

氏名(本籍)	ムアンザ・ンコンゴロ・ダヴェ (ザイール)				
学位の種類	理学博士				
学位記番号	博甲第354号				
学位授与年月日	昭和61年3月25日				
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当				
審査研究科	化学研究科				
学位論文題目	Structural Studies on New Terpenoid Metabolites from a <i>Caprifoliaceae</i> Plant and <i>Dictyotaceae</i> Seaweeds. (スイカズラ科の植物およびアミジグサ科の海藻の新テルペン性代謝物質の構造研究)				
主査	筑波大学教授	理学博士	柿澤	寛	
副査	筑波大学教授	理学博士	表美	守	
副査	筑波大学教授	理学博士	原田	馨	

論 文 の 要 旨

ファルネソールおよびゲラニルゲラニオールに由来するテルペノイド類は生物界に於て多様な物質群を形成し特異な生理作用と化学構造を有している。特に海洋生物は生棲環境および進化過程から特殊な物質の存在が期待されている。本研究はスイカズラ科の植物ムシカリ (*Viburnum furcatum*) および褐藻シワヤハズ (*Dictyopteris undulata*), アミジグサ (*Dictyota dichotoma*) から新しいテルペノイド代謝産物を単離しその化学構造を明らかにしたものであり、論文は3章から構成されている。

1章 ムシカリのイリドイド配糖体

ムシカリの葉のメタノール抽出物から3種類の新苦味配糖体、フルカトシド-A, -B, および-C, を単離した。フルカトシド-A, $C_{32}H_{42}O_{14}$, は赤外吸収スペクトルからクマロイル基および糖の存在が推定されたが、さらにWeifferringテストからイリドイド骨格を有するモノテルペノイド配糖体であると予想された。このことは塩酸で加水分解するグルコースとクマル酸が得られることによって確認された。ペンタアセチル-Aのメタノリシスによって生じたイリドイド性物質の核磁気共鳴スペクトルを詳細に検討することによりこの分解物は3環性の特異な骨格を有していることが明らかになった。さらにフルカトシドAにはイソバレロイル基がアセタール炭素に結合していることが各種のスペクトルによって検出され、立体配置も含め全構造が決定された。

フルカトシド-Bは-Aのクマル酸部分の立体異性体であることが明らかになり、またフルカドシド-Cはグルコースの代りにアローズが結合したイリドイド配糖体であると決定された。これら3種の配糖体は高度に酸素化されたモノテルペノイドであるため生合成経路に関する考察もなされた。

2章 シワヤハズの魚毒成分

アミジグサ科の海藻シワヤハズの抽出液がヒメダカに対して強い毒性を示すことから、カラムクロマトグラフなどを用いて活性物質の分離をおこない8種類のプレニル芳香族化合物を得た。これらの物質は3~20ppmの濃度で殺魚性を示した。

活性物質の一つであるクロマゾナロールは4環性クマラン骨格を有する物質であったが8位の不斉炭素原子の立体配置は未決定であった。360MHzの核磁気共鳴装置を用い二次元スペクトル(COSYおよびNOESY)を詳細に検討することにより立体構造を明らかにした。ヒドロベンゾフラン骨格をもつイソクロマゾナロールの立体配置は核磁気共鳴スペクトルに於けるNO効果を測定することによって決定した。ジクテクロメノールはファルネシルヒドロキノンに由来するクロマン型の物質であったが、これは生体内に於ける前記クロマゾナロール類の生合成中間体と考えられる。

3章 アミジグサのテルペノイド

アミジグサは基本骨格の著しく異なるテルペン類を多種類含有し、産地によっても単離させる物質が著しく異なるという興味深い海藻であるため、諸外国に於ても化学的な研究が行われている。著者は沖縄産のアミジグサから十数種のジテルペンを単離し構造決定を行った。構造決定は主として核磁気共鳴および質量スペクトルなどの物理的な方法によったが、クレヌラアセタールは分子内に8員環が存在するため測定中にコンホーメイションが振動して明確なスペクトルを示さなかった。著者は化学反応によってこの物質の構造を決定するとともに、酸によってCannizzaro反応が起るといふ珍しい現象を見出した。またジクテトリオール側の側鎖の立体配置は稀土類元素を用いる円偏光二色性スペクトルから推定されていたが、著者が新たに見出したイソジクテトリオールもこれと同一のスペクトルを示すことから、トリオール類の立体配置はCDスペクトル法によっては決定出来ないことを明らかにするとともに、化学的方法によってこれらの物質の立体構造を決定した。

審 査 の 要 旨

本研究に於て著者は陸上植物から3種の新物質を単離しその分子構造を決定するとともに海藻類から陸上植物には存在しない全く新しいタイプの物質を見出しその構造を決定し、さらに生合成経路を明らかにしている。また立体構造の決定に広く用いられている円偏光二色性スペクトル法の限界を明らかにするとともに改善を行っている。これらの研究は天然物化学の進歩に大きく貢献する

ものと評価される。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。