

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K07102

研究課題名(和文)植物ポリフェノール代謝におけるキノン二量体形成と酸化還元不均化反応の解析

研究課題名(英文) Study on quinone dimer formation and redox disproportionation in plant polyphenol metabolism

研究代表者

田中 隆 (TANAKA, Takashi)

長崎大学・医歯薬学総合研究科(薬学系)・教授

研究者番号：90171769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：植物ポリフェノールの生合成と分解に関わる新たな反応機構を明らかにした。エラジタンニンに共通するアシル基は、これまで単純な酸化のカップリングにより生合成されると推定されていたが、実際には最初にキノン二量体が生成した後、酸化還元不均化反応あるいは酵素による還元が起こる二段階の反応で生成していることが分かった。この反応機構に基づくエラジタンニン合成も行った。紅茶製造時のカテキン酸化でもキノン二量体の酸化還元不均化反応が起こる。また、カテキン由来のキノン類は他のカテキン分子のA環と結合することで重合し、未だ構造不明の紅茶色素テアルビジンが生成する反応機構の存在が明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

植物ポリフェノールは機能性食品成分として社会的に広く認知されているが、その生合成や分解機構など、未解明の部分が多く残されている。エラジタンニンの基本となるアシル基はこれまで酸化的に生合成されると推測されていたが、本研究で化学的証拠に基づいて新たな生成機構を解明したことは植物化学的に意義がある。また、世界的に重要な飲料である紅茶の主成分テアルビジンの構造と生成機構は未だに不明であるが、我々はカテキンキノン、あるいはその二量体がカテキンA環と結合する新たな生成機構を提唱した。紅茶テアルビジンの生成機構を化学的証拠をもとに提唱したのは初めてであり、食品科学の分野で非常に意義のある成果である。

研究成果の概要(英文)： This study disclosed new oxidation mechanisms in plant polyphenol metabolism.

A new biosynthetic route of an ellagitannin acyl group was proposed. Formerly, the acyl group thought to be produced by simple oxidative couplings; however, our results indicated that the reaction is composed of two steps: formation of quinone dimer and subsequent redox disproportionation or enzymatic reduction. Based on the new biosynthetic mechanisms, biomimetic synthesis of ellagitannins from gallotannins were accomplished. Similar redox disproportionation reactions of catechin quinone dimers also occur in catechin oxidation of black tea production. In addition, it was strongly suggested that coupling reactions of quinone dimers or catechin B-ring quinones with catechin A-ring are key-reactions in production of thearubigins, which are chemically uncharacterized black tea pigments.

研究分野：天然物化学

キーワード：ポリフェノール エラジタンニン 紅茶 カテキン テアルビジン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1990年代以降、赤ワイン、緑茶、チョコレートなどの健康維持効果がタンニンやフラボノイドなど植物ポリフェノールによるものであることが次々に報告され、現在ではそれらを関与成分とする機能性食品が科学的裏付けのもとで数多く販売されている。ポリフェノールの作用は多岐にわたるが、抗酸化作用は特に重要である。さまざまなストレスのもとで生じる活性酸素はタンパク質や脂質など生体成分を酸化しその機能を障害するが、ポリフェノールは生体成分よりも先に活性酸素と反応して生体成分を保護する。これはポリフェノールが酸化されやすいためである。同様に、植物中でポリフェノールが生合成されたり分解されたりする反応も、酸化反応であると考えられてきた。実際に分子量が小さいフラボノイド類などではそのような酸化的生合成経路が主体であることが科学的に立証されている。しかし、ポリフェノールの中で比較的分子量大きいタンニン類の酸化的生合成経路は、紙の上で構造式を比較して類推されているだけで、科学的な検証はほとんど行われて来なかった。

茶は人類が水の次に多く飲んできたとされるが、その80%を占める紅茶の主成分テアルビジンについても、茶カテキンが酸化されて複雑に重合したものと推測されているが、構造も生成経路も未だ不明である。テアルビジンは1957年に紅茶成分としてその存在が認識されて以降、化学的に不明確であるがために他の紅茶成分に比べて研究対象とされることが少なかった。しかし最近生物活性が報告されるようになり、その化学的解明の必要性が再認識されている。

タンニンなどの植物ポリフェノールは、機能性食品成分としてだけでなく、皮なめしや染料などとして、さらに植物化学的には防御物質として重要である。そのためタンニン・ポリフェノールに関する化学的研究は古く1800年頃に始まり、データベース上の学術論文数は現在も増加し続けている。しかし1990年代以降の学術論文の多くは生物活性に関連するものが多くを占め、化学的研究はあまり増加しておらず、世界的にも限られた機関で行われているに過ぎない。

このような背景のもとで、我々はタンニン・ポリフェノールの生合成や分解に関わる反応について化学的に詳細な研究を行ってきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ポリフェノール酸化の反応機構を詳細に解析することで、紅茶主要色素テアルビジンの生成機構、およびエラジタンニン生合成でのビフェニル結合生成機構を明らかにすることである。

これらは共通して「酸化的カップリング」で生成すると漠然と言われてきたが、我々のこれまでの研究で、ポリフェノールの代謝ではキノンとフェノールの間で立体制御された一連の反応が起こっており、その中で酸化還元不均化反応が鍵反応となっていることが明らかになってきた。

本研究で、さまざまな基質における詳細な反応機構が明らかになることにより、紅茶製造時のカテキン最終酸化生成物で半世紀の間構造が分からないまま残されているテアルビジンの構造が明らかとなり、紙の上の議論で類推されてきただけのエラジタンニン生合成を、化学的根拠をもとに確立できる。

いずれも食品機能性成分として最近注目される物質群であり、本研究で得られる成果は植物化学、天然物化学分野、および食品科学分野において貢献できるものである。

3. 研究の方法

上記の目的に対応して、以下の方法で研究を展開した。

- (1) エラジタンニン生合成鍵中間体の酸化還元不均化反応への共存物質の影響
エラジタンニンの中には、不安定で容易に酸化還元不均化反応を起こすものが存在し、それらはエラジタンニン生合成前駆体と考えられる。それらを精製しその反応性を詳細に解析することで、エラジタンニン生合成でのビフェニル結合形成機構を解明する。
- (2) エラジタンニンのバイオミメティック合成
ガロタンニンからエラジタンニンが生合成される反応を試験管内でバイオミメティックに再現することで、(1)で提唱するエラジタンニン生合成機構を検証する。
- (3) テアルビジン生成機構解明のための凍結乾燥葉を用いた紅茶製造の再現
凍結乾燥茶葉を用いて紅茶製造を試験管内で再現し、さまざまな添加物を加えることでカテキン酸化、特に重合に関連する反応を解析することでテアルビジン生成機構を推定する。
- (4) テアルビジン生成へのカテキン二量体の関与
茶カテキンキノン類の酸化還元不均化反応で生成する酸化生成物を精査して、構造解析と反応機構の推定を行う。

以下、(1)～(4)の順に得られた成果を報告する。

4. 研究成果

- (1) エラジタンニン生合成鍵中間体の酸化還元不均化反応への共存物質の影響

キイチゴ類, ザクロ, ゲンノシヨウコ, クリ, カシなど植物界に広く分布するエラジタンニンは、ヘキサヒドロキシジフェニール(HHDP)エステルを持つポリフェノールであると定義される。そのHHDP基の生合成はこれまでガロイル基の単純な酸化のカップリングによるものと考えられてきたが、我々は本研究で、ガロイル基の酸化で最初に出来るのはDHHDP基ではなく、その酸化型であるデヒドロヘキサヒドロキシジフェニール(DHHDP)基であり、生成したDHHDP基の酸化還元不均化反応によりHHDP基が生成する新しい生合成機構を提唱した。その新しい生合成機構は、次の結果に基づいている。

シデ類やシイの新芽においてはDHHDP基を持つタンニンがまず蓄積され、葉の成長に伴ってそれらが減少してHHDP基を持つエラジタンニンに変換されていることを明らかにした。図1にアカシデやナンキンハゼの例を示す。いずれの植物でも新芽ではamarinが主成分であるが、成長するとgeraniinが主成分となる。新芽から純粋に分離精製したDHHDP基をもつエラジタンニンの水溶液を室温放置すると、非酵素的に酸化還元不均化反応が起こってHHDP基をもつエラジタンニンが生成する。DHHDP基はキノン二量体が水和した構造であり、HHDP基の生合成前駆体がキノン二量体であることを強く示唆した。

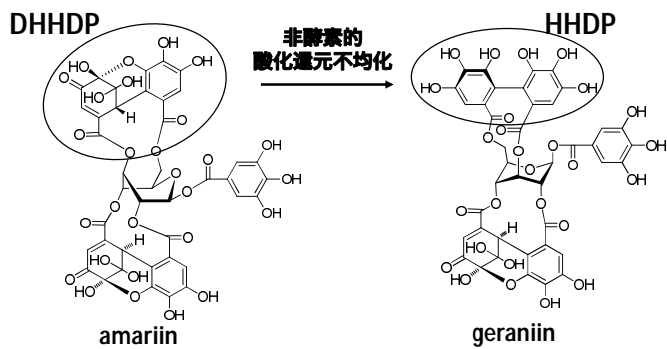


図1 アカシデやナンキンハゼでのエラジタンニン生合成

同様に、クマシデ新芽の主成分であるcarpinin Fも、水に溶かしておくだけで非酵素的反応が起こってDHHDP基からHHDP基が還元的に生成する。その水溶液中に、抗酸化物質として知られる茶カテキンのエピガロカテキンガレート(EGCg)を共存させると、還元生成物のHHDPエステルの生成量が増加する一方で、エピガロカテキンガレートは酸化されて紅茶ポリフェノール類に変換された。(図2)

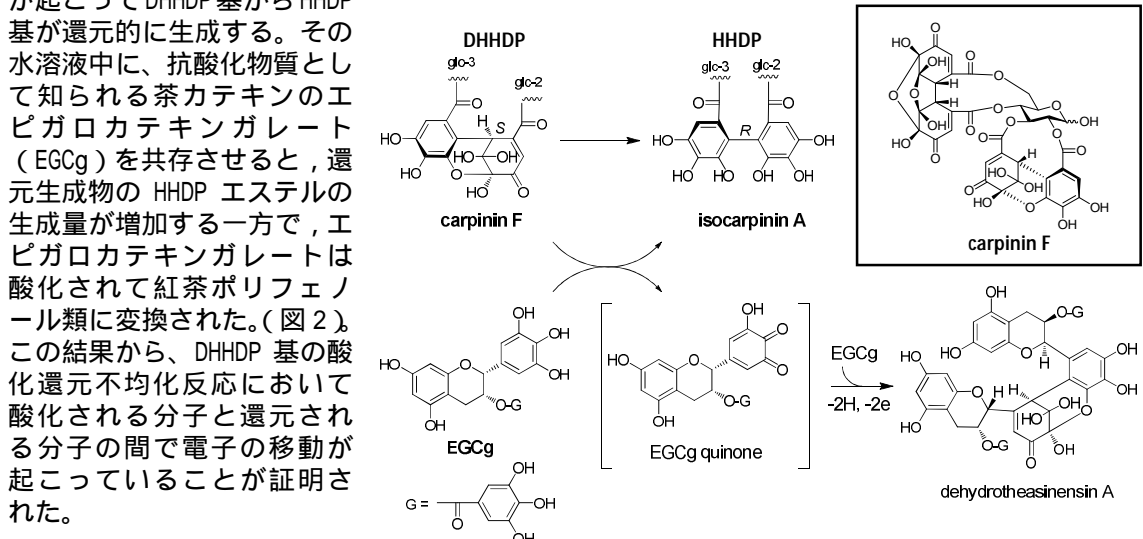


図2 EGCg共存下でのcarpinin Fの酸化還元不均化反応

以上の実験結果は、エラジタンニン生合成機構が従来の単純な酸化反応ではなく、キノン二量化と酸化還元不均化反応が組み合わさったものであることを強く示唆している。

エラジタンニンはきわめて構造多様性に富む物質群で、分類上近縁の植物は類似の構造をもつエラジタンニンを含むことが多い。このことはエラジタンニン生合成がそれぞれの植物で遺伝的に制御されていることを示している。バラ科やブナ科にはHHDP基を持つエラジタンニンを多量含有する植物が多く存在するが、上記のシデ類やナンキンハゼなどで観察されたような葉の成長過程でDHHDP基からHHDP基が生成する現象は観察されない。このことは、バラ科植物などではガロイル基 DHHDP 基 HHDP 基の生合成が酵素制御のもとで一度に一気に進行するが、シデ類などでは段階的に進行する、あるいは還元酵素が欠損していることを示唆している。

(2) エラジタンニンのバイオミメティック合成

これまでエラジタンニンを特徴づけるHHDP基はガロイル基から直接生合成され、HHDP基が酸化されてDHHDP基が生合成されると考えられてきたが、我々はガロイル基が酸化されてできるのはDHHDP基であり、HHDP基はDHHDP基が還元されてできるという新しい経路を提唱した。次に、この新しい経路についてさらなる確証を得た。

ポリフェノール酸化酵素の中心金属は銅である。そこで塩化銅(CuCl₂)でガロイル基をもつ様々な基質を酸化すると、DHHDP型エステルがまず生成し、その酸化還元不均化反応でHHDPエステルが生成した。一方、同じ反応条件でHHDPエステルを処理してもDHHDPエステルは生成し

ないことを確認した(図3)

さらに、その反応をエラジタンニンの生合成前駆体であるガロタンニンに適用すると天然に存在するエラジタンニンを合成することができた。ペンタガロイルグルコースを塩化銅で処理すると、低収量ながらヒシから分離されているトラパインが得られた。これまで有機溶媒中で保護基を用いた有機合成的手法でのエラジタンニン合成は達成されているが、保護基を用いず水溶液中でガロタンニンから直接エラジタンニンを得たのは初めてである。また、ケブリン酸を塩化銅で酸化すると、まず DHHDP 基を持つ物質が生成し、それを還元するとケブラグ酸が生成した(図4)。これらの結果は我々の新しい HHDP 基生成機構を支持している。

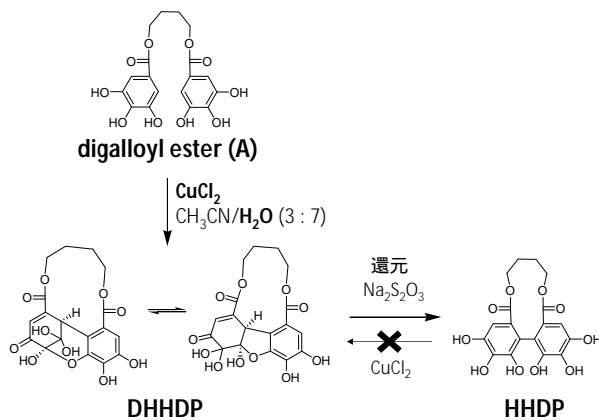


図3 モデル化合物の塩化銅酸化 HHDP 基の合成

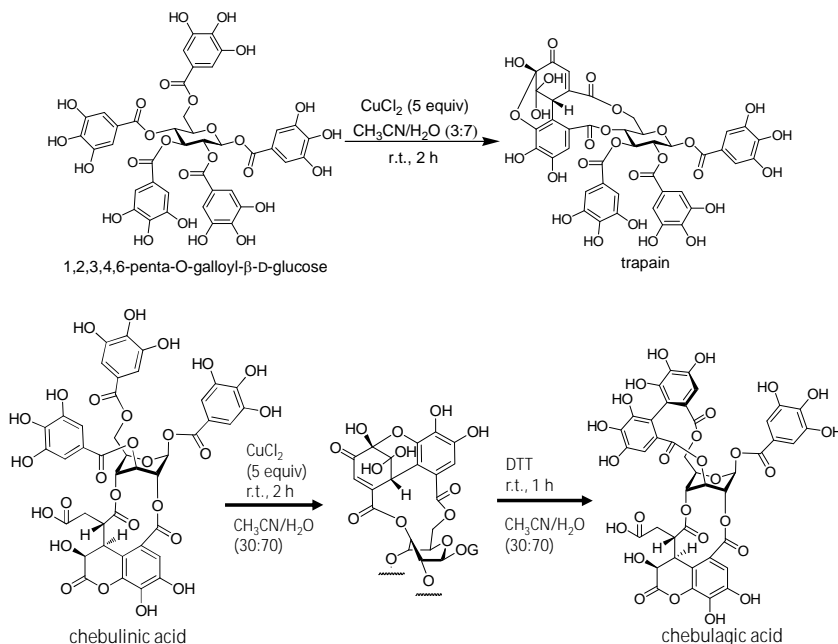


図4 生合成を模倣した天然エラジタンニンの合成

(3) テアルピジン生成機構解明のための凍結乾燥葉を用いた紅茶製造の再現

紅茶ポリフェノールは、緑茶カテキンが酵素酸化されて生成する。これまで我々は、紅茶テアルピジンの構造と生成機構を解明するために、精製したカテキン類を酵素酸化して生成物を精査する方法で研究を行い、多くの成果を挙げてきた。しかし、この方法では実際の茶葉で起こっている反応を完全に再現することはできない。新鮮茶葉そのものを使うことが理想的であるが、常に同じ新鮮茶葉を入手することは困難であり、実験台上で新鮮茶葉を揉捻して紅茶を製造する小スケールの実験は再現性が乏しい。我々は試行錯誤する中で、新鮮茶葉を凍結乾燥後ワーリングブレンダーで破碎することで、酵素活性を保持したままの茶葉粉末が得られることを見出した。この凍結乾燥茶葉粉末は長期保存可能であり、水を加えると再現性良く紅茶製造時と同じカテキン酸化が起こる(図5)。実験は0.01~数十グラムのスケールで行うことができ、マイクロプレートでの実験も可能である。この方法により、様々な物質を共存させたり、pHを変えたりして紅茶製造を再現することが可能となった。また、テアルピジンは HPLC 分析でベースライン上の幅広い盛り上がりとして検出されるため定量が困難であったが、データ処理時の条件を変更することで新しい数値化の方法も開発した。これらの方法を使って、カテキン酸化重合が反応の初期段階から始まること、酸化重合生成物がキノン構造を保持していること、加熱乾燥段階でキノン構造がほとんど消失することなどが明らか

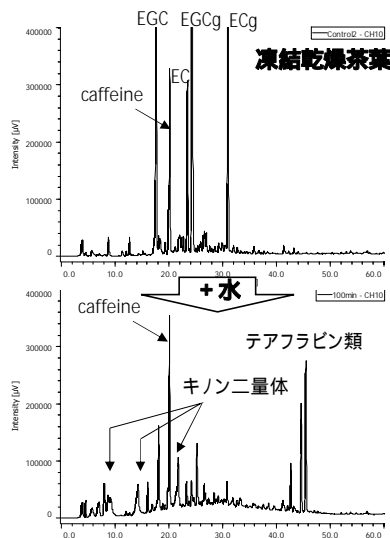


図5 凍結乾燥茶葉粉末に水を添加した時の成分変化

かになった。これまで紅茶ポリフェノールとしてテアフラビンやテアシネンシンなどのカテキン二量体が知られており、テアルビジンはその延長線上のカテキンオリゴマーと推測されてきたが、凍結乾燥茶葉を用いた実験で得られた結果は、テアルビジンの少なくとも一部は二量体類と同時に生成することが分かった。おそらく最初に生成するカテキンキノンとカテキン A 環との反応が関与していると推測している。

(4) テアルビジン生成へのカテキン二量体の関与

命名時の定義づけが完全ではないためテアルビジンの化学的実体は不明確である。我々を含む多くの研究者は、前述のように茶葉中でカテキンキノンから直接できる重合物がテアルビジンの主体と考えているが、研究者の中にはカテキン二量体から派生する物質も含むと考えている。その場合 4 種類の茶カテキンが酸化されて様々な二量体が生成し、それらがさらにカテキンと反応して生成する物質もテアルビジン構成要素となる。最もよく知られるカテキン二量体は紅茶色素テアフラビンであるが、テアフラビンはさらに酸化されてテアナフトキノンになる。本研究で我々は、テアナフトキノンが EGCg と非酵素的に容易に結合することを初めて明らかにして生成物 3 種の構造を決定した。これらの物質も広い意味でテアルビジンの構成要素である(図 6)。

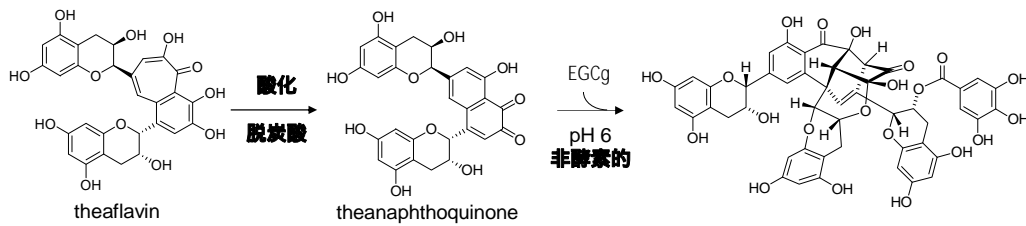


図 6 テアフラビンの酸化と EGCg とのカップリング

紅茶製造時に生茶葉を揉捻すると茶カテキンが酵素酸化され一旦不安定なキノン二量体が生成する(図 5、図 7)。この物質は加熱乾燥工程で分解するが、精製して水溶液中で加熱すると、酸化還元不均化反応が起こり、還元生成物として紅茶のテアシネンシン類が、酸化生成物として重合物が生成する。その重合物の ¹³C NMR を測定したところ、テアルビジンのものときわめてよく類似していた。また、その分解反応に茶カテキンを共存させると、生成する重合体に共存カテキンが取り込まれることが分かった。その取り込み機構を明らかにするために、カテキンの部分構造に相当する物質を添加したところ、キノンとカテキン A 環が結合していることが分かった。さらにキノン二量体が酸化されてできる重合物にはキノン構造が保持されており、それと A 環との反応が起こることで分子の延長が進展し、高分子ポリフェノールが生成すると推測された。

まとめ

エラジタンニンの DHHDP 基(図 1)と、茶カテキン EGCg から生成するキノン二量体(図 7)は同じ部分構造を持ち、これらが起こす酸化還元不均化反応が生成成や代謝における鍵反応になっていることが分かった。テアルビジン生成機構については未だ不明な点が多いが、テアフラビンなどの二量体から生成するオリゴマーの存在も明らかになったが、一方で凍結乾燥茶葉を用いた実験では、茶発酵の初期からテアルビジンが生成することが示唆された。したがってカテキン酸化で最初に生成するカテキンキノンとカテキン A 環との反応が関与していることが推測された。カテキンキノン二量体の酸化還元不均化反応でも重合物が生成するが、そこでも A 環の重合への関与が示唆された。現在、重合メカニズムについてさらに検討を行っている。

本研究ではこれらの研究成果に加えて、リンゴなどに含まれるジヒドロカルコン配糖体から色素が生成する反応もキノン経路で進行することを初めて明らかにし、二量体色素の構造と高分子色素の部分構造、およびそれらの生成機構を詳細に解明した。また、ブナ科植物では葉の成長に伴ってエラジタンニンが酸化的に分解するが、その分解で最初に生成するキノン中間体の構造を初めて確認するとともに、ブナ科エラジタンニンの生合成前駆体に相当する物質の存在を明らかにすることができた。

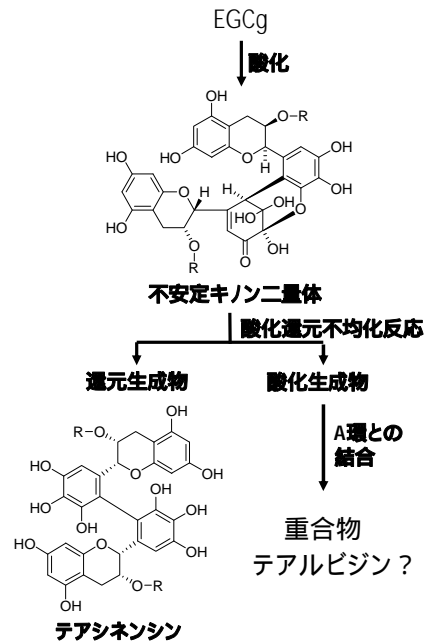


図 7 キノン二量体の酸化還元不均化反応

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Tanaka Takashi, Yasumatsu Miho, Hirotsu Mayu, Matsuo Yosuke, Li Na, Zhu Hong-Tao, Saito Yoshinori, Ishimaru Kanji, Zhang Ying-Jun	4. 巻 370
2. 論文標題 New degradation mechanism of black tea pigment theaflavin involving condensation with epigallocatechin-3-O-gallate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Food Chemistry	6. 最初と最後の頁 131326 ~ 131326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.foodchem.2021.131326	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yamashita Takako, Matsuo Yosuke, Saito Yoshinori, Tanaka Takashi	4. 巻 16
2. 論文標題 Formation of Dehydrohexahydroxydiphenyl Esters by Oxidative Coupling of Galloyl Esters in an Aqueous Medium Involved in Ellagitannin Biosynthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1735 ~ 1740
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100380	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takayoshi Juri, Huang Yong-Lin, Matsuo Yosuke, Saito Yoshinori, Li Dian-Peng, Tanaka Takashi	4. 巻 26
2. 論文標題 Ellagitannin Digestion in Moth Larvae and a New Dimeric Ellagitannin from the Leaves of <i>Platycarya strobilacea</i>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 4134 ~ 4134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26144134	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Shibayama Hiromitsu, Ueda Yoshihiro, Tanaka Takashi, Kawabata Takeo	4. 巻 143
2. 論文標題 Seven-Step Stereodivergent Total Syntheses of Punicafolin and Macaranganin	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1428 ~ 1434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c10714	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawazoe Rina, Matsuo Yosuke, Saito Yoshinori, Tanaka Takashi	4. 巻 2021
2. 論文標題 Cover Feature: Stereochemistry of a Cyclic Epicatechin Trimer with Symmetry Produced by Oxidative Coupling	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 710 ~ 710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejoc.202100037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Li Yun-Qiu, Kitaoka Masako, Takayoshi Juri, Wang Ya-Feng, Matsuo Yosuke, Saito Yoshinori, Huang Yong-Lin, Li Dian-Peng, Nonaka Gen-ichiro, Jiang Zhi-Hong, Tanaka Takashi	4. 巻 26
2. 論文標題 Ellagitannins and Oligomeric Proanthocyanidins of Three Polygonaceous Plants	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 337 ~ 337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26020337	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Wakamatsu, H.; Matsuo, Y.; Omar, M.; Saito, Y.; Nishida, K.; Tanaka, T.	4. 巻 83
2. 論文標題 Oxidation of the Oak Ellagitannin, Vescalagin.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Natural Products	6. 最初と最後の頁 413-421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jnatprod.9b00917	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka, T.; Matsuo, Y.	4. 巻 68
2. 論文標題 Production Mechanisms of Black Tea Polyphenols	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Pharm. Bull	6. 最初と最後の頁 1131-1142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1248/cpb.c20-00295	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Orejola, J. J.; Era, M.; Matsuo, Y.; Saito, Y.; Tanaka, T.	4. 巻 27
2. 論文標題 Nupharanin, the first ellagitannin with 1,4-dehydrohexahydroxydiphenyl- β -D-glucopyranose from Nuphar japonicum	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 131204 ~ 131204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2020.131204	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kojima, D.; Shimizu, K.; Aritake, K.; Era, M.; Matsuo, Y.; Saito, Y.; Tanaka, T.; Nonaka, G.	4. 巻 83
2. 論文標題 Highly oxidized ellagitannins of Carpinus japonica and their oxidation-reduction disproportionation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Natural Products	6. 最初と最後の頁 3424-3434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jnatprod.0c00893	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawazoe, R.; Matsuo, Y.; Saito, Y.; Tanaka, T.	4. 巻 83
2. 論文標題 Computationally Assisted Structural Revision of Flavoalkaloids with a Seven-Membered Ring: Aquileidine, Isoaquileidine, and Cheliensisine	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Natural Products	6. 最初と最後の頁 3347-3353
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jnatprod.0c00691	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Era, M.; Matsuo, Y.; Saito, Y.; Tanaka, T.	4. 巻 25
2. 論文標題 Production of Ellagitannin Hexahydroxydiphenyl Ester by Spontaneous Reduction of Dehydrohexahydroxydiphenyl Ester.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1051 ~ 1051
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25051051	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Liu Zhang-Bin、Matsuo Yosuke、Saito Yoshinori、Huang Yong-Lin、Li Dian-Peng、Tanaka Takashi	4. 巻 28
2. 論文標題 Identification of Unstable Ellagitannin Metabolites in the Leaves of Quercus dentata by Chemical Derivatization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 1246 ~ 1246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules28031246	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 山下 貴子、松尾 洋介、齋藤 義紀、田中 隆
2. 発表標題 酸化のカップリングによる chebulinic acidから chebulagic acidへの変換反応
3. 学会等名 第141回日本薬学会年会 広島 (オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenta Sakamoto, Takako Yamashita, Yosuke Matsuo, Yoshinori Saito, Takashi Tanaka
2. 発表標題 Biomimetic intramolecular oxidative coupling between galloyl groups of pentagalloylglucose
3. 学会等名 XXX International Conference on Polyphenols (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takako Yamashita, Yosuke Matsuo, Yoshinori Saito, Takashi Tanaka
2. 発表標題 Formation of dehydrohexahydroxydiphenoyl esters by oxidative coupling of galloyl esters involved in ellagitannin biosynthesis
3. 学会等名 XXX International Conference on Polyphenols (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yosuke Matsuo, Rina Kawazoe, Yoshinori Saito, Takashi Tanaka
2. 発表標題 Revisiting the oxidative coupling of catechol-type flavan-3-ols: dimeric and trimeric products of (-)-epicatechin with polyphenol oxidase
3. 学会等名 XXX International Conference on Polyphenols (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Joanna Orejola, Manami Era, Yosuke Matsuo, Yoshinori Saito, Takashi Tanaka
2. 発表標題 Nupharanin, a novel dehydroellagitannin from Nuphar japonicum
3. 学会等名 XXX International Conference on Polyphenols (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川副 里菜, 松尾 洋介, 齋藤 義紀, 田中 隆
2. 発表標題 ポリフェノール酸化酵素によるエピカテキンの酸化的カップリング機構
3. 学会等名 第63回天然有機化合物討論会 (大阪 ハイブリッド)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋口啓吾, 松尾洋介, 齋藤義紀, 田中 隆
2. 発表標題 Dehydrotheasinensin A 熱分解の紅茶テアルビジン生成への関与及び新規色素の構造
3. 学会等名 日本生薬学会第67回年会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高吉樹里、李 云秋、黄 永林、松尾洋介、齋藤義紀、李 典鵬、野中源一郎、田中 隆
2. 発表標題 Polygonum runcinatum var. sinense のタンニンに関する研究
3. 学会等名 日本生薬学会第67回年会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川副里菜、角田 航、松尾洋介、齋藤義紀、田中 隆
2. 発表標題 ポリフェノールオキシダーゼによって生成するエピカテキン二量体および三量体の化学構造
3. 学会等名 日本生薬学会第67回年会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大久保千帆、松尾洋介、齋藤義紀、田中 隆
2. 発表標題 エラジタンニン davidiin の立体配座解析
3. 学会等名 日本生薬学会第67回年会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 壹岐 美里、松尾 洋介、齋藤 義紀、田中 隆
2. 発表標題 エラジタンニンpunicafolinおよびmacaranganinの立体配座解析
3. 学会等名 第38回日本薬学会九州山口支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 角田 航, 川副 里菜, 松尾 洋介, 齋藤 義紀, 田中 隆
2. 発表標題 エピカテキンの塩化銅酸化により生成する三量体の構造
3. 学会等名 第38回日本薬学会九州山口支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 隆
2. 発表標題 エラジタンニンの動的天然物化学
3. 学会等名 日本薬学会第142年会（名古屋）（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山下 貴子, 坂本 健太, 松尾 洋介, 齋藤 義紀, 田中 隆
2. 発表標題 計算化学を利用したガロイル基の分子内酸化的カップリング機構の検討
3. 学会等名 日本薬学会第140年会（京都）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川副 里菜, 松尾 洋介, 齋藤 義紀, 田中 隆
2. 発表標題 各種茶製品に含まれるN-ethyl-2-pyrrolidinone置換EGCgおよびtheasinensin Aの構造とLC/MS分析
3. 学会等名 日本薬学会第140年会（京都）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋龍磨, 松尾洋介, 齋藤義紀, 田中 隆
2. 発表標題 茶及び生薬成分の逆相HPLC分析における試料溶媒の影響
3. 学会等名 日本食品化学学会第26回学術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高吉樹里, 李云秋, 黄永林, 松尾洋介, 齋藤義紀, 李典鵬, 野中源一郎, 田中隆
2. 発表標題 Polygonum runcinatum var. sinenseのタンニンに関する研究(2)
3. 学会等名 日本生薬学会第68回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋口啓吾, 松尾洋介, 齋藤義紀, 田中隆
2. 発表標題 Dehydrotheasinensin A熱分解による紅茶テアルビジン生成に関する研究
3. 学会等名 日本生薬学会第68回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安松美保, 松尾洋介, 齋藤義紀, 田中隆
2. 発表標題 紅茶色素theaflavinの新たな分解機構の解明
3. 学会等名 日本生薬学会第68回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藻利翔, 松尾洋介, 齋藤義紀, 田中隆
2. 発表標題 碇石茶の高分子ポリフェノール及びヨーグルトによるカテキン代謝に関する研究
3. 学会等名 日本生薬学会第68回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉章彬, 松尾洋介, 齋藤義紀, 黄永林, 李典鵬, 田中隆
2. 発表標題 Oxidative degradation mechanism of vescalagin and ellagitannins in young leaves of Quercus sp.
3. 学会等名 日本生薬学会第68回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 壹岐美里, 松尾洋介, 齋藤義紀, 田中隆
2. 発表標題 2,3-HHDP基を持つエラジタンニンの生成機構
3. 学会等名 第39回日本薬学会九州山口支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉章彬, 松尾洋介, 齋藤義紀, 黄永林, 李典鵬, 野中源一郎, 田中隆
2. 発表標題 ジヒドロカルコン配糖体の酸化的重合機構の解明
3. 学会等名 日本薬学会第143年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 橋口啓吾、松尾洋介、齋藤義紀、田中 隆
2. 発表標題 紅茶色素テアルビジン生成機構に関する研究
3. 学会等名 日本薬学会第143年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Takashi Tanaka	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Wiley-Blackwell	5. 総ページ数 368
3. 書名 Reactions of Ellagitannins Related to their Metabolism in Higher Plants, In Recent Advances in Polyphenol Research, Volume 8	

1. 著者名 田中隆	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 333
3. 書名 ポリフェノールの機能と多角的応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

中国	昆明植物研究所	广西植物研究所		
----	---------	---------	--	--