



Palmarumycin CP_{4a}, CP₅の絶対配置の再検討 Chirality Reinvestigation of palmarumycins CP_{4a} and CP₅

金原 龍飛、早坂 絢音、田中 和明、橋本 勝 (弘前大農生)

Palmarumycin CP_{4a} (**1**) 及び CP₅ (**2**) は、Krohn らによって *Coniothyrium palmarum* から単離されたスピロナフタレン化合物である。興味深いことに、彼らは単離論文の中で両者が偽鏡像の関係にあると結論している。しかし、**1** は **2** のデオキシ体であり、同一の培養液から単離されたことを考慮するとこの結論はにわかには信じがたい。我々は、真菌から有用二次代謝物を探索する研究の過程で、*Phaeoseptum* sp. KT4106 培養液より **1, 2** を含む複数のスピロナフタレン誘導体を単離した。そこで、両者が果たして偽鏡像の関係にあるかを再調査した。

我々の単離した **1, 2** の NMR スペクトルは論文データと一致し、相対構造では同一のものであることを確認した。次に **1, 2** の ¹³C NMR 化学シフトを DFT 計算により計算したところ、偏差二乗平均平方根がそれぞれ、1.28 及び 1.49 ppm と十分に小さく、その相対構造に間違いがないことを確認した。さらに旋光度を比較し (**1**: $[\alpha]_D^{20} +105$, lit. +70.6, **2**: $[\alpha]_D^{20} +33$, lit +45.5, いずれも溶媒は CH₂Cl₂)、絶対配置が同一の化合物を単離したことを確認した。

Krohn らは、**1** とは **2** は互いに逆の符号で、かつ異なった波長でコットン効果を与えたと述べている。しかし、実際に測定したところ両者はほぼ同一の ECD スペクトルを与えた。おそらく不純物がそのようなスペクトルを与えたのであろう。彼らは、半経験的分子軌道法 (CNDO/S-CI) によりそれらの ECD スペクトルを割り出していたが、電子密度汎関数法 (B3LYP/def2-TZVP) を用いて彼らの絶対配置で **1, 2** を計算しなおしたところ、いずれも彼らの計算結果予想とは逆の ECD スペクトルを与えた。我々の計算結果は、同時に単離した他の誘導体の絶対配置とも符合しており間違いないと確信している。総括すると、論文にある **2** の絶対配置は訂正すべきと結論した。**1** の場合、実験スペクトル、計算スペクトルの両方に間違いがあったため結果的に正しい絶対配置にすぎない。

Krohn らが報告した 1997 年当時の計算手法では、信頼性が不十分であったことは否めない。しかし、彼らはコットン効果の波長が異なった点で、キラル判定を見直す必要があったと言える。今回の結果を受けて、スペクトルの測定は勿論、計算予測においても様々な注意を払わなければ、ミスを誘発すると実感した。

<参考文献>

- 1) Krohn, K.; Beckmann, K.; Flörke, U.; Aust, H.-J.; Draeger, S.; Schulz, B.; Busemann, S.; Bringmann, G. *Tetrahedron* **1997**, 53, 3101-3110.
- 2) R. Kanehara et al, *submitted to publication*.

発表者紹介

氏名 金原 龍飛 (かねはら りゅうひ)
所属 弘前大学
農学生命科学部 分子生命科学科
学年 学部 4 年生
研究室 橋本研究室

