



# 岐阜大学機関リポジトリ

## Gifu University Institutional Repository

Title	Phloroglucinol Compounds from Eucalyptus spp. as Attachment-inhibitors against the Blue Mussel <i>Mytilus edulis galloprovincialis</i> ( 内容の要旨 )
Author(s)	Inder Pal Singh
Report No.(Doctoral Degree)	博士(農学) 甲第128号
Issue Date	1998-03-13
Type	博士論文
Version	
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/2469">http://hdl.handle.net/20.500.12099/2469</a>

この資料の著作権は、各資料の著者・学協会・出版社等に帰属します。

氏 名 (国籍)	Inder Pal Singh (インド)
学位の種類	博士(農学)
学位記番号	農博甲第128号
学位授与年月日	平成10年3月13日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科及び専攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	静岡大学
学位論文題目	Phloroglucinol Compounds from <i>Eucalyptus</i> spp. as Attachment-inhibitors against the Blue Mussel <i>Mytilus edulis</i> <i>galloprovincialis</i>
審査委員	主査 静岡大学教授 衛 藤 英 男 副査 静岡大学教授 坂 田 完 三 副査 岐阜大学教授 木 曾 眞 三 副査 信州大学教授 入 江 鎌 三 副査 静岡大学助教授 渡 邊 修 治

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

ユーカリから様々なフロログルシノール関連化合物が報告されている。それらの中には、マクロカルパール類、ユーグロバール類、シデロキシロンおよびロブスタジアールがあり、これらはユーカリ中に特異的に含まれる幅広い生理活性を有する化合物群である。そこで、著者は数種のユーカリの葉のメタノール抽出物についてムラサキイガイ (*Mytilus edulis galloprovincialis*) に対する付着忌避活性を測定し、その中から強い活性を示したアンプリフォリア種、グランディス種およびグロブラス種を選び研究を進めた。

まず、グランディス種の葉のメタノール抽出物から主要な活性物質としてシデロキシロナール A を単離した。この化合物は、現在までに発見されている付着忌避物質の中で最も強い活性〔基準となる硫酸銅の15倍(ユニット1560)〕であった。さらに、クロロホルム画分からグランディナールと命名した新規フロログルシノール二量体を単離した。グランディナールはスペクトルおよびクロマトの挙動から互変異性体の混合物であることが分かった。グランディナールの忌避活性は硫酸銅と同程度(ユニット100)で、シデロキシロナール A との活性の違いは、キノイド構造を持つことが原因と考えられた。次に、アンプリフォリア種の葉のメタノール抽出物のクロロホルム画分の探索によって、マクロカルパール am-1 と命名した新規マクロカルパールと3種の既知のマクロカルパール A, B および E を単離した。マクロカルパール am-1 は、イソペンチルフロログルシノールと 1,10-セコアロマデンドランが結合した化合物で、フロログルシノールと5員環と3員環をそれぞれ1つ有するユニークな化合物である。2つのマクロカル

パールHとKをグローブラス種から単離した。これらのマクロカルパール類はムラサキイガイに対して硫酸銅の1～3倍(ユニット100～300)を示した。さらに、グランディス種からフロログルシノールと $\gamma$ -テルピネンの結合した2つの新規ユーグロパールG6およびG7を単離した。これらは強い付着忌避活性を示さなかった。得られた化合物の構造と付着忌避活性の関係を明らかにするため、いくつかのフロログルシノール化合物を合成した。合成化合物中で、ジイソブタノイルフロログルシノール二水和物が硫酸銅の5倍(ユニット500)の強い付着忌避活性を示した。次に、グランディノールとイソペンテニル化合物から2種のグランディナール関連化合物を、生合成を模した立体特異的合成(DDQ存在下でのDiels-Alder反応)によって達成した。

以上の研究をまとめると、ユーカリの葉から5種の新規フロログルシノール化合物と5種の既知化合物を単離した。また、生合成を模した方法で2種のグランディナール関連化合物を合成し、単離した化合物と合成化合物を用いてそれらの構造と付着忌避活性の関係を議論した。今回得られた化合物および合成した化合物のいくつかは忌避活性が硫酸銅よりも高く、防汚物質としての利用の可能性が示唆された。

## 審 査 結 果 の 要 旨

平成10年1月27日(火)に静岡大学農学部において、審査員を含む関連教官、学生の出席のもと、Inder Pal Singh氏の博士論文の公開発表会が行われ、引き続き質疑応答が行われた。

Inder Pal Singh氏の博士論文は、ユーカリ中に特異的に含まれる幅広い生理活性を有する化合物群であるフロログルシノール関連化合物に注目し、数種のユーカリの葉のメタノール抽出物についてムラサキイガイ(*Mytilus edulis galloprovincialis*)に対する付着忌避活性を測定し、その中から強い活性を示したアンプリフォリア種、グランディス種およびグローブラス種を選び研究を進め、5種の新規フロログルシノール化合物と5種の既知化合物を単離し、さらに関連化合物を合成し、構造と活性の関係を議論したものである。

まず、グランディス種の葉から主要な活性物質としてシデロキシロナールAを単離した。シデロキシロナールAは、現在までに発見されている付着忌避物質の中で最も強い活性[基準となる硫酸銅の15倍(ユニット1560)]を示した。さらに、グランディナールと命名した新規フロログルシノール二量体を単離した。グランディナールはスペクトルおよびクロマトの挙動から互変異性体の混合物であることが分かった。グランディナールの忌避活性は硫酸銅と同程度(ユニット100)であった。シデロキシロナールAとの活性の違いは、キノイド構造を持つことが原因と考えられた。次に、アンプリフォリア種の葉のメタノール抽出物のクロロホルム画分の探索によって、マクロカルパールam-1と命名した新規マクロカルパールと3種の既知のマクロカルパールA、BおよびEを単離した。マクロカルパールam-1は、イソペンチルフロログルシノールと1,10-セコアロマデンドランが結合した化合物である。この化合物は、フロログルシノールと5員環と3員環をそれぞれ1つ有するユニークな化合物である。2つのマクロカルパールHとKをグローブラス種から単離した。これらマクロカルパール類はムラサキイガイに対して硫酸銅の1～3倍(ユニット100～300)を示した。さらに、グランディス種からフロログルシノールと $\gamma$ -テルピネンの結合した2つの新規ユーグロパールG6およびG7を単離した。これらは強い付着忌避活性を示さなかった。

以上得られた化合物の構造と付着忌避活性の関係を明らかにするため、さらに、い

くつかのフロログルシノール化合物を合成した。合成化合物中で、ジイソブタノイルフロログルシノール二水和物が硫酸銅の5倍（ユニット500）の強い付着忌避活性を示した。次に、グランディノールとイソペンテニル化合物から2種のグランディナル関連化合物を、生合成を模した立体特異的合成（DDQ存在下でのDiels-Alder反応）によって達成した。今回得られた化合物および合成した化合物のいくつかは忌避活性が硫酸銅よりも高く、防汚物質としての利用の可能性が示唆された。

以上について、審査委員全員一致で本論分が岐阜大学大学院連合農学研究科の学位論文として十分価値あるものと認めた。

「基礎となる学術論文」

1. A new macrocarpal-am-1 from *Eucalyptus amplifolia*  
Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, **59** (1995) 2330-2332.
2. Potent attachment-inhibiting and -promoting substances for the blue mussel, *Mytilus edulis galloprovincialis*, from two species of *Eucalyptus*  
Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, **60** (1996) 1522-1523.
3. Grandinal, a new phloroglucinol dimer from *Eucalyptus grandis*  
Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, **61** (1997) 921-923.
4. Flavonoids and stilbenes as repellents against the blue mussel, *Mytilus edulis galloprovincialis*  
Natural Product Sciences, **3** (1997) 49-54.
5. Biological activities of phloroglucinol derivatives from *Eucalyptus* spp.  
Natural Product Sciences, **3** (1997) 1-7.
6. Euglobals-G6 and -G7, two new phloroglucinol-monoterpene adducts from *Eucalyptus grandis*  
Phytochemistry, in press