

放射線科学

秋を彩るマユミの紅色の実の成分の分子構造

佐々木 教祐

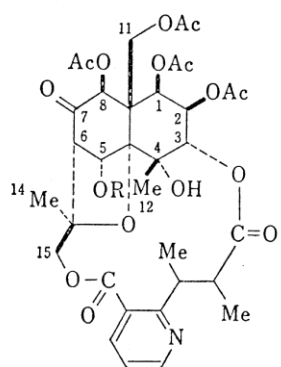
10月の終わり、紅葉を楽しむため、久しぶりに木曾街道の情緒を残す島崎藤村の「夜明け前」で有名な馬籠（まごめ）の宿に行った。ここは藤村生誕の地で江戸時代の佇まいを残す町並がよく保存されている所である。そして「夜明け前」の書き出しの部分「木曾路はすべて山の中である。あるところは岨づたひに行く崖の道であり、あるところは数十間の深きに臨む木曾川の岸であり、あるところは山の尾をめぐる谷の入口である。螂螂」の舞台である馬籠から妻籠への旧中山道を歩いてみた。この夏の猛暑のせい、木々の色づきが少し遅れているように感じられたが爽やかな一日を過ごさせてもらった。街道沿いの庭先にはマユミの8～10ミリの四角な淡紅色の実がはじけて赤い仮種皮に包まれた種子を見せているのがひととき目を引いた。江戸時代そのままの古い家並が復元された馬籠、妻籠、中山道の面影を残した3時間あまりのハイキングコースなどは、久しぶりにのんびりとした気持ちを取り戻させてくれた。

マユミはニシキギ科に属し、日本名「真弓」は、昔この強靱な材で弓を作ったことから来ている。ドイツでは実のはじけた赤い仮種皮がカトリックの僧帽に似ていることから「坊主の小帽子」と呼ばれているとのことである。日本では各地の山野に見られる落葉する低木で、高さは普通3～5メートル、大きいものでは15メートルに達するものもある。樹皮は灰白色で、老木になると縦に少し裂ける。5～6月、前年の枝の基部から長さ3～6センチの柄のある集散花序を出し直径8ミリの淡緑色の花を付ける。雌雄異種で雄株は実を付けない。秋になると淡紅色のさく果が深く4つに裂け赤い仮種皮に包まれた種子が現れる。実の美しさから庭木、公園樹、盆栽に使われている。

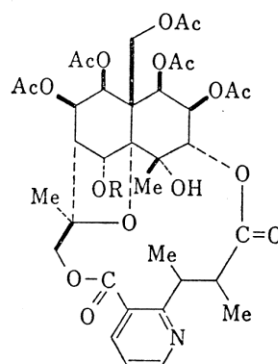
この植物と同じニシキギ科のニシキギの赤い実は毛ジラミを殺すのに使われたこともあり、地方によってはシラミゴロシと呼ばれる。ヨーロッパに自生する欧州マユミは民間薬として使用された記録があり、薬理作用の興味から成分の研究がかなり古くからなされていた。その中にアルカロイドが含まれていることが報告された。これらのアルカロイド成分の分子構造が未だ明らかになっていなかったため、この構造解明のため30年ほど前に名古屋大学理学部の平



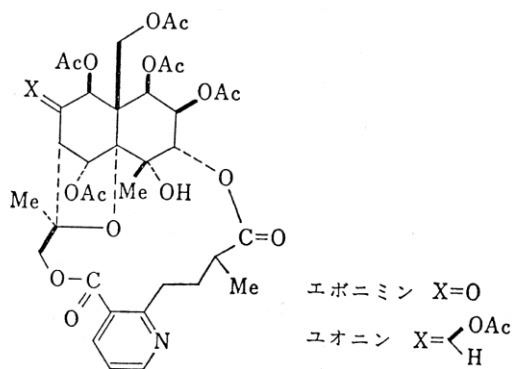
紅色の実をつけたマユミ(旧中山道妻籠宿で撮影)



エボニン R=Ac
ネオエボニン R=H



ユオニン R=Ac
ネオユオニン R=H



エボニン X=O
ユオニン X=H

田義正教授の研究室でX線を使って構造解析をしたものの一つである。

その時は、10月中旬から11月上旬にかけて、伊吹山のスキー場付近、茶臼山（長野県側）、藤原岳（三重県）においてマユミの実を採集した。乾燥し、粉末にした果実をヘキサンに浸し、そこに溶けてきたアルカロイドを分離すると図に示した6種類の構造を持つアルカロイドが見つかった。これらの分子構造は未知であったのでエボニンのRの位置にアセチル基の代わりにブロムアセチル基を導入し、臭素の位置を目標にしてX線結晶構造解析を行い、エボニンが図に示した分子構造を持つ新しいアルカロイドであることを明らかにした。また絶対構造も図に示したものであることを証明した。

有機化合物の分子構造を鏡に映したとき、鏡の中の分子の形（鏡像）とそれ自身の形を鏡像の関係にあると言う。普通これを左手と右手の関係に例えて説明し、植物などに含まれている複雑な物質は一般に自分自身の構造と鏡像とは一致しない。この2つの相異なる鏡像同士を鏡像体と呼ぶ。例としてはグリシン以外のアミノ酸はすべて鏡像体である。絶対構造を決定すると言うことは、この鏡像体の内のどちらがその化合物の構造かを定めることで、X線結晶構造解析法で決定するには原子量の大きい原子、例えば臭素やヨウ素のような原子にX線を照射したときに起きる異常分散の大きさの違いを使う。

エボニンの分子構造決定のために、臭素原子を導入した。これは、X線結晶構造解析法では直接にその構造を決定できないことによる。構造決定の計算には、反射強度と位相の大きさが必要だが、実験で得られるものは反射強度だけで位相が分からない。そこで原子量の大きい原子（重原子と呼ぶ）を目標にして、まずこの位置を決定し、これを頼りに正しい位相に近づけていく。この方法はエボニンのように原子の数の少ないものは、今ではほとんど使う必要がなくなり、直接決定できるようになったが、蛋白質のような原子の数がエボニンの100倍にも達するような物質の構造決定には今でも必要である。蛋白質で重原子を導入するには、重原子を含んだ溶液の中に蛋白質の結晶を入れておくと、結晶の中に重原子が染み込んで行って安定なところに付着したり、結合して固定される。蛋白質結晶は普通50%以上の水を含んでいるので、その水の層を通過して分子の中に入っていく。

蛋白質構造解析の草分けでノーベル賞受賞者のホジキン先生が昨年7月、84歳で亡くなられた。偉大な科学者であり、教育者であり、平和運動家であった。今蛋白質構造解析は花盛りである。

（名古屋大学医療技術短期大学部教授）