



Title	トリテルペノイドを指標とした日本産Polypodium属シダ植物の研究
Author(s)	荒井, 洋子
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34760">https://hdl.handle.net/11094/34760</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	荒井洋子
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 6589 号
学位授与の日付	昭和 59 年 8 月 6 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	トリテルペノイドを指標とした日本産 <i>Polypodium</i> 属シダ植物の研究
論文審査委員	(主査) 教授 北川勲 (副査) 教授 池原森男 教授 枝井雅一郎 教授 田村恭光

## 論文内容の要旨

## 序論

*Polypodium* 属はウラボシ科 Polypodiaceae に属し, Copeland の解釈によるとアオネカズラ *Polypodium niponicum* Nakai, タイワンアオネカズラ *P. formosanum* Nakai, アマミアオネカズラ *P. amamianum* Tagawa, ミョウギシダ *P. someyae* Yatabe, オシャグジデンダ *P. fauriei* Christ, オオエゾデンダ *P. vulgare* Linn., エゾデンダ *P. virginianum* Linn. の 7 種が日本に産する。

本属は北半球温帯および南米を中心に約 75 種が知られているが, その分類は多くの説があり, 一定していない。著者はシダ植物に見出される成分特にトリテルペノイドの化学的研究と, 成分を基礎に置いた分類(ケモタキソノミー)に興味を持ち研究に着手した。シダ植物のこれ等の成分としては, ウラジロ, オシダ, ハコネシダ, クジャクシダをはじめ多くの植物から, 多数の hopane, migrated hopane 群化合物が, 主に炭化水素として見出されたが, 1 属について各種植物の成分を比較, 検討した系統的研究はなされていない。

## 本論

第 1 章 *Polypodium* 属シダ植物, アオネカズラ, タイワンアオネカズラ, アマミアオネカズラ, ミョウギシダ, オシャグジデンダ, オオエゾデンダならびにエゾデンダのトリテルペノイドの単離  
日本各地で採集した *Polypodium* 属シダ植物から得られ化合物は以下の通りである。

hopane group : hop-22(29)-ene (1), hop-21-ene (2), hop-17(21)-ene (3), 17 $\beta$ , 21 $\beta$ -epoxyhopane (4), dryocrassol (5), dryocrassyl acetate (6), 22-hydroxyhopane (7), 22-acetoxyhopane (8).

isohopane group :  $21\alpha$  H-hop-22(29)-ene (**9**),  $21\alpha$  H-22-hydroxyhopane (**10**).

neohopane group : neohop-13(18)-ene (**11**).

fernane group : fern-7-ene (**12**), fern-8-ene (**13**), fern-9(11)-ene (**14**), fern-7, 9(11)-diene (**15**), 12-oxofern-9(11)-ene (**16**).

filicane group : filic-3-ene (**17**).

trisnorhopane group :  $17\alpha$  H-trisnorhopan-21-one (**18**).

serratane group : serrat-14-ene (**19**).

oleanane group : olean-18-ene (**20**), olean-12-ene (**21**), oleana-11, 13(18)-diene (**22**), germanicyl acetate (**23**),  $\beta$ -amyrin acetate (**24**), oleana-11, 13(18)-dienyl acetate (**25**).

taraxerane group : taraxer-14-ene (**26**), 16-oxotaraxer-14-ene (**27**),  $7\alpha$ -hydroxy-taraxer-14-ene (**28**).

multiflorane group : multiflor-7-ene (**29**), multiflor-8-ene (**30**), multiflor-9(11)-ene (**31**), multiflor-7-en-3 $\beta$ -yl acetate (**32**).

friedelane group : friedel-3-ene (**33**), 2-oxofriedel-3-ene (**34**).

taraxastane group :  $\Psi$ -taraxastene (**35**).

cycloartane, lanostane group : (24R)-cyclolaudenyl acetate (**36**), (24R)-cyclomargenyl acetate (**37**), (24R)-cyclolaudenone (**38**), (24R)-cyclomargenone (**39**), (24R)-cyclolaudenol (**40**), (24R)-cyclomargenol (**41**), cycloartanyl acetate (**42**), 31-norcycloartanyl acetate (**43**), 31-norcyclolaudenyl acetate (**44**), 24-methylenecycloartanyl acetate (**45**), cycloecalenyl acetate (**46**), 24, 24-dimethylcycloart-25-en-3 $\beta$ -yl acetate (**47**), 31-nor-24-ethylanosta-8, 25-dien-3 $\beta$ -yl acetate (**48**).

dammara group : (20R)-dammara-13(18), 24-diene (**49**), dammara-17(20), 24-diene (**50**).

euphane group : eupha-7, 24-diene (**51**).

methyl sterols :  $4\alpha$ ,  $24\alpha$ -dimethylchoesta-7, 25-dien-3 $\beta$ -yl acetate (**52**),  $4\alpha$ -methyl- $24\alpha$ -ethylchoesta-7, 25-dien-3 $\beta$ -yl acetate (**53**).

labdane group : (13S)-dihydroalepteric acid acetate (**54**), (13S)-dihydroalepteric acid (**55**).

## 第2章 Hopane, migrated hopane, isohopane, serratane群化合物の同定

化合物**1**より**19**までは標品との直接比較によって同定した。**9**, **10**, **16**は天然物としてはじめて証明されたものである。

## 第3章 Oleanane, migrated oleanane群化合物の構造

化合物**20**, **23**, **21**, **24**, **26**, **29**, **33**, **35**等は対応するhopane系化合物と比較すると<sup>1</sup>H-NMRやMSスペクトルにおいて多くの関連性がみいだされ、構造決定や同定に有用である。酸転移反応、及び既知化合物から誘導した標品との比較等によって構造を決定した。

## 第4章 Cycloartane系化合物の構造

36, 37は、cycloartane系化合物と推定され、側鎖の短縮等の反応によって構造を確認し更に、側鎖は24Rと決定した。その他、11種の化合物が得られ、分離や系統的確認ができることが判明した。

#### 第5章 その他の4環性トリテルペノイドの構造

49, 50, 51は5環性トリテルペノイドの対応する炭化水素および4環性化合物誘導体標品と比較し、更に既知化合物から誘導して構造を決定した。

#### 第6章 Labdane群化合物の構造

54, 55は、alepterolic acidと $[\alpha]_D$ ,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ 等の比較により(13S)-dihydroalepterolic acidおよびそのacetateと判明した。

#### 第7章 *Polypodium*属シダ植物のケモタキソノミー

Copelandの解釈による日本産*Polypodium*属シダ植物はトリテルペノイド成分を指標として見ると次の様な結果となる。即ち、oleanane, migrated oleanane群化合物を多数含むアオネカヅラのグループ、eupha-7, 24-dieneを含むミョウギシダ、serrateneを含むオオエゾデンダのグループの3つの系統の集合体であると考えられる。

#### 結論

1. 5環性トリテルペノイドではhopaneおよびmigrated hopane群化合物18種と共にoleanane, migrated oleanane群化合物16種が著量含有される。3 $\beta$ -olはシダ植物では極めて珍しくmigrated oleananeのそれは顕花植物でも数少ない例があるのみである。serratane群化合物も証明され、シダ植物中の化学成分の範囲が大きく拡大された。

2. 4環性トリテルペノイドのcycloartane群化合物が合計11種含まれる。24位にメチルまたはエチル基を持つ化合物では24R配置を持つことが明らかとなり、フィトステロールとの生合成的関連からきわめて興味深い結論に達した。またeuphaneやdammarane骨格を持つ炭化水素3種の存在がはじめて証明された。

3. トリテルペノイドを指標としたケモタキソノミーでは、日本産*Polypodium*属植物は、トリテルペノイドの生合成的関連から、非常に系統の異った3つの植物グループの集合体である事が明らかとなり分類に有用な示唆を与えるものと考えられる。

#### 論文の審査結果の要旨

*Polypodium*属シダ植物の分類は、多くの説があり一定していない。本論文は、*Polypodium*属シダ植物の化学成分、特にトリテルペノイドを、極めて詳細に比較検討し、数多くの新規トリテルペノイドの化学構造を解明し、天然物有機化学の分野での重要な成果を得るとともに、それらの成分分析に基づいて、外部形態のみに基礎をおく現在の*Polypodium*属シダ植物の分類に重要な示唆を与える知見を得ている。

以上の結果は、薬学博士の学位請求論文として充分、価値あるものと認められる。