



Title	Isolation, structure determination, and chemical synthesis of acyl glucoses from <i>Solanum pennellii</i> and investigation of their biological activities [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Masimbula, Vidanalage Rishni Samindika Masimbula
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(農学)
Dissertation Number	甲第15149号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/87216">https://hdl.handle.net/2115/87216</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Masimbula Vidanalage Rishni_Samindika Masimbula_review.pdf, 審査の要旨



## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（農学） 氏名 Masimbula Vidanalage Rishni  
Samindika Masimbula

審査担当者	主査	教授	松浦英幸
	副査	教授	橋本誠
	副査	助教	北岡直樹
	副査	教授	高橋公咲（東京農業大学）

### 学位論文題名

Isolation, structure determination, and chemical synthesis of acyl glucoses from *Solanum pennellii* and investigation of their biological activities

(*Solanum pennellii* 由来の新規アシルグルコースの単離，構造決定，化学合成，およびその生物活性の生物有機化学的研究)

本論文は英文 94 頁，図 17，表 5，5 章，およびチャート集（117 頁，補足図 115）からなり，参考論文 2 編が付されている。

植物は，防御，成長，繁殖のために二次代謝産物と呼ばれる，何千もの特殊な代謝産物を生産している。アシル化糖は，葉面上のトライコームと呼ばれる構造体で生産・貯蔵される二次代謝産物であり，さまざまな植物より発見，報告されている。*Solanum pennellii* は，ナス科に属する野生型トマトであり，そのアシル化糖の基本骨格は，グルコースまたはスクロース部位にモノ，ジまたはトリ脂肪酸が結合したもので，その脂肪酸炭素鎖長は 2~12 である。アシル化糖は，除草剤，微生物増殖抑制剤など生理活性が見出され，食品添加物の一成分としても使用されるので，農業，医薬，食品産業において重要な役割を担っている。しかし，アシル化糖のうち糖部分をグルコースとするアシルグルコース (AcGlc) はグルコース部位の C-1 で異性化するため，その単離・同定が困難である。さらに，側鎖を構成する脂肪酸は多種，多様存在するため，その化学構造の決定は困難を極める。本研究は，AcGlc の  $\alpha$ ， $\beta$  異性体をどちらかの異性体に固定化する戦略を用い，新規 AcGlc の単離・同定を行ったものである。更には，AcGlc の全合成を達成し，その生物活性にも検討を加え，これらの結果をまとめたものである。

### 1. AcGlc の単離と同定

新規 AcGlc の単離は，*S. pennellii* のエタノール抽出物を 2, 4, 6-tris (benzyloxy)-1, 3, 5-triazine で処理し，シリカゲルカラムクロマトグラフィー，HPLC を用いて行われ，ジベンジル化 Pennelliiside D を得た。1 次元および 2 次元 NMR スペクトルで構造決定を行い，ジベンジル化 Pennelliiside D の化学構造を決定した。その後，パラジウム/炭素を用いて  $H_2$  雰囲気下でベンジル基を除去し，

Pennelliiside D を得た. その化学構造は, 1 次元および 2 次元 NMR スペクトルを元に, 3,4-*O*-diisobutyryl-2-*O*- (2-methylbutyryl) -D-glucose と決定され, 新規化合物として報告がなされている.

## 2. Pennelliiside の合成

これまでの研究において, 数種のアシル化糖には 2-メチルブチリル酸側鎖を含むものがあることが報告されているが, その絶対配置は明らかにされていない. 本研究では,  $\beta$ -D-アセチルグルコースを出発物質として, Pennelliiside D の 2-methylbutyryl 脂肪酸部分の *R* および *S* の 2 つの異性体の全合成が行われている. 1 次元および 2 次元 NMR スペクトル, 旋光度の比較検討により, Pennelliiside D に存在する 2-methylbutyryl 脂肪酸側鎖部分の絶対配置を *S* と決定した. 次にパラジウム/炭素を用いて  $H_2$  雰囲気下, ベンジル基を除去し Pennelliiside D, 3,4-*O*-diisobutyryl-2-*O*-((*S*)-2-methylbutyryl)-D-glucose の全合成を達成した. さらに, 既に同定されている 2 つの AcGlc, ジベンジル Pennelliiside A および B の全合成にも成功している.

## 3. Pennelliiside D の生物活性

アシルスクロースが種子成長阻害作用を示すことは, これまでにも報告されている. また, シロイヌナズナでは, イソプロピル基を有する長鎖脂肪酸がより強力な根の伸長阻害作用を示すことが報告されている. そこで, *A. thaliana* を用いて, Pennelliiside D およびその側鎖脂肪酸の発根活性を検討した. その結果, Pennelliiside D および側鎖を構成する脂肪酸は, いずれの濃度においても発根阻害活性を示さないことが示された. 植物の 2 次代謝産物の生合成は環境の変化や, 各種植物ホルモンの作用によって影響を受ける. *S. pennelli* は湿害を被りやすい植物であることからこの点に注目し実験を行なったが, 過灌水の状態においては Pennelliiside 類の蓄積量には変化がないことが示された. 植物ホルモンの作用については空気伝播の methyl jasmonate および methylsalicylate を用いて検討がなされた. 両化合物処理によって, Pennelliiside D の内生量の上昇が確認された. 本発見は植物ホルモンの作用によって AcGlc の生合成が何らかの影響を受けることを初めて示したもので, 今後の AcGlc の生理学的意義の解明など興味の持たれるところである.

以上, 本研究では天然物の単離, 精製, 構造決定, 全合成研究を通じて, 新規 AcGlc の取得, その全合成法の確立, 生物活性の検討を行ったものである. 本研究の成果は AcGlc の生物学的意義を解明する上で重要な知見を与え, 本研究分野の研究発展に大きく寄与するものである.

よって審査員一同は, Masimbula Vidanalage Rishni Samindika Masimbula が博士 (農学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた.