

水中でのプロトカテキユ酸およびエステルの酸化反応機構の解析

食資源科学講座 食品機能化学分野
上杉信太郎

【背景と目的】

本研究室ではプロトカテキユ酸(PA)とそのメチルエステル(PAMe)のラジカル消去反応の違いについての研究を行っている。PA やPAMe のようにカテコール構造を有する化合物は2当量のラジカルを消去後、キノン体へと変換されることが知られている。しかし、PA、PAMe の水中でのラジカル消去活性はどちらも2当量を超えており、キノン体以降の何らかの反応が進行していると考えられた。これまでの研究より、PA(Me)は水中でキノン体に変換後、未反応の PA(Me)が求核攻撃して二量体を生成し、カテコール構造が再生することが、水中での高いラジカル消去活性の要因であることが明らかにされている。このような二量化反応はキノンとカテコールとの間で起きるものがほとんどであり、キノン体同士のカップリングが進行しているという例は僅かである。そこで、本実験では水中でのキノン体同士のカップリング反応の可能性を検証することを目的とした。

【方法および結果】

超原子価ヨウ素化合物の一種である DAIB(diacetoxyiodobenzene)はアルコール溶媒中でPA やPAMe のキノン体を安定に生成することが知られている。そこで、DAIBを用いてメタノール中でPA およびPAMe のキノン体を安定に生成したのち、この反応溶液を過剰の水に添加することで、水中においてキノン体同士のカップリング反応が起きるのか検討を行なった。その結果、これまでに確認されていないナフタレン骨格を有する化合物(1,2)が生成することを確認した。この化合物はキノン 2 分子が水中でDiels-Alder 付加反応を起こして生成したものと推定され、水中においてキノン体のカップリング反応が起こりうるということが明らかとなった。以前の水中での直接的な酸化反応でこのようなナフタレン型化合物の生成が確認できなかった理由として、PA、PAMe のキノン体が水中で非常に不安定であり、キノン体が生成後即座に周囲に多量に存在する未反応物とカップリングを起こしていることが考えられる。

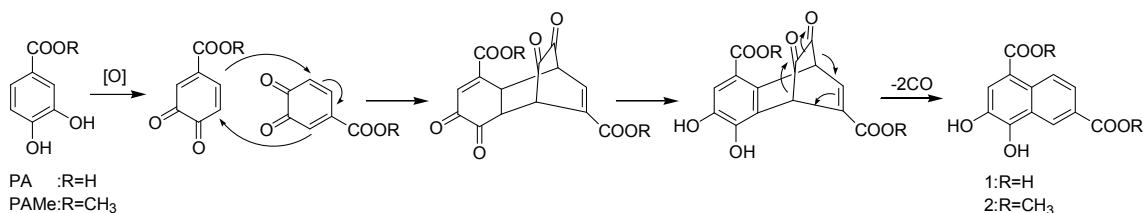


Fig. Plausible oxidation scheme of PA and PAMe to their quinone dimer.