

■ 報 文 ■

ユーホルビア属植物数種の炭化水素関連化合物について

Hydrocarbon Related Compounds Produced by Several *Euphorbia* Plants

西村 弘行* ・ 近藤 典生**
Hiroyuki Nishimura Norio Kondo

田中正武*** ・ 天野 實****
Masatake Tanaka Minoru Amano

1. 緒 言

石油資源のない我が国にとって、エネルギー問題の解決のためには、新しい再生産性資源の開発は不可欠である。植物は、太陽のエネルギーを利用して光合成によって炭酸ガスと水とから炭化水素をつくり、体内でさらに還元しテルペン類など第二次代謝産物を合成する。植物中のテルペノイドの発熱量は、分子中の酸素の数によって異なるが、およそ9,000~11,000kcal/kgと非常に高い。光合成による炭化水素生産を考える以上、太陽エネルギーの恩恵を多く受けている未利用乾燥地帯（熱帯砂漠やサバンナ）でも自生している植物から探索するのが望ましい。以上の条件を満足している植物として、米国カリフォルニア大学（バークレー）のM. Calvin教授らは、アオサゴやホルトソウなどのユーホルビア属（*Euphorbia* species）植物を候補に挙げた¹⁻³。さらに著者らは、これらの植物のラテックス（ミルク様植物樹液）中の主成分であるステロイド系トリテルペノイドの分析を行い、化学分類学およびエネルギー資源的評価をして来た⁴⁻⁷。今回は、さらに数種のユーホルビア属植物について分析し、エネルギー的並びに有機物資源的評価を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験および結果

2.1 ラテックス中の成分分析および総発熱量

ラテックス（latex, 植物乳液）を比較的多量に生

産するユーホルビア植物を中心に、ラテックス約1mlずつ採集し、ベンゼンでトリテルペノイドを抽出した。いずれもトリテルペノイドの量は、ラテックス有機物中の90%以上を占め、生合成的には、ファルネシルピロホスフェート（C₁₅）の二量化で植物体内に蓄積されている。

ベンゼン抽出液のガスクロマトグラフィーと同定された化合物名を図-1に示した。カラムはDexsil 300GC

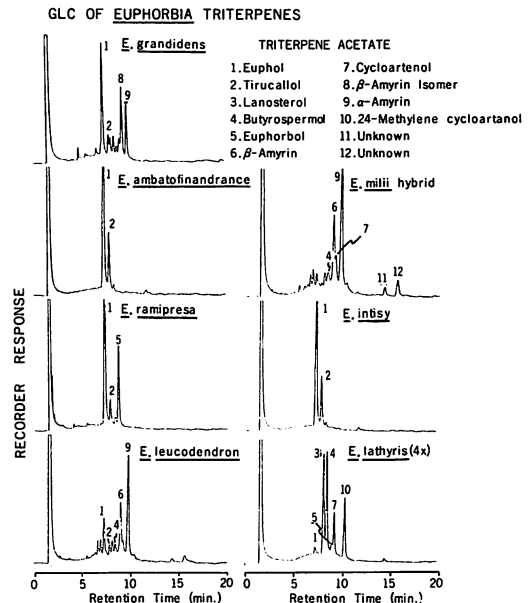


図-1 ユーホルビア属植物ラテックス中のステロイド系トリテルペノイドのガスクロマトグラム

* 北海道大学農学部農業化学科助手
〒060 札幌市北区北9条西9丁目

** 東京農業大学進化生物学研究所

*** 京都大学農学部附属植物生殖質研究施設教授

**** 東京農業大学農学部農学科講師

（註） 本研究会第2回研究発表会
（58/4/25）で講演
原稿受付日（58/8/3）

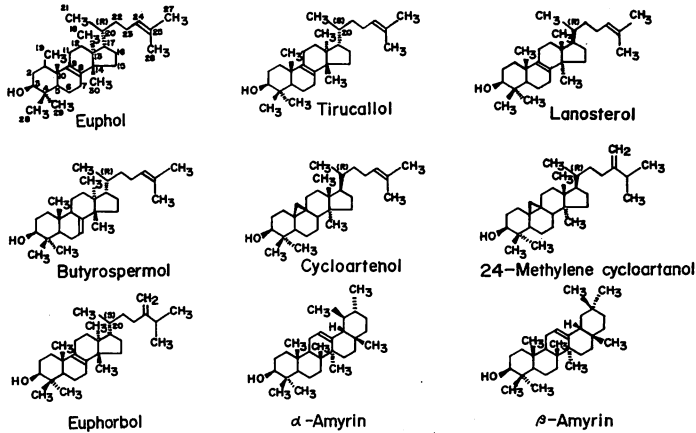


図-2 ユーホルビア属植物中のトリテルペノイドの化学構造式

表1 ユーホルビア属ラテックス中のベンゼン抽出物含有率, トリテルペン類による化学分類およびベンゼン抽出物の低発熱量

ユーホルビア属植物	新鮮なラテックスあたりのベンゼン抽出物重量%	化学分類 ¹⁾	低発熱量(kcal/kg)
1. <i>E. grandidens</i>	20.1	D ₁	9,750
2. <i>E. ambatofinandrae</i>	19.7	B	9,810
3. <i>E. ramipresa</i>	21.3	A ₁	9,830
4. <i>E. leucodendron</i>	21.5	E ₁	9,760
5. <i>E. milii</i> hybrid ²⁾	22.3	E ₂	9,770
6. <i>E. intisy</i>	20.5	B	9,810
7. <i>E. lathyris</i> (4x) ³⁾	21.4	C ₅	9,830

1) The taxonomic groupings were defined by a modification of the procedure of Ponsinet and Ourisson ; G. Ponsinet and G. Ourisson, Adansonia Ser. 2, 8, 227 (1968) as follows. A₁ : euphol (65), tirucallol (10) and euphorbol (25) ; B : euphol (50) and tirucallol (50) ; C₅ : lanosterol (30), butyrospermol(30) cycloartenol (20) and 24-methylenecycloartenol (20) ; D₁ : euphol(40), tirucallol (10) and pentacyclic triterpenes (50) ; E₁ : euphol (10), α-amyrin (50), β-amyrin (30) and cycloartenol (10)

2) cultivata "Kondo"

3) induced by Tanaka

ガラスキャピラリーカラム (30m) を用いた。各成分の同定は、ガスクロマトグラフ直結の質量分析計 (日本電子JMS D-300) を使用し、標準サンプルとの比較で行った。このようにして同定された化合物の構造式を図-2にまとめた。特に成分的特徴は、eupholをはじめC₃₀H₅₀Oの立体異性体が多く、生合成的に異なる成分を同時に持つ植物 (例えば *E. lathyris*) も存在することからユーホルビアは興味ある植物品種である⁸⁾。生合成から予想される化合物とその立体構造を詳細に調べることは、後述する経済的有用成分への変換にとって重要である。

さらに、各ラテックスからのベンゼン抽出物の含有率、成分組成、含量から判断した化学分類、ベンゼン抽出物の低発熱量を表1にまとめた。但し化学分類については Ponsinet および Ourisson の方法⁹⁾ を応用し

た。このような化学分類はエネルギー・資源的に、より有用な植物品種を育種学的に選抜する場合に重要となる。表1の化学分類で、これまで報告されたデータと多少異っているものがある。例えば *E. grandidens* は、A₁ に分類されていたが、amyrin類が多く検出される事からむしろD₁ に分類される。*E. milii* では従来からβ-amyrin, cycloartenol, 24-methylene cycloartanolを主成分とするC₃ に分類されているが、表1の *E. milii* hybrid ではα-amyrinが主成分で24-methylene cycloartanolは検出されず、E₂ に分類するのが望ましいと思われる。さらに改良を加えた *E. lathyris* (ホルトソウ) 4倍体では、butyrospermolが多量に含まれる事からC₅ に分類されるべきである。

2.2 トリテルペノイドの生物化学的変換

図-1の *E. ambatofinandranae*, *E. intisy* および著者らがすでに報告した *E. tirucalli* (アオサング)⁵⁾などの主成分 euphol は、量が多く純粋に単離することが容易である。従って経済的に有用な物質へ付加価値を高めることができるならば、有機物資源の点で重要となる。例えば euphol (図-2) のステロイド骨格の立体化学が、図-3に示すような抗生物質で知

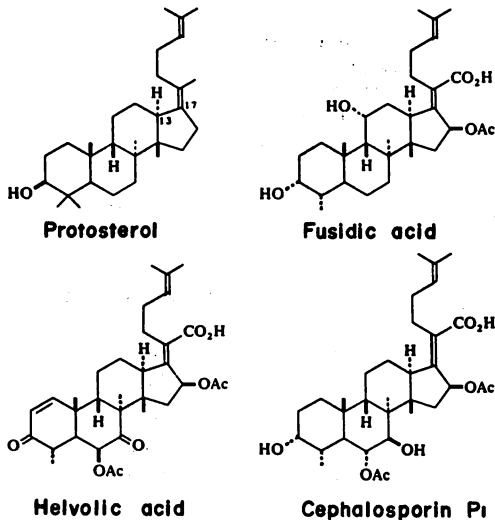


図-3 既知のトリテルペン系抗生物質

られる fusidic acid¹⁰⁾, helvolic acid¹¹⁾, cephalosporin P₁¹²⁾などのそれに類似している事から、化学変換あるいは微生物などを用いる生物変換によって抗生物質を生産できる可能性がある。

まずその基礎研究として、eupholを化学的に変換して、化合物の性質を調べた。図-2でtirucallolの24位にメチレンを導入した化合物がeuphorbolで *E. coerulea*⁴⁾や *E. ramipresa* などユーホルビア属植物に広く存在している。しかしながら、20R体の eupholの24位にメチレンが導入された24-methylene euphol (仮名) は天然界に今だ見出されていない。そこで、図-4の方法で調製を行った。まずアオサングのラテックス約6mlから eupholを980mg単離精製した。乾燥した euphol900mgをピリジン中無水酢酸でアセチル化(50°C, 6時間)し、アセチル化物を精製THF(テトラヒドロフラン)中9-BBN(9-borabicyclo[3.3.1]nonane)でハイドロボレーション反応を行った。図-4のように、さらに水酸化ナトリウム溶液中過酸化水素水(H₂O₂/OH⁻)で酸化を行うとジオールになってしまうため、直接、重クロム酸酸性水溶液で

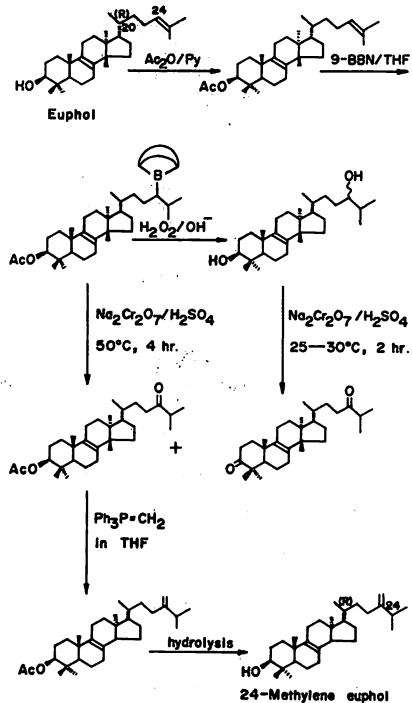


図-4 Eupholから24-Methylene eupholへの化学変換

24位ケトン体を得た。Eupholからこのケトン体までの収率が24%であった。次に、アセチル化ケトン体を、THF中、メチレンホスホラン(Ph₃P=CH₂)で Wittig反応させて、24-メチレン体を調製した。最後に3位のアセチル基をはずして、全収率9%で、24-methylene eupholを得た。現在、マスフラグメントグラフィなど新技術を駆使して、ユーホルビア属植物中に24-methylene eupholが存在するか否かを検索中である。

3. 考 察

最近、カルビン教授の報告¹³⁾によると、1,000トンのホルトソウ乾燥物から8トンのオイル、200トンの糖類、そして200トンのバガスが得られる。バガスはそのまま燃やすか、アルコール発酵の原料に使用される。また、年間ヘクタールあたりオイル生産量は、2.5~3.7kl/ha/年と試算している。表1に示されるように、トリテルペン類は約9,800kcal/kgの発熱量を持ち、この値はメタノール燃料の約2倍である。

今後の課題として、将来石油製品の原料として重要なポリプレノールの検索、バイオマスとしての炭水素生産量、およびトリテルペン類の有効利用について検討する必要がある。

文 献

- 1) Calvin, M. ; Chemistry, Population, Resources, Pure & Appl. Chem., **50** (1978), 407 ~ 425.
- 2) Calvin, M. ; Petroleum Plantations for Fuel and Materials, BioScience, **29** (1979), 533 ~ 538.
- 3) 近藤典生 ; 石油植物の探索, エネルギー・資源, 2巻, 3号 (1981), 232 ~ 236.
- 4) Nishimura, H., Philp, R. P. and Calvin, M. ; Lipids of *Hevea brasiliensis* and *Euphorbia coerulescens*, Phytochemistry, **16** (1977), 1048~1049.
- 5) Nielsen, P. E., Nishimura, H., Otvos, J. W. and Calvin, M. ; Plant Crops as a Source of Fuel and Hydrocarbon-like Materials, Science, **198** (1977), 942 ~ 944.
- 6) Nielsen, P. E., Nishimura, H., Liang, Y. and Calvin, M. ; Steroids from *Euphorbia* and Other Latex-bearing Plants, Phytochemistry, **18** (1979), 103 ~ 104.
- 7) 西村弘行 ; 植物栽培による石油生産, 燃料協会誌, 59巻, 635号 (1980), 171 ~ 181.
- 8) Newman, A. A. ; Chemistry of Terpenes and Terpenoids, chapter 5. Triterpenoids, (1972), Academic Press.
- 9) Ponsinet, G. and Ourisson, G. ; Les Triterpènes des Latex D' *Euphorbia* Contribution, Adansonia, ser. 2, **8** (1968), 227 ~ 239.
- 10) Godtfredsen, W. O. et al. ; the Stereochemistry of Fusidic Acid, Tetrahedron, **21** (1965), 3505 ~ 3530.
- 11) Iwasaki, S., Sair, M. I., Igarashi, H. and Okuda, S. ; Revised Structure of Helvolic acid, Chem. Commun. (1970), 1119~1120.
- 12) Halsall, T. G., Jones, E. R. H., Lowe, G. and Newall, C. E. ; Cephalosporin P₁, Chem. Commun. (1966), 685 ~ 687.
- 13) Calvin, M. ; New Sources for Fuel and Materials, Science, **219** (1983), 24~26.

