博士（農　学）　李　　学　州

学 位 論 文 題 名

ヤナギ科樹木の抽出成分に関する研究

学位論文内容の要旨

短伐期広葉樹は森林バイオマスとして有望な天然資源であり、今後バイオマス資源として積極的な利用が期待されるものである。ヤナギ科（Salicaceae）樹木は成長が早く、立地に関して広範な適応性を有している。北海道において行われている短伐期育成試験で、オノエヤナギ（*Salix sachalinensis* Fr. schm.）、エゾノキヌヤナギ（*S. pet-susu* Kimura）、ドロヤナギ（*Populus maximowiczii* Henry）が資源として有望である結果を得ている。従って、本研究はこれら樹種の有効利用の一環として含有する抽出成分に着目し、単離した各成分の化学構造を明らかにし、成分利用の基礎的知見を得るために行ったものである。

第１章、第２章では緒言とヤナギ科樹木抽出成分の既往の研究を述べた。

第３章では、オノエヤナギ木部の抽出成分の検索を行った結果、オノエヤナギ木部より１０種のフェノール成分及び2, 6-dimethoxybenzoquinoneを単離した。１０種の成分は全てフェニルプロパン誘導体であり、この内２種はconiferyl aldehyde及びsinapyl aldehydeであった。他は全てフェニルプロパンの２、３量体からなりリグナンおよびネオリグナンである。

化合物Ⅰはsinapyl alcoholから生成されたリグナンであり、基本的にはtetrahydrofuran構造を示した。化合物Ⅰはtetrahydrofuran構造のcarbinol基がbenzoyl基とエステル結合をしていた。化合物Ⅰの構造を精査した結果、化合物Ⅰは2*S*, 3*R*, 4*R*, α^4*S* -(+)-tetrahydro-2, α^4 -bis-(4-hydroxy-3, 5-dimethoxyphenyl)-α^3-O-(4-hydroxybenzoyl)-3, 4-furandimethanol と同定した。また、化合物Ⅲは化合物Ⅰと同じ基本骨格を有するがⅠと異なりbenzyl位がethoxyl基で置換されている成分であった。一方、化合物Ⅵは、リグナンの(+)-syringaresinol と同定された。この成分は広葉樹リグナンとして知られており、現在その生理活性が注目されているもの

である。化合物 VII～XIは全て化合物 I、III、VIと同様 *p*-hydroxyphenylpropane 類から誘導された２、３量体であり、ネオリグナンである。基本的には arylglycerol-β-aryl ether 構造を持ち、この結合様式は樹木の native lignin の重要な結合様式であり、リグナンとリグニンの生成に極めて類似した生成過程が推測された。これらの化合物は arylglycerol にネオリグナンの dihydrobenzofuran 構造が結合したもの（VII、X）、conifenyl alcohol 及び sinapyl alcohol が結合した構造（VIII、IX）、さらに tetrahydrofuran 構造が結合した構造（XI）を有し、いずれも acyl化されている。又、VII ～XIは *threo* 及び *erythro* 体の混合物として単離された。オノエヤナギ木部から単離、同定された１１種の化合物中、I、III、VIII、IX、X、XIの６種は全て新しく同定された成分である。以上の結果は、木部リグニンとの関連、生合成及び木質化との観点から重要な知見を与えた。

第４章では、オノエヤナギ、ドロヤナギ及びエゾノキヌヤナギ葉の抽出成分の検索の結果、オノエヤナギ葉のアルコール抽出物より、１種のリグナン及び２種のフラボノイド類を単離した。これらの化合物は、ネオリグナンの 2, 3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-hydoxymethyl-5-ω-hydroxypropyl-7-methoxybenzofuran、ampeloptin 及び myricetinである。

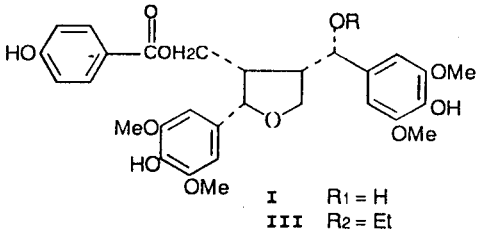
オノエヤナギ葉の他のフラボノイドは GLCで、taxifolin及び quercetinを確認した。この結果は木部と葉の抽出成分間に特徴的な差異のあることを示した。さらに木部及び葉に見られる dihydrobenzofuran 誘導体間で木部のそれの側鎖は propenalであり、一方、葉の成分の側鎖は propyl alcohol 構造を有し、組織間での差異が明らかになり、また木質化の過程で酸化されていることを示唆した。

GLC による分析の結果、オノエヤナギ葉の抽出成分はフラボノイドが顕著であり、特に、ampeloptinの収量は絶乾葉当たり約２.４％と算出された。従って、この成分は有望な利用対象の供給源となることを示唆した。ドロヤナギ葉のアルコール抽出物から単離された５種の化合物（XV～XIX）は、いずれも、salicin及びその関連化合物であった。この中、１種は salicinであり、他はいずれも新しく単離されたものである。５種の化合物の中、３種は *p*-hydroxybenzoylでアシル化されており、Salicaceaeの樹木成分の特徴を示した。エゾノキヌヤナギ葉の抽出物より quercitrinを単離した。その他 quercetin、kaempferol が GLC で確認されたが含有量は少ない。一方、ドロヤナギ葉の成分はオノエヤナギ、エゾノキヌヤナギとは異なり、salicinをはじめとするフェノール配糖体が主要成分である。HPLC によ

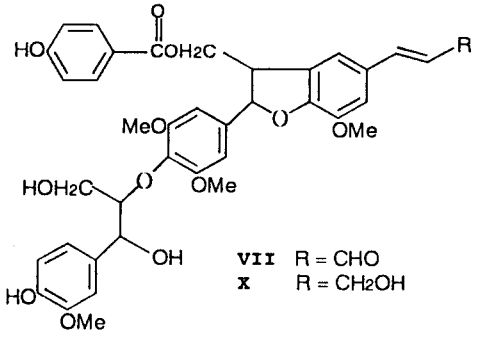
る定量分析の結果、化合物 XVIは５種の中で高い含有量を占めるが、オノエヤナギの ampcloptin の含有量に比べると極めて少ない。以上のように３樹種の葉の成分はかなり特徴的であった。従って、これら成分を利用の対象とした時、供給源としての樹種の選択が容易である事を示唆した。

第５章は以上の総合結論である。

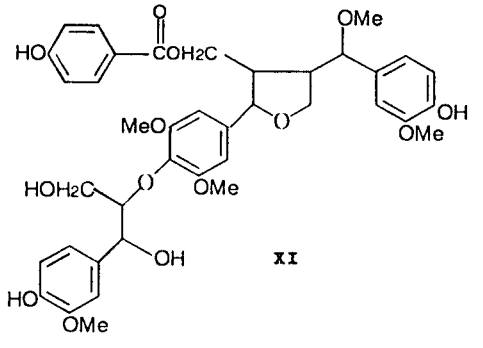
本研究において明らかとなったフェニルプロパン２、３量体、即ちリグナンおよびネオリグナンは木材化学の立場から木部のリグニン又は Brauns' リグニンの研究に重要な基礎的知見を与えた。また、リグナンの他、フラボノイド及びフェノール配糖体の存在はこれら抽出成分利用の有望な資源と考えられ、とくにオノエヤナギ葉の ampcloptin の約２．４％の含有量は極めて有用である。さらに本研究の結果は抽出成分が木部及び葉に特徴的に分布し、供給源としての選択を容易にし、特に今後短伐期広葉樹の総合利用に有意義な基礎的知見を与えたものと考えられる。



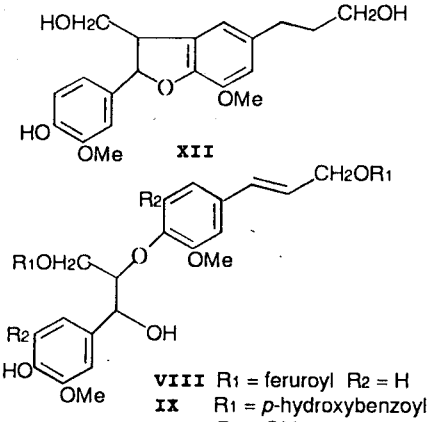
I R1 = H
III R2 = Et



VII R = CHO
X R = CH2OH

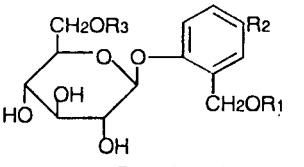


XI

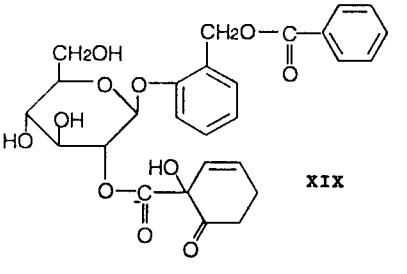


XII

VIII R1 = feruroyl R2 = H
IX R1 = *p*-hydroxybenzoyl
R2 = OMe



XV R1 = R2 = H
XVI R1 = benzoyl, R2 = R3 =H
XVII R1 = H, R2 = OH, R3 = benzoyl
XVIII R1 = R3 = H, R2 = OH



XIX

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　笹　谷　宜　志
副　査　教　授　寺　澤　　實
副　査　教　授　深　澤　和　三
副　査　助教授　佐　野　嘉　拓

学位論文題名

ヤナギ科樹木の抽出成分に関する研究

本論文は５章からなり、図９７、表８、文献１１２を含む総頁数２１１頁の和文論文であり、別に参考論文６編が添えられている。

ヤナギ科 Salicaceae の樹種は成長が早く、立地に対し広い適応性を有し、北海道において行われている短伐期育成試験はオノエヤナギ（ナガバヤナギ）Salix sachalinensis Fr.Schm., エゾノキヌヤナギ S.pet-susu Kimura, ドロヤナギ Populus maximowiczii Henry が資源として有望である結果を示し、今後積極的な利用が期待されている。

本論文はこれらの樹種の有効利用の一環として、含有される抽出成分に着目し、各成分の化学構造を明らかにし、成分利用への基礎的知見を得るために行われたものである。

本研究の結果は次のように要約される。

１）オノエヤナギ木部アルコール抽出物中、ジエチルエーテル可溶部より 2,6-dimethoxybenzoquinone の他、５種の化合物が単離された。この５種はいずれも $C_6 \cdot C_3$ 単位の誘導体であり、この中２種は coniferyl および sinapyl aldehyde と同定された。他の３種はすべて $C_6 \cdot C_3$ ２量体であり、その中の２種は tetrahydrofuran 構造をもち、１種は 2S,3R,4R, α^4S-(+)-tetrahydro-2, α^4-bis-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-α^3-O-(4-hydroxybenzoyl)-3,4-furandimethanol I と同定された。他の１種Ⅲは上記化合物の α^4 が ethoxyl 基で置換されている。この２種は今回初めて単離された。残りの１種は (+)-syringaresinol と同定された。この３種は光学活性のリグナンであり、いずれも sinapyl alcohol 由来と考えられ、coniferyl alcohol 由来のリグナンを生成する針葉樹と異なることを明らかにした。

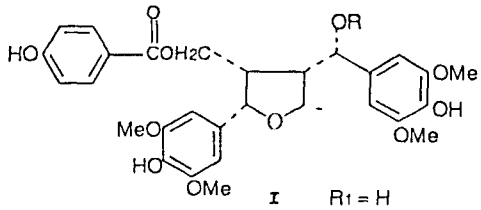
２）一方、酢酸エチル可溶部から２種の $C_6 \cdot C_3$ ２量体および３種の３量体が単離された。２量体の中１種Ⅸは syringylglycerol-β-O-4-sinapyl alcohol で末端 carbinol は p-hydroxybenzoyl とのエステルと同定した。他の１種Ⅷは guaiacylglycerol-β-O-4-coniferyl alcohol で末端 carbinol は feruloyl

とエステル結合し、いずれも光学活性なネオリグナンで新しく単離された。C_6・C_2 3量体の1種Ⅶは 2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-5-propenal-7-methoxybenzofuran 構造の guaiacyl の4位と guaiacylglycerol の側鎖β位でのエーテルであり、他の1種 X は上記化合物の propenal が propenol に変化した構造を有している。残りの1種 XI は先に述べた tetrahydrofuran 構造のリグナンと guaiacylglycerol側鎖β位でのエーテルで、tetrahydrofuran 型リグナンのα^4位は methoxyl 基で置換されている。これらの3種はいずれも新しく単離され、リグナンおよびネオリグナンと arylglycerol とのエーテルでいずれも光学活性である。これらの化合物は広葉樹木部に見られるリグニンの結合様式および広葉樹の特徴を示し、リグニン化学の立場からも極めて有用な知見を得た。

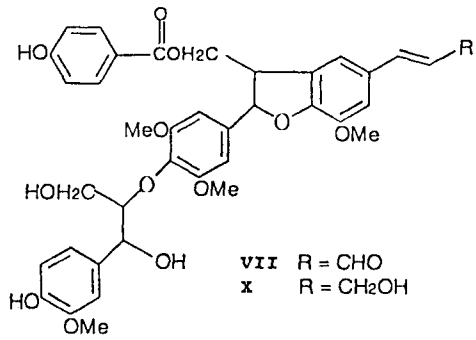
3）オノエヤナギ葉のアルコール抽出物より、2種のフラボノイド ampeloptin および myricetin と1種のネオリグナン 2,3-dihydro-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-5-ω-hydroxypropyl-7-methoxybenzofuran Ⅶを単離した。また GLC 検索でフラボノイドの taxifolin, quercetin が確認された。GLC による定量で ampeloptin は絶乾葉当り約 2.4 %と算出された。一方、キヌヤナギ葉からは quercitrin が単離され、GLC で quercetin, kaempferol が確認された。ドロヤナギ葉の成分は salicin XV の他、4種のフェノール配糖体である。化合物 XVI は HPLC の検索の結果、絶乾葉当り 0.49 %と多く、ついで salicin の 0.35%が続く。さらに、化合物 XVII および XVIII を単離した。他の1種 XIX は salicin benzoate の glucosyl C_2 で 1-hydroxy-6-oxo-2-cyclohexene-1-carboxylic acid とエステル結合を持つ化合物と同定した。これら5種の中4種はいずれも新しく単離した成分であり、ヤナギ科樹木に特徴的なアシル化された成分であった。葉の成分は木部のリグナンおよびネオリグナンと異なり、フラボノイドおよびフェノール配糖体を主成分とすることが明らかになった。

本研究において明らかとなった木部のリグナンおよびネオリグナンは木材化学の立場から木部リグニンおよび Brauns' リグニンの構造に関連し、重要な基礎的知見を与えた。さらに抽出成分が部位に特徴的に分布していることが明かとなり、供給源としての選択を容易にし、今後、短伐期広葉樹の総合利用に有意義な知見を与えた。本研究の結果は関連分野で高い評価を受けている。

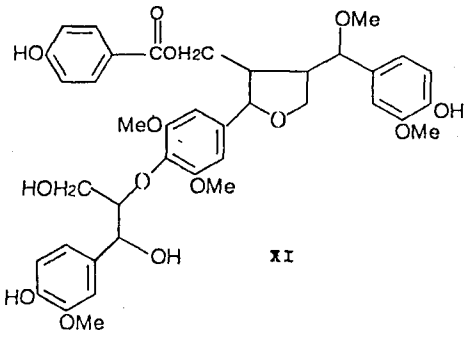
よって審査員一同は、別に行った最終試験の結果と合わせて本論文の提出者李　学州は博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。



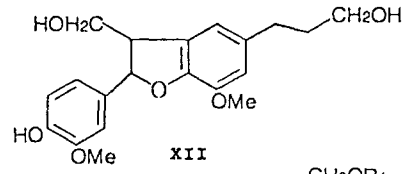
I R1 = H
III R2 = Et



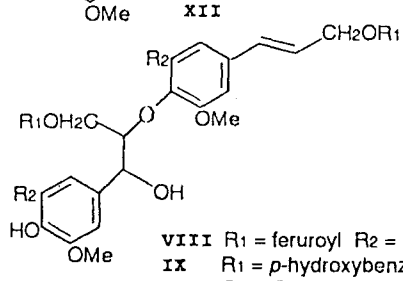
VII R = CHO
X R = CH2OH



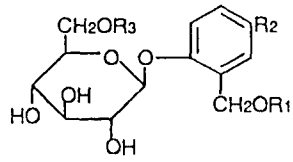
XI



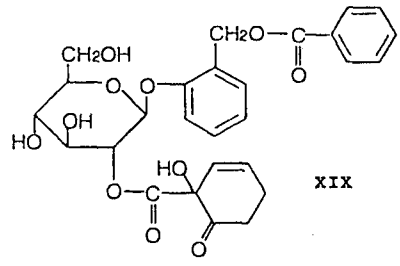
XII



VIII R1 = feruroyl R2 = H
IX R1 = *p*-hydroxybenzoyl
R2 = OMe



XV R1 = R2 = H
XVI R1 = benzoyl, R2 = R3 =H
XVII R1 = H, R2 = OH, R3 = benzoyl
XVIII R1 = R3 = H, R2 = OH



XIX