

氏 名	平 井 伸 博 ひら い のぶ ひろ
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 博 第 361 号
学位授与の日付	昭 和 57 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 食 品 工 学 専 攻
学位論文題目	NEW CONJUGATED METABOLITES OF ABSCISIC ACID OCCURRING IN FRUITS (果実に存在する新複合型アブシジン酸代謝物質)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 清 水 弘 一 教 授 井 上 雄 三 教 授 藤 田 稔 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は, abscisic acid (ABA) の代謝経路を明らかにする目的で, 植物に含まれる ABA 代謝物質のうち複合型に焦点を絞り精査した研究成果をまとめたものである。その内容は次の諸点に要約される。

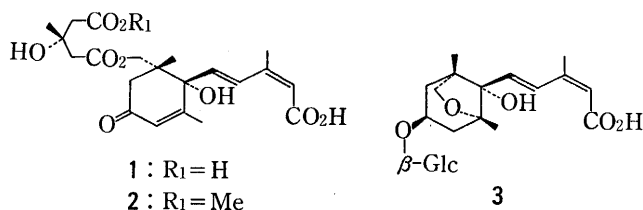
(1) 木本マメ科植物を対象として ABA 代謝物質を探索した結果, ハリエンジュ (*Robinia pseudacacia*) 豆果に新しい複合型代謝物質及びその関連化合物が含まれていることを見出した。その未熟豆果 19kg のメタノール抽出物を, 各種クロマトグラフ法を組み合わせることによって分離精製し, ABA (5.2mg), phaseic acid (PA, 9.6mg) とともに, 新規な複合型代謝物質 (1, 95mg) 及びその関連化合物 (2, 100mg) を単離した。主として機器分析の手法によって, 1 の構造を  $\beta$ -hydroxy- $\beta$ -methylglutarylhydroxyabscisic acid (HMG-HOABA) と決定した。2 はその monomethyl ester で, 溶媒抽出時にエステル交換によって生成した非天然誘導体と結論した。

(2) 1 のアシル側鎖, すなわち  $\beta$ -hydroxy- $\beta$ -methylglutaric acid (HMG) は分子内に対称面を有する二塩基酸であるが, 1 のように half ester に導びかれると 3 位炭素が不斉となる。3 位炭素の不斉が加水分解後も保持されるように遊離のカルボキシル基をジボランで選択的に還元してアルコールとし, 光学活性 mevalonolactone (MVA) を得た。この MVA は微量であったので, *S*-(-)- $\alpha$ -phenylethylamine でアミド化した後に HPLC 法で分離し, *R*-(-)-MVA と同定した。従って, 1 の HMG 側鎖は *R* の絶対配置を保持していることとなり, HOABA のアシル化は HMG-CoA による通常の機構によらないことを指摘した。

(3) 数種の果実抽出物をアルカリ処理すると ABA をはじめ PA, dihydrophaseic acid (DPA) などが遊離してくることから, それらの複合型の存在が推定されていた。そこで, 複合型 ABA 代謝物質を簡便迅速に検出できる分析法を新たに確立し, 12 種類の果実をスクリーニングすることにより, アボカド, トマト, モモ, プリンスメロン及びオレンジに複合型代謝物質が存在することを明らかにした。特にアボカ

ドには複合型代謝物質が高濃度で含まれていることを認めた。

(4) アボカド (*Persea americana*) 中の複合型代謝物質を明らかにするため、果肉 24kg を抽出精製し、新複合型代謝物質(3)を 42mg 単離した。3 は  $\beta$ -glucosidase で処理すると等モルの DPA と glucose を遊離すること、及び各種機器分析法によって dihydrophaseic acid-4'-*O*- $\beta$ -glucoside と推定し、合成によってその構造を確認した。



### 論文審査の結果の要旨

植物を水分欠乏状態におくと、気孔の閉鎖にともない葉中の abscisic acid (ABA) 量は激増する。増加した ABA は給水によって急速に減少しはじめる。このように、特定の器官における ABA 量は生合成と代謝分解とによって微妙に調節されていて、ABA と各種生理現象との関連性を理解するためには、生合成経路とともに代謝経路の解明が不可欠である。本論文は、ABA 代謝経路を確立するため、その生理的役割及び存在意義などにおいて特に不明な点の多い複合型 ABA 代謝物質の探索・単離と化学構造について検討した研究成果をまとめたものである。

まず、草本マメ科植物に多様な ABA 代謝物が遊離型で存在することから類推し、研究例の少ない同科の木本植物について代謝物質を検索することにより、ハリエンジュ (*Robinia pseudacacia*) 豆果に新規な複合型代謝物質及びその関連化合物が存在することを見出した。機器分析法によりそれぞれの化学構造を hydroxyabscisic acid (HOABA) のアシル誘導体である  $\beta$ -hydroxy- $\beta$ -methylglutarylhydroxyabscisic acid (HMG-HOABA) 1, 及びその monomethyl ester, 2 と決定した。HOABA はこれまでの代謝実験によって ABA から最初に生成する不安定な代謝中間体としてその存在が推定されていた重要な化合物で、この代謝物質を見出した本研究によって ABA から phaseic acid (PA) に至る代謝経路が確定した。

1及び2のアシル側鎖の絶対配置は、HMG-CoA によりアシル化されたとすれば *S* 配置を保持していなければならない。しかしながら、1のジボラン還元によって得られる mevalonolactone の絶対配置から、アシル側鎖の配置は予測とは逆の *R* であることを見出した。この結果は、HMG のアシル化には HMG-CoA による通常のアシル化以外の立体特異的な機構が存在することを示唆するものであり、興味深い。

さらに、複合型 ABA 代謝物質を系統的に検索するため、アルカリ加水分解と HPLC 法とを組み合わせた分析法を確立した。その方法によって数種の果実に PA をはじめ dihydrophaseic acid (DPA), epi-DPA などが複合型として存在することを見出した。新複合型 DPA を多く含むと予測されたアボカド (*Persea americana*) 果実からその単離を行い、それが dihydrophaseic acid-4'-*O*- $\beta$ -glucoside (3) であることを明らかにした。

以上のように、本論文は主要な植物ホルモンの一つである ABA の代謝経路について重要な新知見を加えたものであり、植物化学及び植物生理学に貢献するところが大きい。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。

