

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 17 日現在

機関番号：32676

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26860070

研究課題名(和文)トリテルペン生合成を制御する米含有成分の解明

研究課題名(英文) Investigation of rice component inducing the production of malbrancheoside A from *Malbranchea filamentosa*

研究代表者

若菜 大悟 (WAKANA, Daigo)

星薬科大学・薬学部・助教

研究者番号：80700129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：米に含有される malbrancheoside 類産生誘導物質の探索を行うため、培養に用いたものと同じの方法で調製した米液体培地を malbrancheoside 類の産生を指標に画分したところ、-oryzanol 含有画分に産生誘導能が確認された。そのため、-oryzanol 添加培地で *M. filamentosa* を培養したところ、malbrancheoside A の産生が観測された。

本実験の過程で、新規ジテルペン型メロテルペン配糖体及びフラノン配糖体を発見した。

研究成果の概要(英文)：To identify the rice component inducing the production of malbrancheosides from *Malbranchea filamentosa*, the production of malbrancheosides guided fractionation of rice broth was performed. As the results, -oryzanol including fraction showed the production of malbrancheoside A.

In the course of this experiments, new diterpene type meroterpenoid glycoside and furanone glycoside were isolated.

研究分野：天然物化学

キーワード：米 トリテルペン 産生制御 *Malbranchea*

### 1. 研究開始当初の背景

米, その中でも短粒種であるジャポニカ米は日本及びその近隣諸国で主食とされている。米の成分研究は古くから行われているが, 近年, 米含有化合物の生理活性物質の報告が複数なされている。A. Beger らは米の含有成分である  $\gamma$ -oryzanol に血中コレステロール値を減少させる作用があることを, 稲川らは米の垂糊粉層に存在する糖脂質の自然免疫活性化能について報告しており, これらの研究は日本の主食である米に健康情報を付加価値として与えるものである。申請者らは子囊菌 *M. filamentosa* IFM41300 株の成分探索を行い, 血管平滑筋弛緩作用を有する新規フラノン誘導体 3 種, 細胞増殖抑制および抗真菌作用物質 malfilanol A 及び B, 新規トリテルペン配糖体 malbrancheosides A-D および anthrasteroid 配糖体 3 種を単離報告している。この研究の中で, *M. filamentosa* を代表的な真菌用培地 (PYG, PDB) で培養したところ, PYG 培地では anthrasteroid 配糖体が産生された。また, 市販の米を粉末化したものを原料とした米培地を用い培養したところ, anthrasteroid 配糖体とは全く異なる炭素骨格を持つ malbrancheoside 類が産生された。この両者は共にトリテルペン配糖体であり, その生合成は共に 2,3-oxidesqualene を原料としていと考えられるが, 産生される物質が異なることから, 発現する生合成遺伝子及び酵素が異なる可能性が考えられる。

培養条件による二次代謝産物の変化はよく知られている現象で, 主に栄養的要因の欠乏が考えられる。しかし, 今回用いた培地はともに栄養豊富な培地であり, 菌の生育状態に変化はなく, 栄養欠乏ストレスによる代謝物の変化とは考えにくいことから, 培地中の非栄養的要因の関与が考えられた。以上から, 申請者らは, *M. filamentosa* のテルペノイド生合成が, 培地中に含まれる非栄養的要因によって制御されていると仮定し, 米培地中に存在する *M. filamentosa* に特有のトリテルペノイドである malbrancheoside A の産生誘導物質の決定を試みている。

### 2. 研究の目的

申請者らはこれまでに, 米培地を水と各種有機溶媒で液々分配し, 得られた有機層を PYG 培地に添加し, 培養を試みたところ, 他の有機溶媒抽出エキスを添加した際には LC クロマトグラムのピークパターンはほぼ変化しないのに対し,  $\text{CHCl}_3$  抽出エキスを添加した際に malbrancheoside A が産生されることを明らかにしている。本研究ではこのコメに含有される malbrancheoside A 産生誘導物質の探索を試みる。

### 3. 研究の方法

#### 試薬及び使用機器

有機溶媒は和光純薬製 1 級グレードのものを用いた。ただし, HPLC 分析には HPLC グレードのものを用いた。重 MeOH は ISOTEC

製のものを用いた。NMR スペクトルは ECA-II 600 型核磁気共鳴装置 (JEOL) を用い測定した。この時, 溶媒ピークを基準ピークとし, シングレットは s, ダブルレットは d, トリプレットは t, カルテットは q, ブロードは br で示した。MS スペクトルは JMS-T100LP 型質量分析装置を用いた。HPLC は分取用として, LC-20AT 型ポンプを用い, カラムは Inert Sustain C18 (10×250 mm: GL Sciences Inc.) を使用し, 流速を 4 mL/min に設定した。また, 検出器は SPD-10AV 型 UV 検出器 (SHIMADZU) を用いた。分析用としては, 検出器は MD-4017 型多波長検出器 (SHIMADZU) を接続した HPLC システムを用い, カラムは Mightysil RP-18 GP (3.0×250 mm, 関東化学) を使用した。図中では 200 nm での吸収を書き出した。分析条件は流速 0.5 mL/min とし, gradient モード [20% $\text{CH}_3\text{CN}$ -100% $\text{CH}_3\text{CN}$  (0-40 min), 100% $\text{CH}_3\text{CN}$  (40-60 min)] で行った。

MPLC は DS-4 型ポンプ (Shodex), カラムは ODS-S-50B 型 ODS カラム (26×300 mm, 山善) を用い, 流速を 8 mL/min に設定した。

培養用培地として, PDA 培地は日水製薬社製のものを用いた。PYGA 培地は polypeptone 6 g (BD 社), yeast extract 6 g (BD 社), glucose 40 g (和光純薬), 粉末寒天 5 g (BD 社) を精製水 1 L に溶解したものをを用いた。米培地は米粉 3 g を水 100 mL に加えたものをを用いた。

24 well plate は TPP 社製のものを用い, breathable film (Axygen 社) で封をし, 25 °C で培養を行った。

#### 24 well plate による培養および抽出

*M. filamentosa* の種菌は PDA 平板培地を用い, 25 °C で 2-3 週間培養したものをを用いた。各培地を 2 mL ずつ各 well に分注し, *M. filamentosa* を植菌後, 1, 2 及び 3 週間培養した。培養後, 凍結乾燥し, 2 mL のメタノールで 1 日静置抽出を行った。得られた抽出液を遠心分離 (10,000 rpm, 5 分) し, 得られた上清を HPLC 用試料とした。 $\gamma$ -oryzanol の malbrancheoside 類産生誘導活性の検討には PYGA 培地に 0.1 mg/mL または 1 mg/mL となるように  $\gamma$ -oryzanol を添加し, 培養後 HPLC 分析を行った。

#### 米培地抽出エキスの分離

米培地 10 L を  $\text{CHCl}_3$ , EtOAc 及び 1-BuOH を用い分配し, 得られた  $\text{CHCl}_3$  層を LH-20 を担体としたカラムクロマトグラフィーで 10 画分に分画した。この時, 移動相は Hexane- $\text{CHCl}_3$  1:4,  $\text{CHCl}_3$ -Acetone 4:1, 2:3, Acetone, MeOH 各 200 mL を順次用いた。

#### 新規化合物 1 及び 2 の単離

乾燥した米 150 mL を水に 1 時間漬け, ルー flasco に分注後, 120 °C, 20 分間滅菌した。滅菌後 *M. filamentosa* を植菌し, 25 °C, 3 週間静置培養した。培養後, メタノールで抽出し, 抽出エキスを得た。得られた抽出エキスを Hexane,  $\text{CHCl}_3$ , EtOAc 及び 1-BuOH を用

い液々分配し、各有機溶媒層 (Hexane 層 156.1 mg,  $\text{CHCl}_3$  層 9.42 g, EtOAc 層 293.7 mg, 1-BuOH 層 987.6 mg) を得た。  $\text{CHCl}_3$  層を Hexane 及び  $\text{CH}_3\text{CN}$  を用い液々分配し、得られた  $\text{CH}_3\text{CN}$  層 (6.29 g) を 20% MeOH, 40% MeOH, 60% MeOH, 80% MeOH 及び 100% MeOH で順次固液抽出し、各可溶部 (20% MeOH 可溶部 436.1 mg, 40% MeOH 可溶部 1.41 g, 60% MeOH 可溶部 2.84 g, 80% MeOH 可溶部 1.59 g, 100% MeOH 653.9 mg) を得た。 40% MeOH 可溶部を中圧カラムクロマトグラフィー (MPLC, ステップワイズ法, 移動相: 20% MeOH, 40% MeOH, 60% MeOH, 80% MeOH, 100% MeOH) で分画し 10 画分を得た。 MPLC により得られた 4 画分目を 40%  $\text{CH}_3\text{CN}$  を移動相とした HPLC により精製し、化合物 1 (1.4 mg) を得た。 また、得られた 6 画分目を 30%  $\text{CH}_3\text{CN}$  を移動相とした HPLC により生成し、化合物 2 (2.2 mg) を得た。

#### 4. 研究成果

##### (1) 24 well plate を用いた *M. filamentosa* 培養法の検討

Malbrancheoside 類産生制御能の評価は従来液体振とう培養を用いていたが、本方法は試料量を多く必要とする、再現性が悪いといった問題が存在したため、24 well plate による培養方法の検討を行った。 *M. filamentosa* は液体培地を用いた静置培養では、菌の成長に伴い菌体が培地に沈み、成長が止まるため、malbrancheoside 類の産生が観測されなかった。 そのため、寒天培地を用いた培養法を検討した。 24 well plate に PDA 培地及び PYGA 培地を 2 mL ずつ分注し、培養し、得られた抽出エキスを HPLC 分析した (Fig. 1)。 その結果、PDA 培地 PYGA 培地共に 3 週間培養時にもっとも良く二次代謝産物の産生が観測された。

##### (2) コメに含有される malbrancheoside 類産生誘導物質の探索

前項で設定した条件を用い、米に含有される malbrancheoside 類の産生誘導物質の探索を試みた。 米培地を各種有機溶媒により液々分配したところ、 $\text{CHCl}_3$  層が malbrancheoside 類の産生を誘導した。 次に  $\text{CHCl}_3$  層を LH-20 を担体としたカラムクロマトグラフィーで分画したところ、2 番目の画分に誘導活性が認められた。 本画分をカラムクロマトグラフィーにより分析したところ、 $\gamma$ -oryzanol を含むことが明らかとなった。 そのため、 $\gamma$ -oryzanol の malbrancheoside 類産生誘導活性を確認するため、PYGA 培地に  $\gamma$ -oryzanol を添加し、誘導活性の評価を行った (Fig. 2)。 その結果、 $\gamma$ -oryzanol 添加時に malbrancheoside A の産生が誘導されることが確認された。

##### (3) *M. filamentosa* が産生する新規物質の探索

(2) の過程で、副次的な成果として新規二次代謝物 1 及び 2 を得た。

化合物 1 は無色非晶系物質であり ESI-MS スペクトルより分子量 647 と決定した。  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルから、5 つのシングレットメチル基 [ $\delta$  1.30 ppm,  $\delta$  1.29 ppm,  $\delta$  1.12 ppm,  $\delta$  0.93 ppm および  $\delta$  0.83 ppm],  $\text{sp}^2$  炭素に結合した 2 つのシングレットメチル基 [ $\delta$  2.24 ppm,  $\delta$  1.98 ppm], メトキシ基 [ $\delta$  3.37 ppm], アノマー水素 [ $\delta$  4.88 ppm ( $\delta$ ,  $J=3.4$  Hz)], 8 H 分の酸素原子に隣接した水素 [ $\delta$  3.81 ppm (dd,  $J=11.0$ , 3.4 Hz),  $\delta$  3.74 ppm (ddd,  $J=9.7$ , 4.6, 2.1 Hz),  $\delta$  3.64 (m),  $\delta$  3.55-3.65 ppm (m),  $\delta$  3.58 ppm (m),  $\delta$  3.32 ppm (d,  $J=9.7$  Hz), および  $\delta$  3.26 (dd,  $J=11.7$ , 4.5 Hz)] が観測された (Table 1)。 また  $^{13}\text{C-NMR}$  から、化合物 1 の炭素数は 35 個であり、炭素-炭素二重結合の存在を示す 4 つの  $\text{sp}^2$  炭素 [ $\delta$  165.2 ppm,  $\delta$  163.8 ppm,  $\delta$  111.8 ppm および  $\delta$  99.6 ppm], カルボニル基の存在を示す 2 つの  $\text{sp}^2$  炭素 [ $\delta$  183.0 ppm,  $\delta$  173.8 ppm], アノマー炭素 [ $\delta$  96.8 ppm] が観測された (Table 1)。 以上から本物質は配糖体であり、ゲニン部分は炭素数 29 と考えられる。 また 5 つのメチル基を含む多くの脂肪族水素が観測されたことからテルペノイド配糖体と推定し、二次元 NMR スペクトル解析を行った (Fig. 3)。  $^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY スペクトルより、1 位 [ $\delta$  1.77 ppm (d,  $J=13.1$  Hz),  $\delta$  1.06 ppm (m)] - 2 位 [ $\delta$  1.96 ppm (td,  $J=12.4$ , 12.4 Hz)] - 3 位 [ $\delta$  3.64 ppm (m)] 間に相関がみられた。 また HMBC スペクトルより、17 位及び 18 位のメチル水素のシグナル [ $\delta$  1.29 ppm (s),  $\delta$  1.13 ppm (s)] から C-3 [ $\delta$  85.9 ppm], C-4 [ $\delta$  77.6 ppm] へ、19 位メチル基の水素のシグナル [ $\delta$  0.83 ppm (s)] から、C-1 [ $\delta$  43.1 ppm], C-5 [ $\delta$  77.6 ppm], C-10 [ $\delta$  41.3 ppm] へ、5 位の水素のシグナル [ $\delta$  3.26 ppm (dd,  $J=11.7$ , 4.5 Hz)] から、C-4 へ相関が確認できたことから、A 環の構造が確認された。

$^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY スペクトルより、5 位 - 6 位 [ $\delta$  1.45 ppm (m),  $\delta$  1.67 ppm (m)] - 7 位 [ $\delta$  1.17 ppm (td,  $J=13.1$ , 3.4 Hz),  $\delta$  1.74 (m)] 間に相関がみられた。 また HMBC スペクトルにより、20 位のメチル水素シグナル [ $\delta$  0.93 ppm (s)] から、C-7 [ $\delta$  38.7 ppm], C-8 [ $\delta$  37.8 ppm], C-9 [ $\delta$  57.4 ppm] へ、9 位の水素シグナル [ $\delta$  1.03 ppm (m)] から、C-8, C-10 に相関がみられたため、B 環が A 環に隣接していることが明らかになった。

C 環は  $^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY スペクトルより、9 位 - 11 位 [ $\delta$  1.79 ppm (d,  $J=15.8$ ),  $\delta$  1.48 ppm (m)] - 12 位 [ $\delta$  2.12 ppm (d,  $J=12.4$  Hz),  $\delta$  1.74 ppm (m)] に、また 14 位 [ $\delta$  1.54 ppm (dd,  $J=12.4$  Hz)] - 15 位 [ $\delta$  2.47 ppm (dd,  $J=16.5$ , 4.8 Hz),  $\delta$  2.12 ppm (d,  $J=12.4$  Hz)] 間に相関がみられ、また HMBC スペクトルより、16 位のメチル水素 [ $\delta$  1.30 ppm (s)] から、C-12 [ $\delta$  41.1 ppm], C-13 [ $\delta$  86.0 ppm],

C-14 [ $\delta$  52.9 ppm] へ, 20 位メチル水素 [ $\delta$  0.93 ppm (s)] から, C-14 への相関がみられたことから構造が決定され, ジテルペン骨格であることが確認された.

HMBC スペクトルより, 15 位の水素シグナルから C-2' [ $\delta$  165.2 ppm], C-3' [ $\delta$  99.6 ppm] へ, 5' 位の水素シグナル [ $\delta$  6.04 ppm (s)] から C-3', C-4' [ $\delta$  183.0 ppm] へ, 6' 位に結合したメチル水素 [ $\delta$  2.24 ppm (s)] から, C-5' [ $\delta$  111.8 ppm], C-6' [ $\delta$  163.8 ppm] への相関がみられたことから, -pyrone 環の構造があることが確認でき, ジテルペンの 15 位と -pyrone 環の 3' 位が結合していることが確認された. また, 分子量より, D 環の存在が示唆され, ゲニン部分は -pyrone 環とジテルペンからなるメロテルペノイドと決定した.

糖部分は  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY スペクトルから, S-1 位 [ $\delta$  4.88 ppm (d, J=3.4 Hz)] - S-2 位 [ $\delta$  3.81 ppm (dd, J=11.0, 3.4 Hz)] - S-3 位 [ $\delta$  3.58 ppm (m)] - S-4 位 [ $\delta$  3.32 ppm (d, J=9.7 Hz)] - S-5 位 [ $\delta$  3.74 ppm (ddd, J=9.7, 4.6, 2.1 Hz)] - S-6 位 [ $\delta$  3.55-3.60 ppm (m)] 間に相関がみられた. また, HMBC スペクトルより, S-1 位の水素シグナルから C-S-5 [ $\delta$  73.3 ppm] へ相関が出ていることから環状の構造が確認できた. また S-6 位に結合したメチル基のシグナル [ $\delta$  3.37 ppm (s)] から C-S-6 [ $\delta$  73.1 ppm] へ, S-2 位の水素シグナルと S-2 位のアミド基に結合したメチル基の水素シグナル [ $\delta$  1.98 ppm (s)] から C-S-2 位に結合したアミド基のカルボニル炭素 [ $\delta$  173.8 ppm] へ相関が確認されたことから, メトキシ基が S-6 位, アセチル基が S-2 位に結合した糖の存在が確認できた. また, HMBC スペクトルより S-1 位から C-3 位に相関がみられることから, 糖の S-1 位とジテルペンの 3 位が酸素原子を介して結合していることが確認できた (Fig. 5). 糖の相対立体配座については, S-4 位と S-5 位のプロトンの結合定数が 9.7 Hz であることから, ジアキシャル位に配置していることが確認できた. また, S-3 位と S-4 位のプロトン結合定数も 9.7 Hz, S-2 位と S-3 位のプロトン結合定数が 11.0 Hz であることから, すべてアキシャル位に配置していることが確認できた. S-1 位と S-2 位のプロトン結合定数が 3.4 Hz であることから, S-1 位のプロトンはエクソトリアルに配置しており, アノマー水素が  $\alpha$ -位に配置していることが確認でき, 以上の事から, 糖は  $\alpha$ -N-acetyl-6-O-methylglucosamine であることが確認された (Fig. 3).

化合物 2 は分子量 499 を示した.  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルから 2 つの 1 置換ベンゼン環, N-acetyl-6-O-methylglucosamine 由来と思われるピークが確認された (Table 2). この事から化合物 2 の構造はすでに *M. filamentosa* から単離されている malfilamentoside A, B と類似の構造を持つ

と推定されたため, 各種二次元 NMR スペクトルの解析による構造解析を試みた (Fig. 3).  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY より, 1''''-6'''' 間の水素間に相関が観測されたため, ヘキソースの存在が示唆された. HMBC スペクトルから 1''''-H から C-5''''', 6'''''-OMe から C-6''''', 2'''''-COCH<sub>3</sub> から C-2'''''-NHCO- の相関から N-acetyl-6-O-methylglucosamine の存在が示唆された.

また 3 位 ( $\delta$  4.82 ppm), 4 位 ( $\delta$  4.90 ppm) 及び 5 位 ( $\delta$  5.95 ppm) 間に cosy 相関が見られ 5 位のメチン水素のシグナルから C-2 ( $\delta$  177.4 ppm), C-3 ( $\delta$  46.4 ppm) への HMBC 相関が観測されたことから, フラノン骨格の存在が示唆された. また, 2'-6' 間, 2''''-6'''' 間に cosy 相関が観測され, 4 位のメチン水素のシグナルから C-6 ( $\delta$  193.2) および, C-1' ( $\delta$  137.0) へ, 3 位のメチン水素のシグナルから C-6 ( $\delta$  193.2), C-1'' ( $\delta$  137.2) および, C-2'' ( $\delta$  129.9) へそれぞれ HMBC 相関が観測されたため, フラノン骨格に フェニル基及びベンジル基が結合していることが明らかとなった. 最後に, 5-H から C-1'''' ( $\delta$  100.0) への HMBC 相関から化合物 2 の構造を Fig. 3 に示したように決定した.

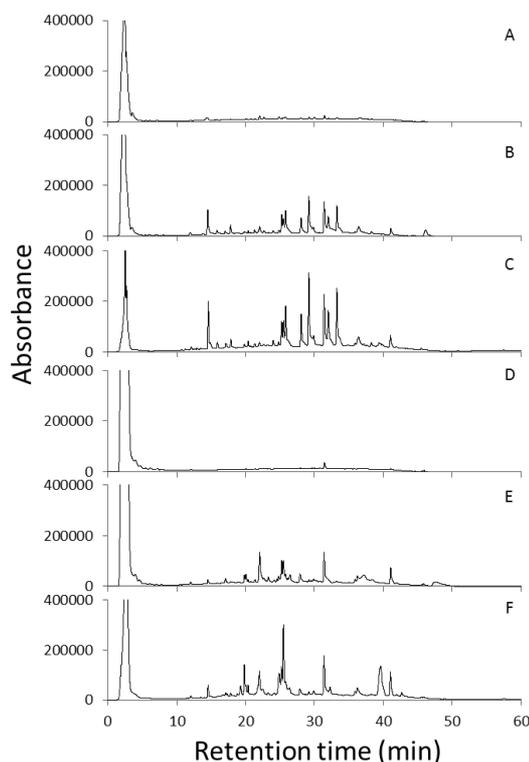


Fig. 1 HPLC chromatogram of *M. filamentosa* ext. cultured on PDA and PYGA. A: cultured on PDA at 1 week, B: cultured on PDA at 2 weeks, C: cultured on PDA at 3 weeks, D: cultured on PYGA at 1 week, E: cultured on PYGA at 2 weeks, F: cultured on PYGA at 3 weeks.

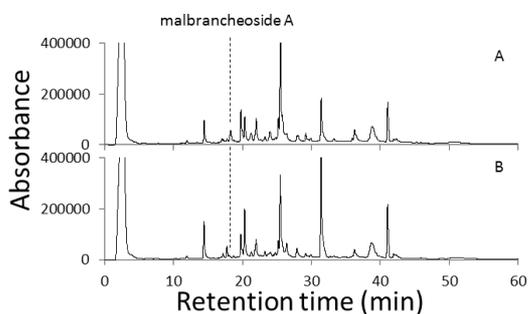


Fig. 2 HPLC chromatogram of *M. filamentosa* ext. on PYGA supplied by 0.1 mg/mL of  $\gamma$ -oryzanol.

A: cultured on PYGA supplied by  $\gamma$ -oryzanol, B: cultured on PYGA (control).

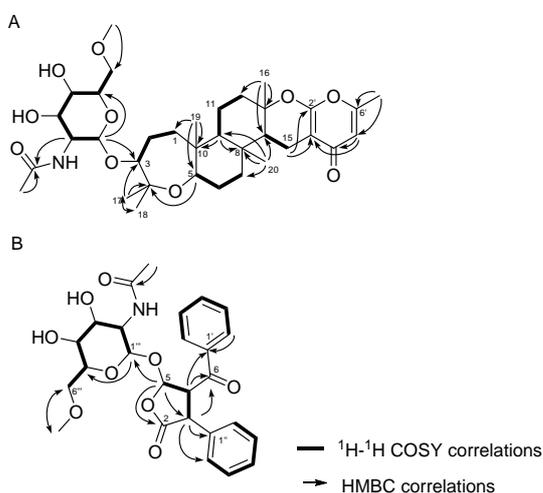


Fig. 3 Selected  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and HMBC correlations of 1 and 2.

A: compound 1, B: compound 2.

Table 1  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR data of 1 in  $\text{CD}_3\text{OD}$

No.	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$ (J in Hz)
1	43.1	1.77 (d, 13.1), 1.06 m
2	26.4	1.97 (td, 12.4, 12.4), 1.33 (dd, 14.4, 4.1)
3	85.9	3.64 m
4	77.5	
5	77.6	3.26 (dd, 11.7, 4.5)
6	27.7	1.67 m, 1.45 m
7	38.7	1.74 m, 1.17 (td, 13.1, 3.4)
8	37.8	
9	57.4	1.03 m
10	41.3	
11	20.3	1.79 (d, 15.8), 1.48 m
12	41.1	2.12 (dd, 12.4), 1.74 m
13	.86.0	
14	52.9	1.54 (dd, 12.4, 4.8)
15	16.3	2.47 (dd, 16.5, 4.8), 2.12 (d, 12.4)
16	20.8	1.30 s
17	23.2	1.12 s
18	25.5	1.29 s
19	14.6	0.83 s
20	14.7	0.93 s
2'	165.2	
3'	99.6	
4'	183.0	
5'	111.8	6.04 s
6'	163.8	
6'-CH <sub>3</sub>	19.1	2.24 brs
S-1	96.8	4.88 (d, 3.4)
S-2	55.6	3.81 (dd, 11.0, 3.4)
S-3	72.2	3.58 m
S-4	72.3	3.32 (d, 9.7)
S-5	73.3	3.74 (ddd, 9.7, 4.6, 2.1)
S-6	73.1	3.55-3.65 m
S-2-NHCOCH <sub>3</sub>	173.8	
S-2-NHCOCH <sub>3</sub>	22.5	1.98 s
S-6-OCH <sub>3</sub>	59.7	3.37 s

Table 2  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR data of 2 in  $\text{CD}_3\text{OD}$

No.	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$ (J in Hz)
2	177.4	
3	46.4	4.82 (d, 11.0)
4	58.7	4.90 (dd, 11.0, 6.2)
5	101.0	6.30 (d, 6.2)
6	193.2	
1'	137.0	
2'/6'	129.6	8.08 (dd, 7.6, 1.4)
3'/5'	130.5	7.54 (t, 7.6)
4'	135.5	7.64 (bt, 7.6)
1''	137.2	
2''/6''	129.9	7.35 m
3''/5''	129.8	7.31 m
4'	128.9	7.26 (td, 6.9, 2.1)
1'''	100.0	4.70 (d, 3.4)
2'''	55.1	3.61 (dd, 11.0, 3.4)
2'''-NHCOCH <sub>3</sub>	173.2	
2'''-NHCOCH <sub>3</sub>	22.6	1.57 s
3'''	71.8	3.50 (dd, 11.0, 9.8)
4'''	71.7	3.35 (t, 9.8)
5'''	73.5	3.75 (ddd, 9.8, 4.1, 2.1)
6'''	72.3	3.65 (dd, 11.0, 4.1), 3.58 (dd, 11.0, 2.1)
6'''-OCH <sub>3</sub>	59.6	3.37 s

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若菜 大悟 (WAKANA, Daigo)

星薬科大学・薬学部・助教

研究者番号：80700129