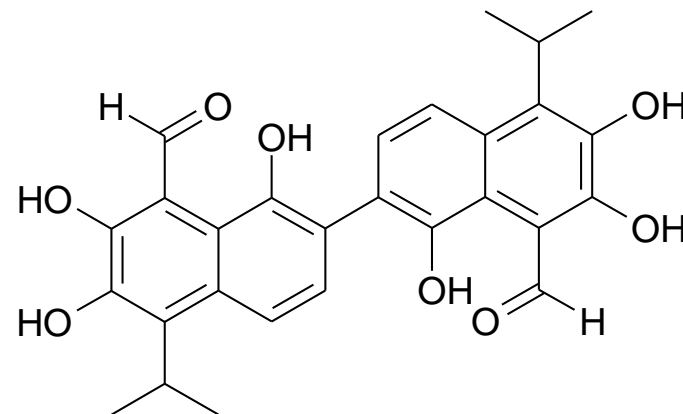
プタキロシド
発がん作用



ペリプラノン
(ワモンゴキブリの
性フェロモン)

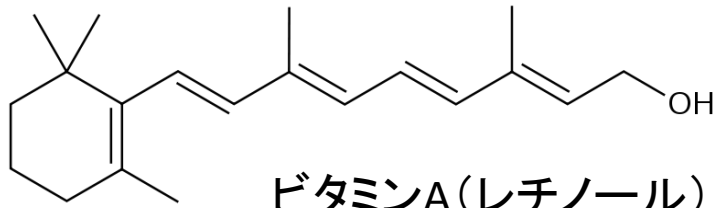


アブシシン酸
(植物ホルモン)

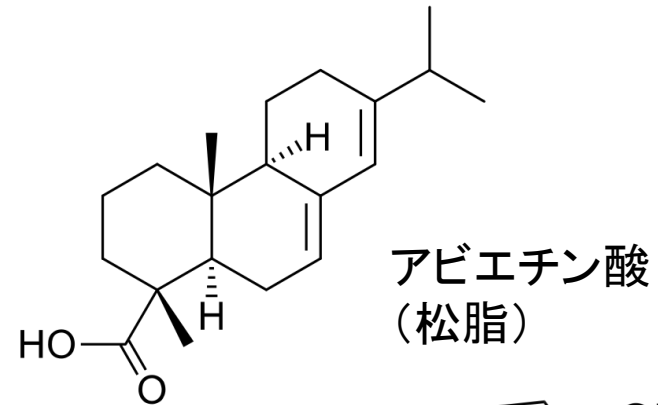


ゴシポール
殺菌・殺精子・殺虫作用
胃炎などを起こす

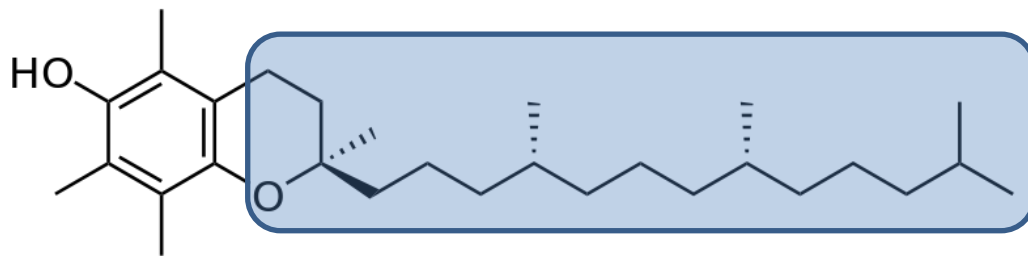
ジテルペン



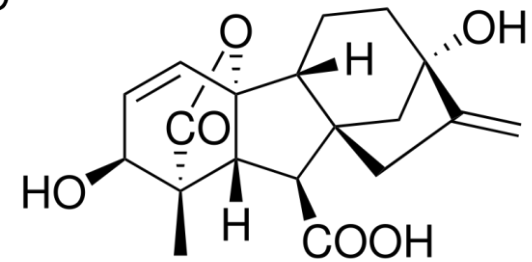
ビタミンA(レチノール)



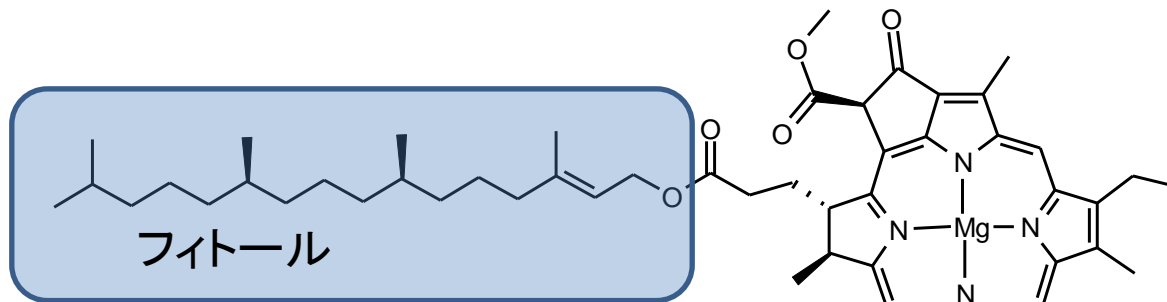
アビエチン酸
(松脂)



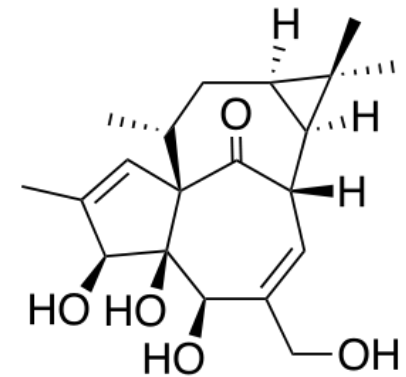
ビタミンE(α -トコフェロール)



ジベレリンA3(植物ホルモン)

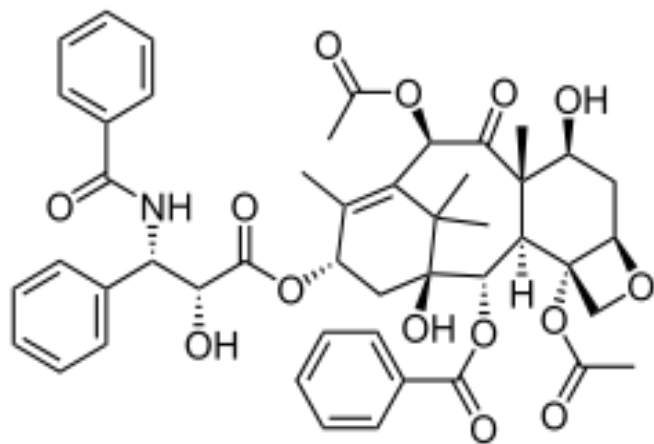


クロロフィル

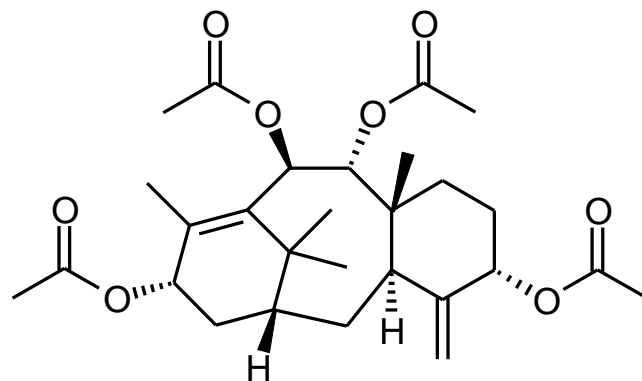


インゲノール(発がん性)

抗がん剤タキソールの全合成競争



タキソール



タクスシン



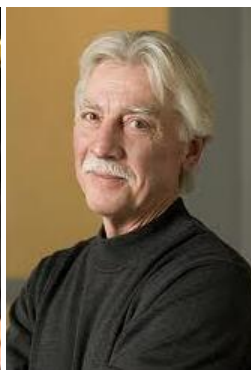
Nicolaou



Holton



Danishefsky



Wender



向山光昭



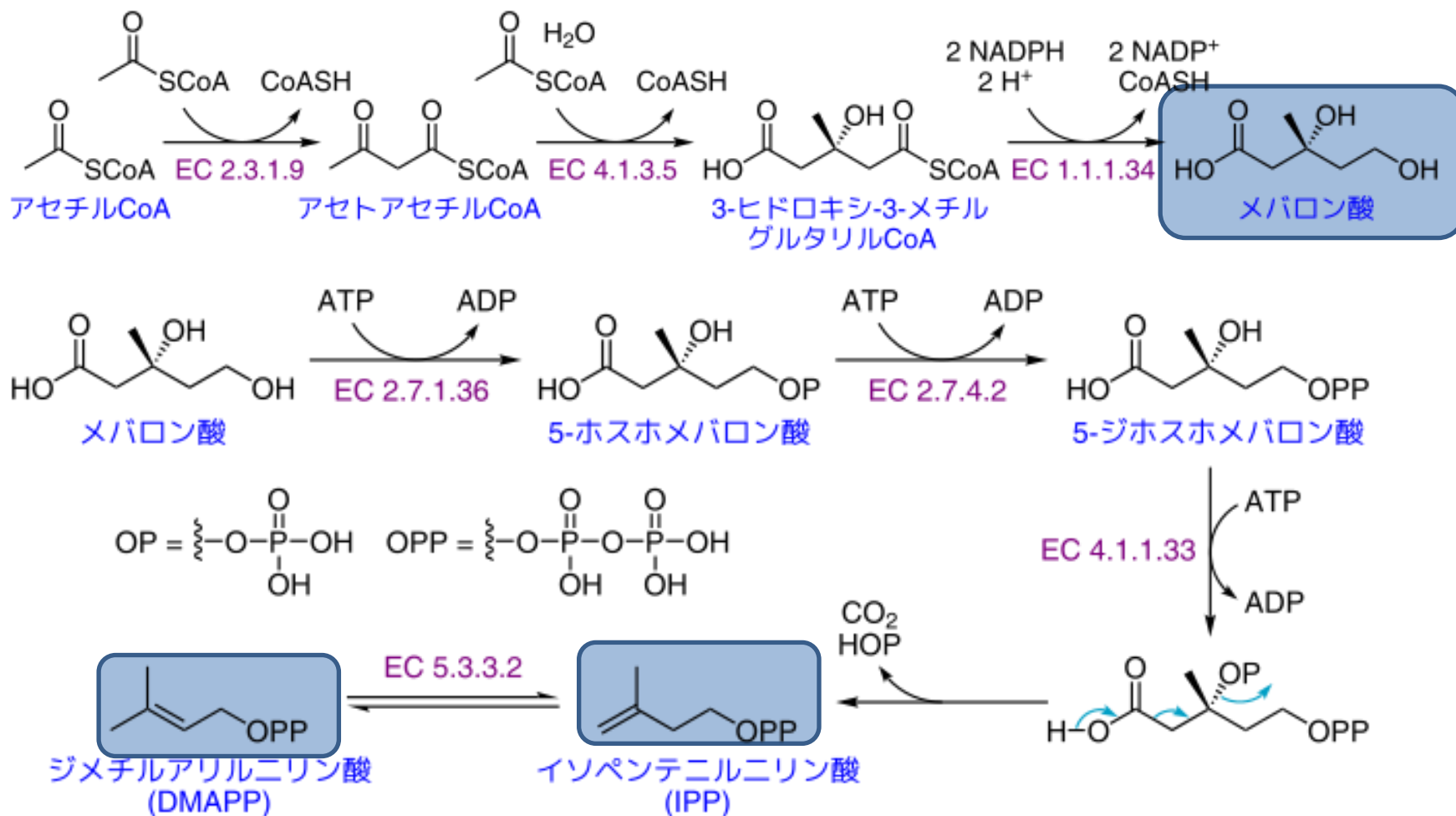
Sharpless



Jacobsen

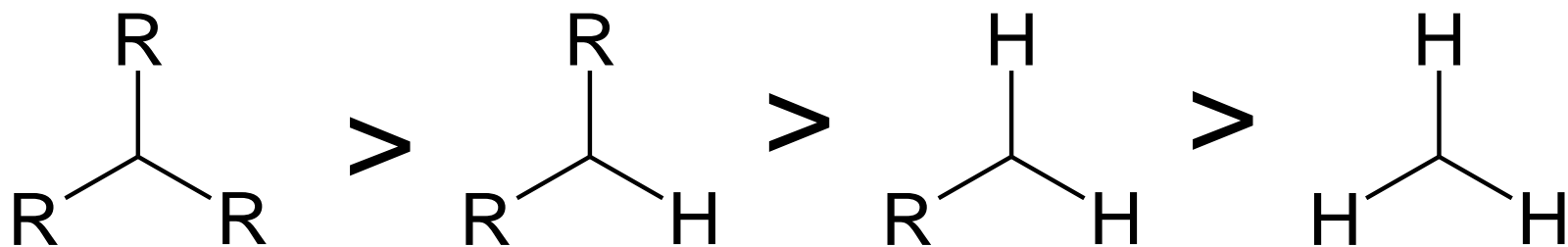
タキソールの全合成では、有機化学史上最大のレースが繰り広げられた

テルペン類の生合成

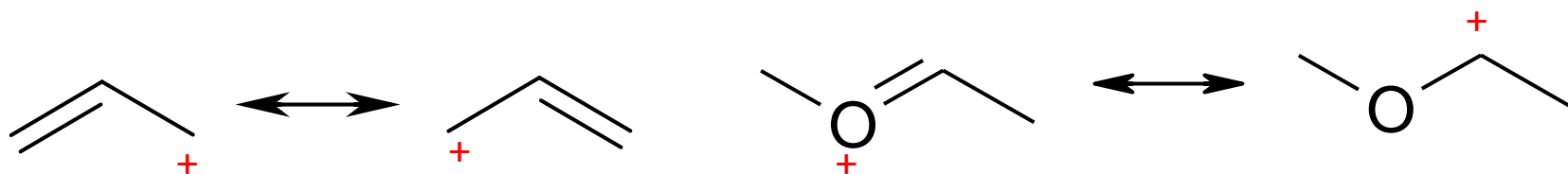


酢酸ユニットが3つつながってメバロン酸となり、数工程を経てC5単位に変換される

カルボカチオンの安定性



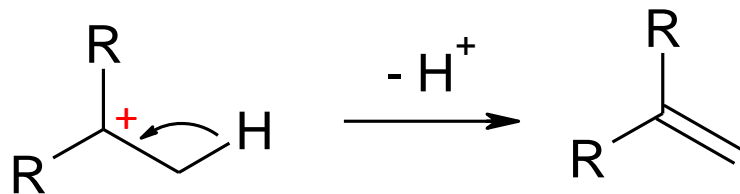
三級カチオンが最も安定。二級、一級、メチルと安定性が下がる



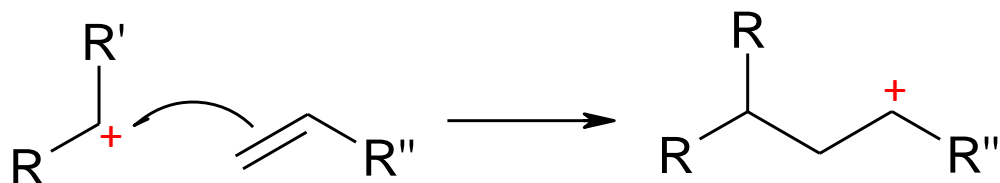
アリル位、酸素に隣接したカチオンは大きく安定化される

カルボカチオンの反応

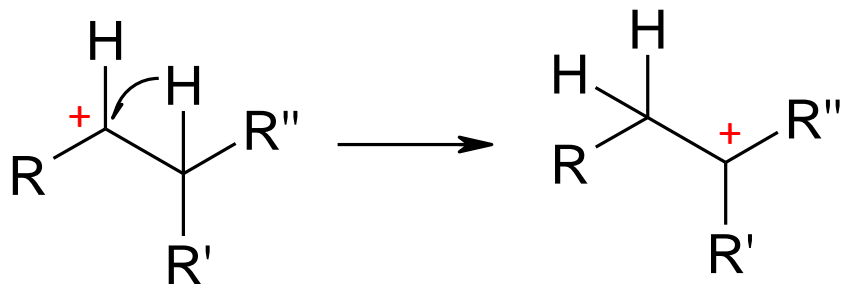
脱プロトン



求核剤の付加

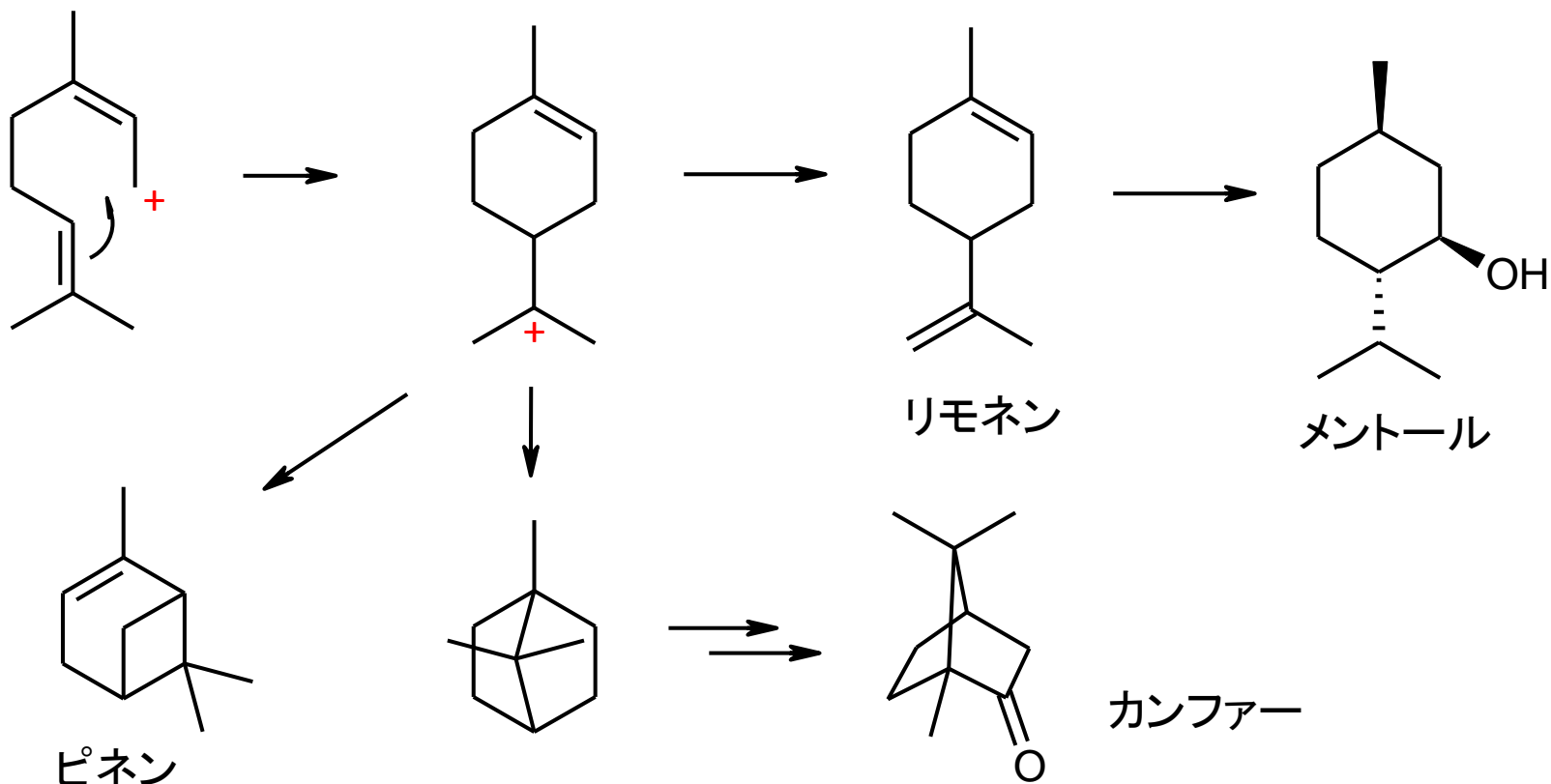
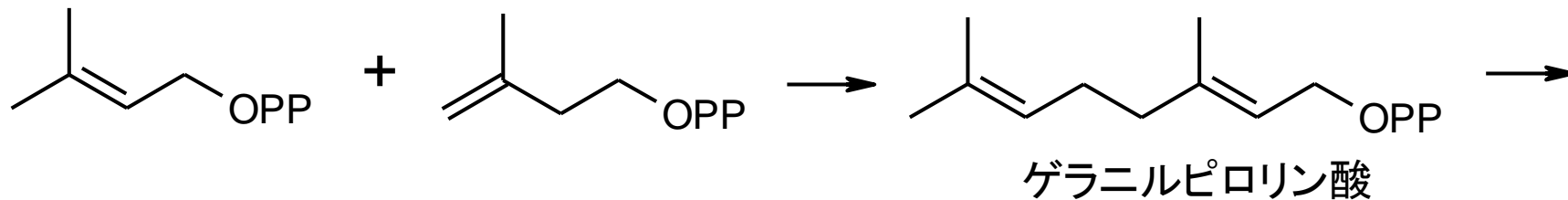


転位



これらの組み合わせで、カチオンの反応は説明できる

モノテルペンの生合成



本日の余談・中国の化学用語

氫 H																	氦 He
鋰 Li	鈹 Be											硼 B	碳 C	氮 N	氧 O	氟 F	氖 Ne
鈉 Na	鎂 Mg											鋁 Al	矽 Si	磷 P	硫 S	氯 Cl	氬 Ar
鉀 K	鈣 Ca	釷 Sc	鈦 Ti	鈎 V	鉻 Cr	錳 Mn	鐵 Fe	鈷 Co	鎳 Ni	銅 Cu	鋅 Zn	鎵 Ga	鍮 Ge	砷 As	硒 Se	溴 Br	氪 Kr
銣 Rb	銣 Sr	釷 Y	鋯 Zr	鈮 Nb	鉬 Mo	鎝 Tc	鈳 Ru	銑 Rh	鈀 Pd	銀 Ag	鎘 Cd	銦 In	錫 Sn	銻 Sb	碲 Te	碘 I	氙 Xe
銣 Cs	鋇 Ba	鑼系 元素	鈪 Hf	鉭 Ta	鎢 W	銻 Re	銱 Os	銲 Ir	鉑 Pt	金 Au	汞 Hg	鉭 Tl	鉛 Pb	铋 Bi	鉈 Po	砹 At	氡 Rn
銣 Fr	鐳 Ra	錒系 元素	鑷 Rf	𨨍 Db	𨨁 Sg	𨨂 Bh	𨨃 Hs	𨨄 Mt	𨨅 Ds	𨨆 Rg	𨨇 Cn	? UUt	? Fl	? Uup	? Lv		

鑼 La	鈾 Ce	鐳 Pr	釷 Nd	鉕 Pm	釷 Sm	銣 Eu	釷 Gd	銣 Tb	鐳 Dy	鈳 Ho	銣 Er	銣 Tm	鐳 Yb	鐳 Lu
錒 Ac	釷 Th	鐳 Pa	鈾 U	釷 Np	銣 Pu	銣 Am	銣 Cm	銣 Bk	銣 Cf	鐳 Es	鐳 Fm	銣 Md	銣 No	鐳 Lr

alkane = 烷

alkene = 烯

alkyne = 炔

alcohol = 醇

amine = 胺

ester = 酯



苯

benzene



萘

naphthalene



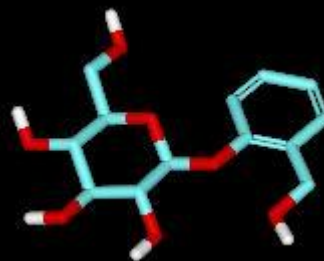
蒽

anthracene



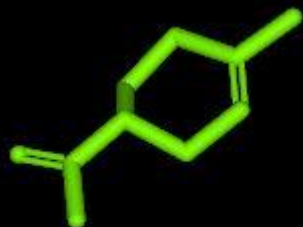
肽

peptide



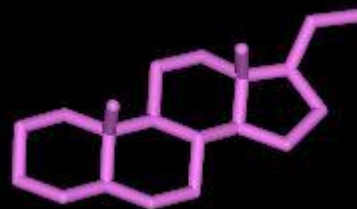
苷

glycoside



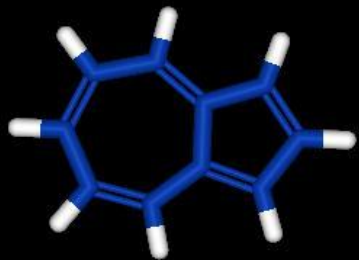
萜

terpene



甾

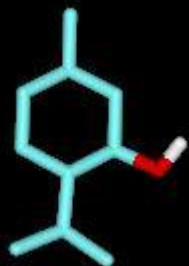
steroid



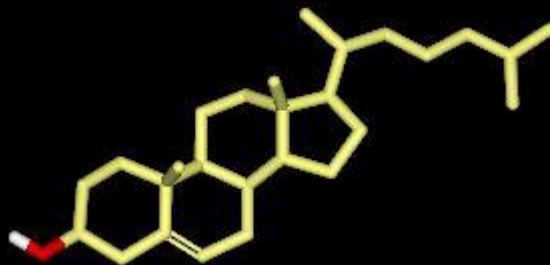
萘
azulene



卟啉
porphyrin



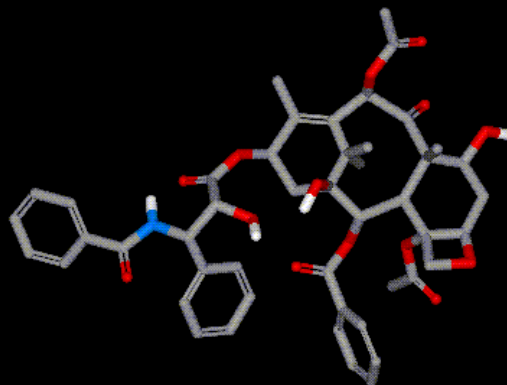
薄荷醇
menthol



膽固醇
cholesterol



柠烯
limonene



紫杉醇
taxol

(1)苯甲醇 (2)乙醇胺 (3)三氟乙酸
(4)六甲基二硅氮基锂 (5)伯醇・仲醇・叔醇
(6)脲 (7)氨基酸 (8)香叶醇 (9)檸檬酸

(1)フェニルメタノール、つまりベンジルアルコール

(2)エタノールアミン

(3)トリフルオロ酢酸

(4)リチウムヘキサメチルジシラジド ($\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$)

(5)一級アルコール、二級アルコール、三級アルコール。ちなみに四級は「季」

(6)尿素

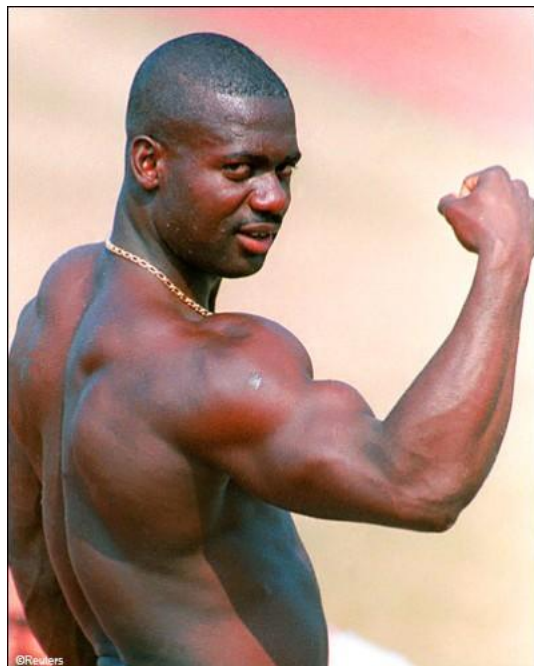
(7)アミノ酸。ちなみにグリシンは甘氨酸、チロシンは酪氨酸、アルギニンは精氨酸

(8)ゲラニオール

(9)クエン酸

ステロイドの化学

筋肉増強剤として



ベン・ジョンソン



バリー・ボンズ

ある種のステロイド剤は、強力な筋肉増大効果を持つ
しかし副作用も大きく、破滅した人も数知れない

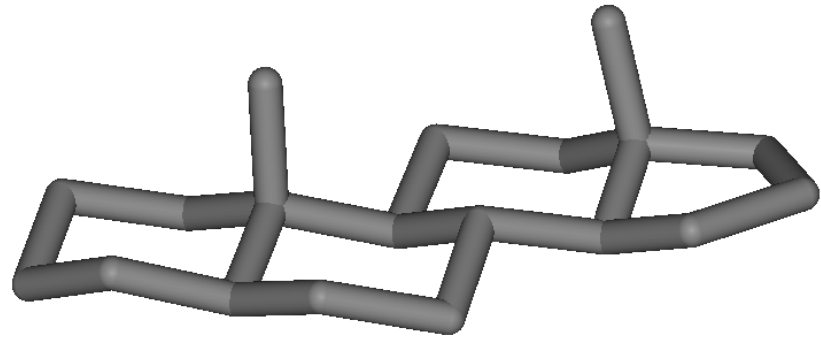
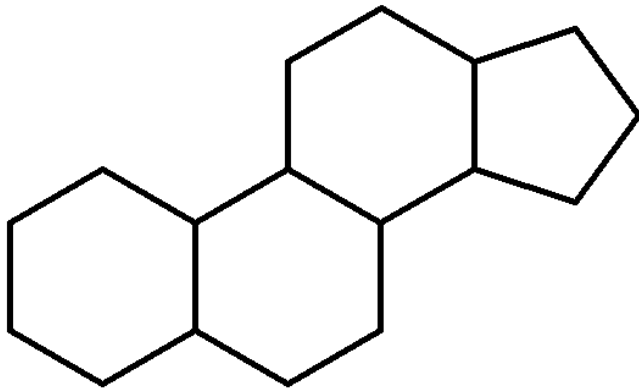
炎症治療薬として



特にアトピー性皮膚炎治療薬として有名に
しかし、副作用の問題などもあって使用法は難しい
抗炎症作用・免疫抑制作用など
様々な強さのものが作り出されている

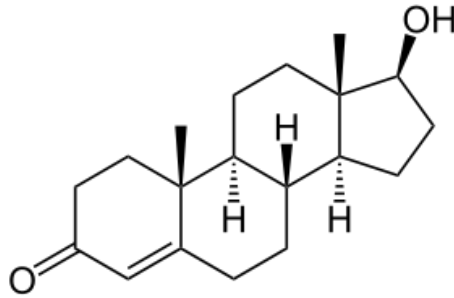
その他、ステロイド骨格を持つ医薬は多い

ステロイド骨格

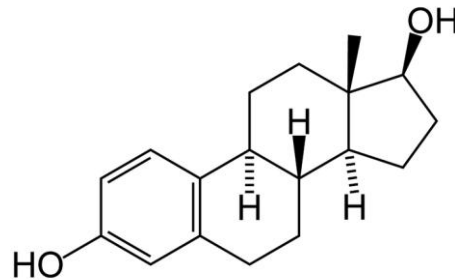


6員環が3つ、5員環がひとつジグザグにつながった構造
全体として平面的で剛直
自然界に極めて広く分布する

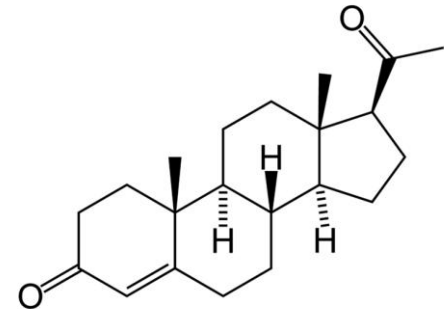
ステロイド骨格を持つ物質



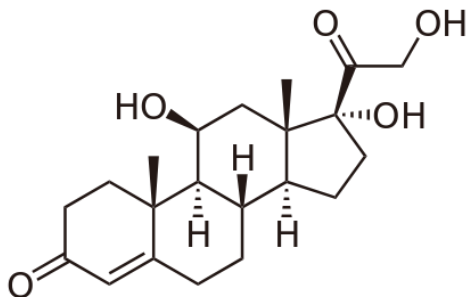
テストステロン
(男性ホルモン)



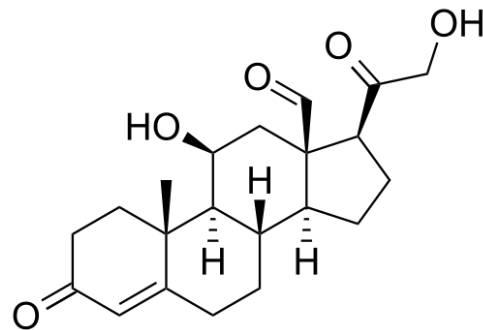
エストラジオール
(女性ホルモン)



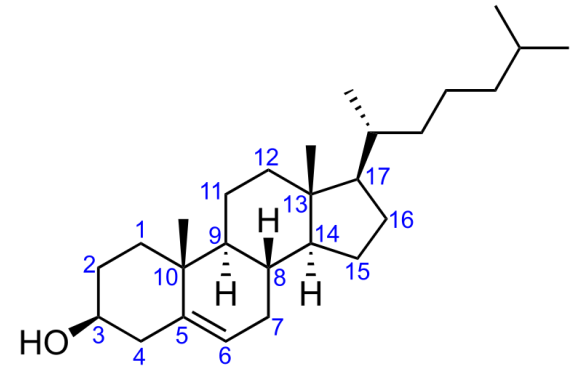
プロゲステロン
(黄体ホルモン)



コルチゾン
(副腎皮質ホルモン)
免疫系など



アルドステロン
(副腎皮質ホルモン)
血圧維持など



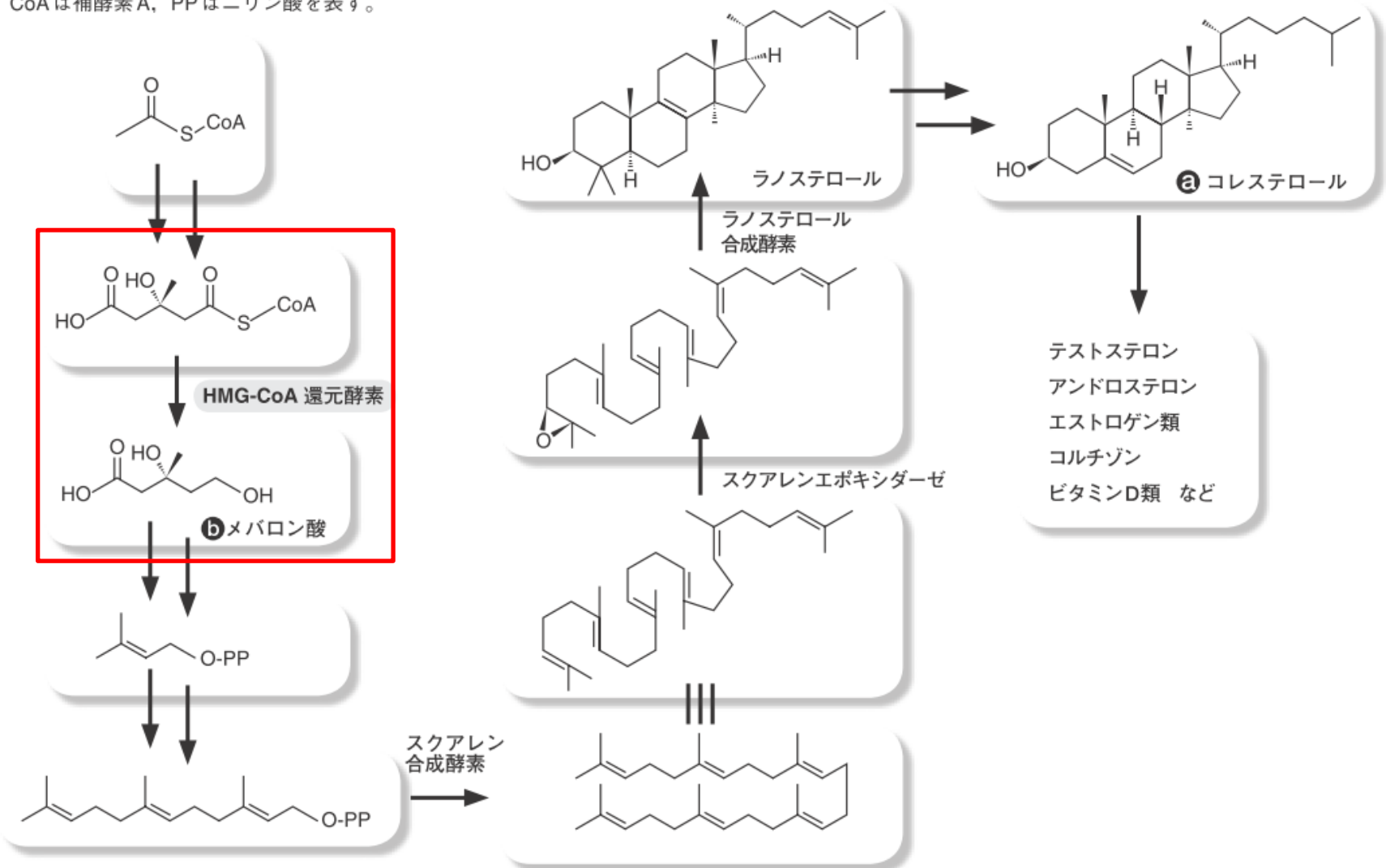
コレステロール
細胞膜などに存在

その他、広い範囲の生物がステロイド骨格を利用している

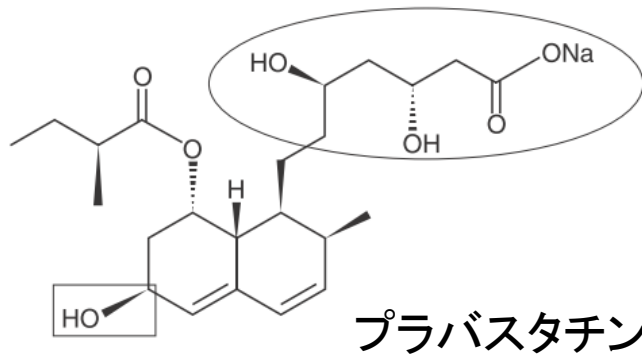
ステロイド骨格の形成

図1 コレステロールの生合成経路

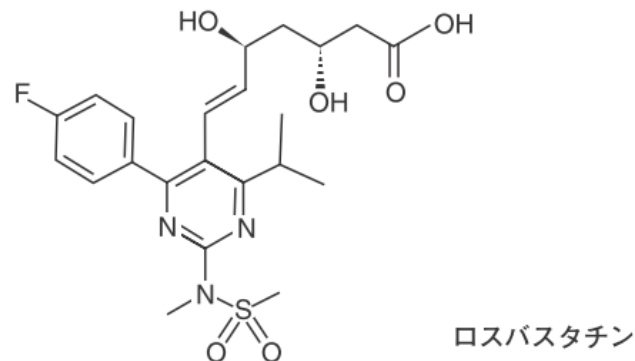
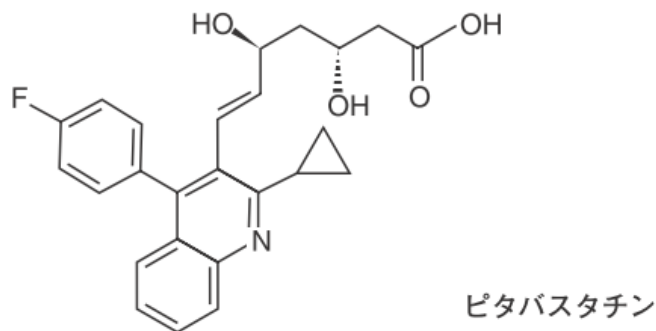
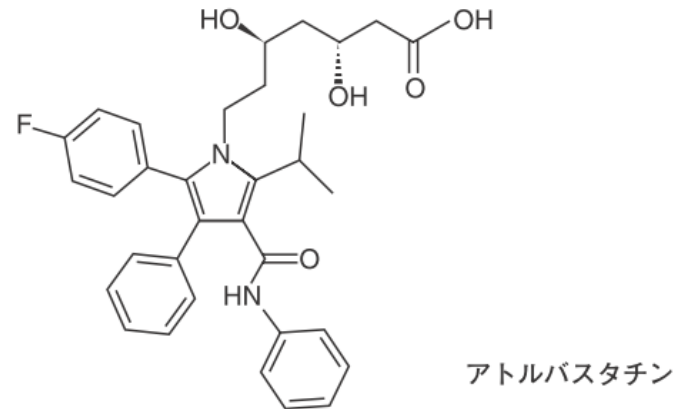
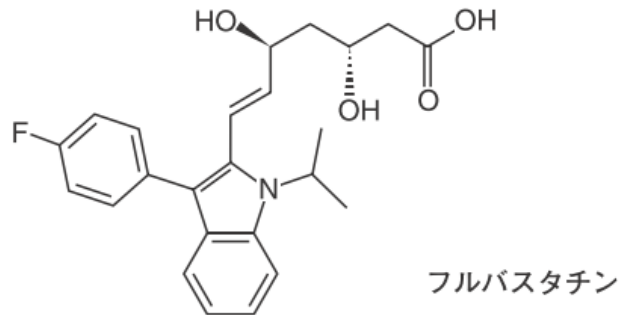
CoAは補酵素A, PPはピリン酸を表す。



HMG-CoA還元酵素阻害剤(スタチン)



三共(現・第一三共)の遠藤章博士が発見
コレステロール低下薬としてベストセラーになった
スタチン全体では年間3兆円を売り上げた



今回のまとめ

- ・テルペンは、イソプレン単位が数個、Head-to-tail結合して形成された化合物群
- ・モノテルペン・セスキテルペンは香料など、ジテルペンなどは生理活性物質として重要
- ・カルボカチオンの反応を経由し、複雑な骨格が形成される
- ・ステロイドは自然界に広く分布し、体内のホルモンなどとして重要な物質
- ・生合成経路を抑える物質は、高脂血症治療薬として重要