

中国産 *Castanopsis* 属植物のポリフェノール成分に関する 化学的研究

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 生命薬科学専攻 黄 永林

[目的]

Castanopsis (シイ) 属植物はブナ科の樹木であり、世界に 120 種ほどある。そのうち中国に 65 種が分布し、生育地のほとんどで森林を構成する重要な樹種である。また、さまざまな機能性が明らかにされているポリフェノール類を多く含み、民間薬として重要なものもあることから、今後資源植物として期待されている。しかし、ブナ科には分類学的に混乱している部分があり、属の数も 7 属~12 属といくつかの説がある。そこで著者は成分組成が多様な *Castanopsis* 属について、ポリフェノール成分を精査し新規機能性ポリフェノール成分の探索と構造解析を行うとともに、得られた成分を指標として植物類縁関係を化学成分で議論する化学分類 (chemotaxonomy) による検討が必要と考えた。そこでまず、中国南部に位置する広西植物研究所で中国産 *C. fissa*、*C. sclerophylla*、および *C. carlesii* の葉を採取し成分精査を行った。次に日本および中国各地で採集した *Castanopsis* 属と近縁ブナ科植物について、逆相 HPLC など成分を比較することで化学分類学的考察を行った。一部についてはインビトロでの活性評価も行った。

[実験と結果]

第 1 章 *Castanopsis fissa* のポリフェノール及び関連化合物と生物活性の評価¹

C. fissa の新鮮葉を 80% acetone で抽出し、各種カラムクロマトを繰り返すことにより、既知化合物 53 種と 2 種の新化合物 **21**、および **43** を得た。主成分は acylated quinic acid 類と triterpene HHDP ester 及び関連化合物であった。**43** はトリテルペンを構成アルコールとする特徴的な ellagitannin である。類似の成分が以前日本産 *C. sieboldii* と台湾産 *C. hystrix* から得られているが、それらは oleanane 型と ursane 型トリテルペンの複雑な混合物であるのに対して、今回 *C. fissa* より得られた化合物は oleanane 型と taraxastane 型のトリテルペンで、組成はシンプルであった。このことは、化学分類学的にも重要である。

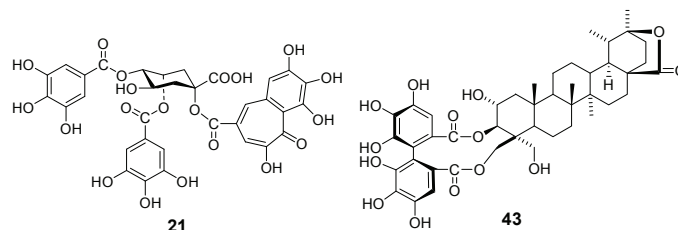


Figure 1. New compounds isolated from *C. fissa*

近年、抗酸化活性測定の方法とされている ORAC 法により *C. fissa* の主成分について評価した結果、主成分であるポリフェノールはいずれも高い ORAC 値を示した。そのうち、quinic acid に coumaroyl、または caffeoyl 基が結合しているも

のが特に高い ORAC 値を示した。また、リパーゼ阻害活性を測定した結果 ellagitannin の pedunculagin とフラボノール配糖体の myricitrin が高い阻害活性を示した。

第2章 *Castanopsis sclerophylla* のポリフェノール及び関連化合物^{2,3}

C. sclerophylla の新鮮葉を 80% acetone で抽出し、カラムクロマトを繰り返すことにより、既知化合物 60 種と 5 種の新化合物 **62**、**77**、**84**、**107**、および **108** を得た。主成分は ellagitannin と acylated quinic acid でありこの点が *C. fissa* と異なっていた。D-Glucopyranose、phenol glucoside、quinic acid、および (-)-shikimic acid

のさまざまな galloyl エステル類が含まれていることも特徴である。最も量の多い成分は valoneoyl 基を有する ellagitannin 2 量体の rugosin E であり、本植物を特徴づけている。*C. fissa* や日本と台湾産 *Castanopsis* 属植物から得られている triterpene HHDP ester は本植物には認められなかった。一方、cinchonain 関連化合物 (**102**–**108**) が含まれていたことは、日本産及び台湾産のものと同様であった。

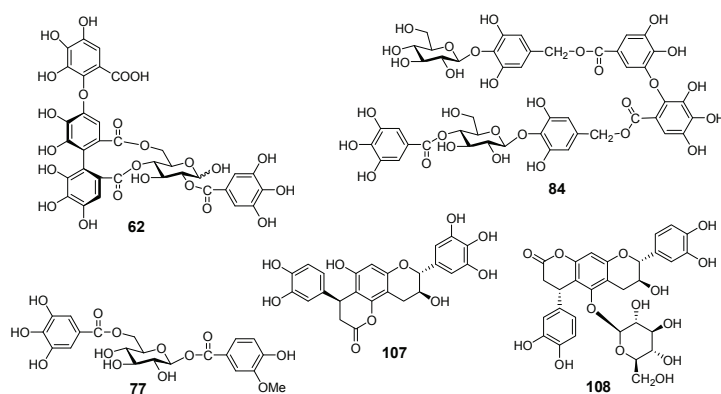


Figure 2. New compounds isolated from *C. sclerophylla*

第3章 *Castanopsis carlesii* のポリフェノール及び関連化合物

C. carlesii の新鮮葉を上記 2 種と同様に抽出し、カラムクロマトを繰り返すことにより、既知化合物 55 種と 2 種の新化合物 **122**、及び **123** を得た。このうち carlesiin B と命名した化合物 **123**

は、完全な対称構造をもった初めてのエラジタンニン 2 量体である。本植物の主成分は ellagitannin 類であるが、*C. fissa* や *C. sclerophylla* のものとは大きく異な

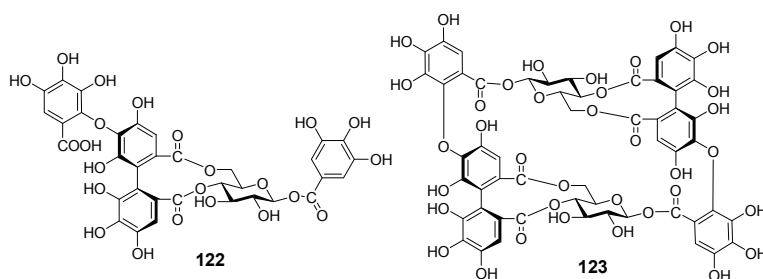


Figure 3. New compounds isolated from *C. carlesii*

っていた。Ellagitannin 類の構成アシル基として、上記植物の galloyl 基、HHDP 基、valoneoyl 基に加えて、tergalloyl 基が存在するため、組成は非常に複雑である。特に tergalloyl 基を持つ ellagitannin は本植物に特徴的であり、化学分類学的に重要である。*C. fissa*、*C. hystrix*、および *C. sieboldii* に認められた、triterpene HHDP ester や、*C. sclerophylla* に認められた cinchonain 関連化合物は、この植物には認められなかった。

第4章 中国及び日本産 *Castanopsis* 属植物と近縁植物の化学分類学的考察

最後に化学分類学的観点から上記 3 種の植物から得られた化合物を指標として、*Castanopsis* 属植物 19 種、*Quercus* 属植物 7 種、*Castanea* 属植物 2 種、*Lithocarpus* 属植物 2 種、*Cyclobalanopsis* 属植物 2 種の計 32 種について成分比較を行った。その結果 *Castanopsis* 属植物が、triterpene HHDP ester を含むグループと含まないグループに分けられ、それぞれのグループはさらにその他の成分の有無によってグループ分けが可能であることが示唆された。Triterpene HHDP ester 類は植物界で *Castanopsis* 属植物だけから分離されている。今回、これらの成分がそれぞれの種に特異的なものであることが強く示唆され、これらを分析することで種の同定も可能であると考えられる。

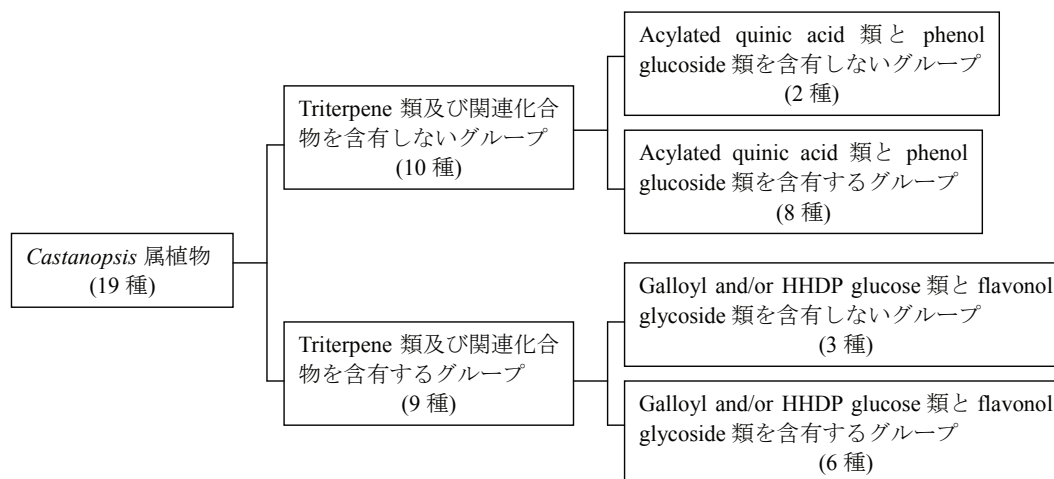


Figure 4. *Castanopsis* 属植物の含有成分による分類

[考察]

本研究では、9 種の新規化合物を含む多数の構造化学的に興味あるポリフェノール類を分離し、それらの構造を決定した。いずれの植物も抗酸化活性やリパーゼ阻害活性を示すポリフェノールを多く含むことから、今後 *Castanopsis* 属植物の機能性ポリフェノール資源としての利用が期待される。さらに本研究では成分を HPLC で比較することで、ブナ科属植物における *Castanopsis* 属植物の化学分類学上の基礎的データを提供した。また、*Castanopsis* 属の中において triterpene HHDP ester 類を特徴的な成分として含有する植物が明確に区別出来たことから、今後植物形態学および遺伝子による分類と合わせることで、これらの植物が新しい分類上の一グループとして位置付けられる可能性も示唆された。

[基礎となった学術論文]

1. Huang Y. L., Tsujita T., Tanaka T., Matsuo Y., Kouno I., Li D. P., Nonaka G., *Phytochemistry*, **72**, 2006-2014 (2011).
2. Huang Y. L., Matsuo Y., Tanaka T., Kouno I., Li D. P., Nonaka G., *Heterocycles*, **83**, 2321-2328 (2011).
3. Huang Y. L., Tanaka T., Matsuo Y., Kouno I., Li D. P., Nonaka G., *Phytochemistry Lett.*, **5**, 158-161 (2012).