

27Q-am07S

デヒドロテアシネンシン類の立体選択的生成における $\pi - \pi$ 相互作用の影響

○奥田 慶太¹, 松尾 洋介¹, 齋藤 義紀¹, 田中 隆¹ (長崎大院医歯薬)

【目的】デヒドロテアシネンシン類は、紅茶製造時にピロガロール型カテキンの酵素酸化で生成する二量体であり、加熱により容易に酸化還元不均化反応を起こして主要紅茶成分のテアシネンシン類やウーロンテアニン類になる。一方、デヒドロテアシネンシン類はピロガロール型カテキンを塩化銅などの酸化剤で酸化しても立体選択的に生成する。本研究ではその立体制御について検討した。

【方法・結果】Epigallocatechin (**1**) をポリフェノール酸化酵素で処理すると主生成物として dehydrotheasinensin C (**2**) が生成するが、5-methylpyrogallol (**3**) を同様に酸化しても **2** に相当する化合物は生じなかった。このことから、デヒドロテアシネンシン類生成の立体制御に A, C 環の存在が重要であることが分かった。さらに、acetone-*d*₆ 中で測定した **2** の ¹H NMR スペクトルでは A 環シグナルのケミカルシフトが **1** のものと同様であったのに対して、重水中で測定したスペクトルでは大きく高磁場シフトしていた。このことは、水中で **2** の A 環同士が疎水性相互作用や $\pi - \pi$ 相互作用によりスタッキングしていることを強く示唆し、**2** の DFT 計算による最安定配座もそのことを支持した。一方、有機溶媒中では **2** の2つの A 環の間に溶媒分子が入ることによって $\pi - \pi$ 相互作用を形成できないと考えられた。

【考察】水中における **1** の酸化的二量化は、**1** とその *o*-quinone 体との間で A 環同士の相互作用が働くことにより配座が制御されることで立体選択的に進行すると考えられる。

