

## The Diversity of Plants Belonging to the Genus *Ligularia* (Asteraceae) Using Terpenoids and Synthetic Studies of Some Terpenoids

通元夫 (Motoo TORI)

徳島文理大学薬学部 (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima Bunri University)

植物のテルペノイドを中心とする単離構造決定、それらの合成や新規反応の開発に取り組んできた。これら3つの内容について紹介する。

### (1) キク科リグラリア属植物の化学成分と多様性

植物の化学成分が場所や季節により変動することは知られていたが、系統的に大々的に調査された例はほとんどない。同種と同定されればそれらは1つの抽出物として扱われることがほとんどであるためである。中国雲南省や四川省周辺にはキク科*Ligularia*属植物が100種以上生息すると言われている。これらを採集する機会に恵まれ、共同研究者と共にこれらを対象とする系統的な研究に着手した。これまで手がけた植物は*Ligularia*だけでもおよそ12種類、周辺の植物*Cremanthodium*, *Saussurea*, *Senecio*, *Eupatorium*などを含めて30種類以上の植物を調査した。その過程で得た化合物は300を越え、また新規化合物は100以上に上った。その一部を紹介するが、これらは主として*eremophilane*, *bakkane*およびそれらの派生物であった。これらは不安定であり、また分離が困難であったことからこれまで報告が少なかったものと思われる。興味あることにこれらは互いに生合成的に関連の深いものであり、遺伝子配列との関連にも深い関わりがあるものと思われる。中でも特筆すべき事項として、*L. virgaurea*がある。本種はフィールドで頻繁に発見される種であり、優勢なものと考えられる。化学成分からは大きく3つに、細部まで見ると5つに分類されることが明らかになった。共同研究者の結果からは遺伝子的には2つの大きなグループに分類される。植物学者の意見では2つの別種に分けられても良いほどの違いであると言われている。一方、どこで採集してもどの試料もほぼ同じ化学成分をもつ植物もいくつか見いだしている。多くはその多様性はきわめて連続的であり、互いに交雑したり、掛け戻しを行ったりとフィールドでの植物たちのやりとりが何となく分かってきたように感じられる。

### (2) ヨウ化サマリウムを用いた還元的閉環反応とその機構

一電子還元剤であるヨウ化サマリウムはカルボニル基を還元してラジカルを形成する。その後アルケンや他のカルボニル基を攻撃して炭素—炭素結合を形成すると言われている。エノン系と孤立したカルボニル基を分子内に持つ基質を合成し、その閉環反応を系統的に調べ、反応の立体選択性や応用の限界を調べた。その中でエノンが先に還元されて生成するラジカルが、カルボニル基を攻撃する機構があることをスピントラップとESRスペクトルを用いる実験から証明することに成功した。

### (3) テルペノイドの合成研究

テルペノイドの絶対配置は複雑で、最終的に決めなければならないものの、何でもすぐにできるわけではない。*normal*型と*ent*型が入り交じる微生物代謝産物や、下等な苔類ではなおさら重要である。*crispatanolide*は苔類のセスキテルペンであり、単離されてより40年以上経た現在、全合成によりその絶対配置は*ent*型であることがようやく明らかになった。その他にも*chiloscyphone*, *tamariscol*などの合成を達成した。ルテニウム錯体を用いる8員環炭素環の合成反応と、セスタテルペンであるYW3699への応用に関してはまだ方法論が明らかになった程度ではあるが合成への道筋をつけることができた。

以上3つの分野とテーマについて述べた。テルペノイドの研究から出発し、テルペノイドに終わろうとしている。国内外を問わず多くの方々にお世話になった。この場を借りてお礼申し上げる。