

氏名(本籍) 川上義之(広島県)

学位の種類 理学博士

学位記番号 博乙第454号

学位授与年月日 昭和63年3月25日

学位授与の要件 学位規則第5条第2項該当

審査研究科 化学研究科

学位論文題目 Structural Studies on Polyisoprenoids
(ポリイソプレノイドの構造研究)

主査 筑波大学教授 理学博士 柿澤寛

副査 筑波大学教授 工学博士 安藤亘

副査 筑波大学教授 理学博士 原田馨

副査 筑波大学教授 工学博士 古川尚道

論文の要旨

この論文は微生物および植物から生理活性物質を単離しその化学構造を明らかにするために、放射菌の培養液から2種類の抗菌性物質、ツヅラフジ科の植物から13種のフラノジテルペン、コウゾから7種のプレニルフェノール、褐藻サナダグサから3種の新奇ジテルペンを単離し、スペクトル的手法を主にして化学構造を決定したものであり、4章から成っている。第1章はストレプトスライシン型抗菌性物質のN-メチルグロサミン部分に結合しているカルバモイル基の結合位置に関するものである。まずこの抗生物質および部分加水分解物のPMRおよびCMRスペクトルの帰属を行い、グロサミン部分のプロトンの化学シフトは非置換物質に比べてH-2は0.50ppm、H-4は0.39ppm低磁場シフトしていることを見出した。またこの物質のCMRスペクトルで2-Cは4.2ppm低磁場にシフトし、3-Cは4.0ppm高磁場シフトしているが、これはそれぞれ置換基の α -および β -効果で説明することができ、グルコサミンの結合位置を決定するとともに全構造を明らかにすることが出来た。

第2章はインドネシア産の薬用植物 *Arcangelisia flave* の成分研究に関するものであり、抽出物をクロマトグラフィーで精製することにより13種の新奇物質を単離している。ついでこれらの物質の元素組成および基本的なスペクトル性質からいずれもクレロゲン骨格を有するフラノジテルペンであり、1位と17位および12位と20位の間に6員環ラクトンが形成されている持異な基本構造を有していることを推定している。夫々の物質はこの基本骨格にエポキシ基、水酸基などの官能基が結合したり立体配置が異なっているが、これらの点を明らかにするために ^1H および ^{13}C 核磁気共鳴の帰

属を従来のホモデカップリングおよびプロトンセレクトティブデカップリングのほかに LSPD 法および二次元相関スペクトル法を用いて行っている。さらに種々の官能基の立体配置は核 Overhauser 効果および二次元 NOESY 法を用いて研究し、絶対配置を含めすべての構造を決定している。

第 3 章はコウゾの根皮に含まれる生理活性物質に関するものであり、7 種の物質を単離しその構造を決定している。質量スペクトルに於ける親イオンの組成およびフラグメンテーションの解析により 7 種の物質はいずれもビフェニルプロバンの基本骨格に酸素官能基および 2 - 4 個のプレニル基の結合したものであることが明らかになった。さらにプレニル基の結合様式はプロトン間の Overhauser 効果を測定することによって決定したが、3 種の物質はプレニル基がオルト位に隣接するという新しいタイプの構造であった。

第 4 章はアミジグサ科の褐藻サナダグサから単離したジテルペンの構造に関するものであり、各種のスペクトルからゲルマクラン骨格をもつジテルペンであることを明らかにした。この物質は変動し易い立体配座を有しているが、核磁気共鳴スペクトルの温度変化からその動的な挙動を追究し、また分子動力学的方法によって解析することにより二種類の安定な立体配座の間の平衡状態にあることを明らかにした。

審 査 の 要 旨

生理活性を有する天然有機化合物の研究として著者は菌の代謝産物から 2 種、インドネシアの民間薬植物から 13 種、降血圧作用を有する植物・コウゾから 7 種、褐藻アミジグサから 1 種の新奇物質を単離し、その化学構造を明らかにしている。これらの物質は著しく複雑な化学構造を有しているため既存のスペクトル方法では構造解析が困難であるが、著者はその当時導入された高磁場型核磁気共鳴法とくに FT 型の装置を用い、新たに二次元的な手法を巧みに適用することによって解明している。これらの構造決定法に関する研究は、持異な生理作用を有する物質の発見とともに天然物化学の進歩に寄与するものと高く評価される。

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。