

23T-pm03S

エラジタンニン生合成に関わるガロイル基の酸化的カップリング機構

○山下 貴子¹, 松尾 洋介², 齋藤 義紀², 田中 隆² (¹長崎大薬, ²長崎大院医歯薬)

【目的】エラジタンニンに特徴的な hexahydroxydiphenoyl (HHDP) 基や dehydrohexahydroxydiphenoyl (DHHDP) 基の生合成機構はいまだ明らかとなっていない。本研究室では最近、DHHDP 基の非酵素的酸化還元不均化反応により HHDP 基が生成する事例を見出した¹⁾。そこで本研究では HHDP 基生成機構の解明を目的として、モデル化合物を用いた galloyl 基の酸化反応機構について検討した。

【方法・結果】Methyl gallate (**1**) を CH₃CN/H₂O 混合溶媒中 CuCl₂ で酸化すると反応液中に **2** が生成したが、分離過程で分解して **1** と HHDP 型二量体 **3** が生成した。そこで **2** を含む反応液を Na₂S₂O₄ で還元すると **3** が得られた。また、**2** を *o*-phenylenediamine 処理するとフェナチン誘導体 **4** が得られた。これらの結果から、**2** は DHHDP 型構造を持つ二量体であると推定された。このことは反応液の LC/MS 分析および、**2** を含む混合物の 2D NMR 解析からも裏付けられた。1,4-Butanediol digallate でも同様に分子内で DHHDP 基形成後、HHDP 基が生成することを還元およびフェナチン誘導体化によって確認した。

【考察】この結果は、我々が提唱する galloyl 基から DHHDP 基を経て HHDP 基が生合成される機構を支持している。

1) 江良ら, 第 60 回天然有機化合物討論会講演要旨集, pp. 463–468 (2018).

