

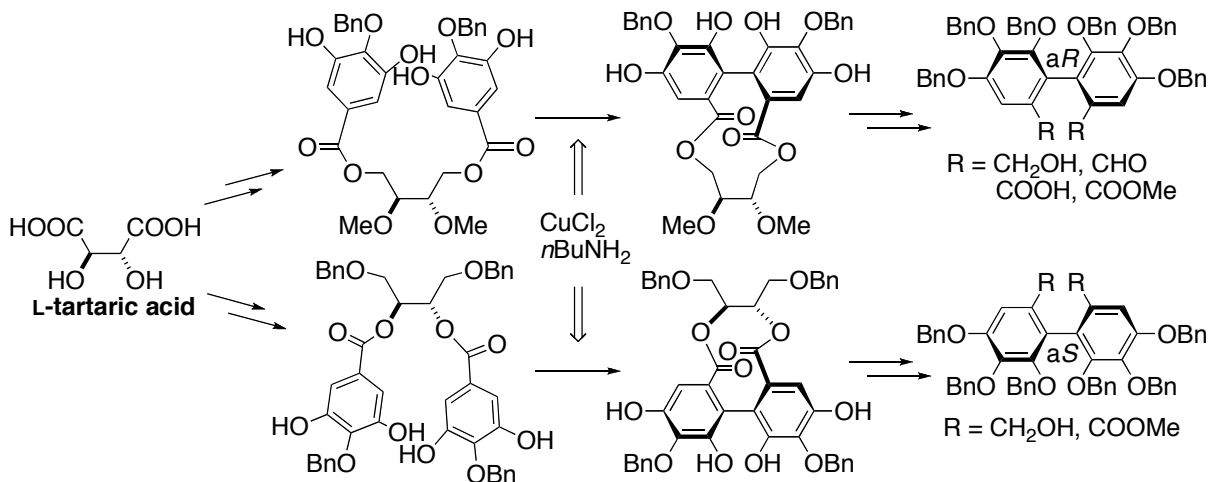
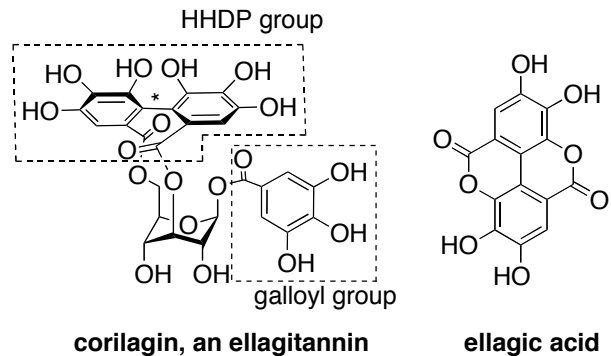
光学活性 HHDP 誘導体の効率的な不斉合成 及び グルコースペンタガラートの酸化的カップリング

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 山田研究室 藤本 翔平

光学活性 HHDP 誘導体の効率的な不斉合成

Hexahydroxydiphenoyl (HHDP) 基は、エラジタンニン類の主要構成部分であり、軸不斉を有する。エラジタンニン類には、生物活性を示す化合物が多く、また HHDP 類縁体自体の生物活性も報告されている為、光学活性体での生物活性の違いに興味を持たれる。しかし、光学活性 HHDP 基を得る為に天然エラジタンニンを加水分解すると、

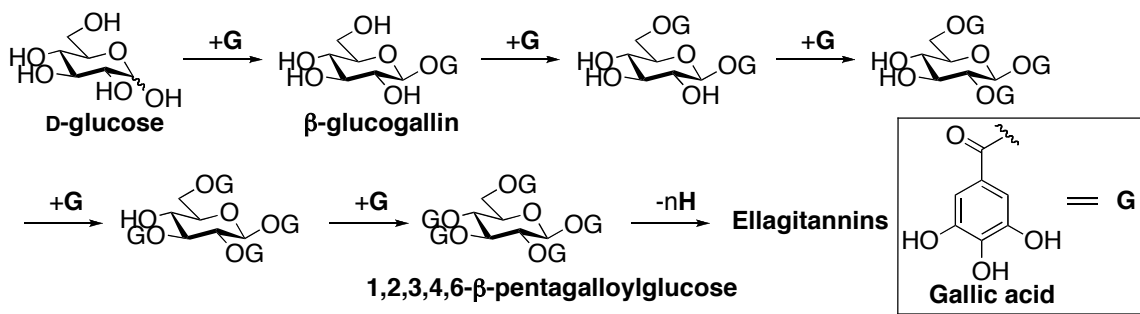
エラグ酸となり軸不斉は失われる。従って合成による供給が望まれる。今回私は、L-酒石酸のみをテンプレートとした2種類の不斉補助基を使い分けることで、(aR),(aS)-の両 HHDP 誘導体を作り分ける手法を開発した。HHDP 基の構築は、不斉補助基上の2つのガロイル基に対する $\text{CuCl}_2(\text{II}) \cdot n\text{BuNH}_2$ 錯体を用いたカップリング反応により行い、生成物は単一のジアステレオマーとして得られた。また、この光学活性 HHDP 化合物から不斉補助基を除去し、置換基の変換も可能にした。その際除去される不斉補助基の回収、再利用に成功した。得られた光学活性 HHDP 誘導体は、今後生物活性調査の材料として、あるいは天然物合成のシントンとしての利用が見込まれる。



グルコースペンタガラートの酸化的カップリング

エラジタンニン類の生合成は、まず没食子酸が D-glucose と結合して β -glucogallin を生成し、この β -glucogallin が galloyl 基のドナー、アクセプターとして働き、順次ガロイル化されることが明らかになっている。その際ガロイル化は、1位→6位→2位→3位→4位の順に起こる。この生合成経路の最終生成物である 1,2,3,4,6- β -pentagalloylglucose は、続いて2つのガロイル基間で分子内 C-C 酸化的カップリングを起こし、HHDP 基を構築する。このような経路で種々のエラジタンニン類は生合成される。

Principal steps in the metabolic pathway from gallic acid to hydrolyzable tannins.



1,2,3,4,6- β -pentagalloylglucose 以降の生合成経路の解明の一助とすべく、その化学的性質を調査した。すなわち、1,2,3,4,6- β -pentakis(4'-O-benzylgalloyl)- β -D-glucose に対する $\text{CuCl}_2(\text{II}) \cdot n\text{BuNH}_2$ 錯体を用いた分子内酸化的カップリング反応により、有機合成的手法で HHDP 架橋位置選択性を調査した。その結果、カップリング反応、続く水酸基の Bn 保護を経て、1,6-HHDP 架橋体である pentadecabenzylidavidiin を主生成物として得た。この知見は、糖をアキシアル・リッチな立体配座に反転させながら HHDP 基を構築した初めての例である。この化合物は、加水素分解により davidiin へ導くことができ、D-glucose からわずかに全5段階、実質的には4段階での davidiin の全合成を可能にした。

