

論文の内容の要旨

論文題目 天然物の香気分析における光学活性カラム
の利用と新規光学活性カラムの開発

氏 名 田母神 成行

本論文は、天然物の香気分析における光学活性カラムの利用と新規光学活性カラムの開発に関するもので4章よりなる。

第1章では、香料として有用なアブソリュートジャスミンのエジプト産、インド産及びフランス産の精油成分中に存在する光学異性体をシクロデキストリン誘導体分離カラムを用いて分析し、重要香気成分の光学異性体比を明らかにすると共に産地別における光学異性体比の違いや光学異性体の香気について述べる。

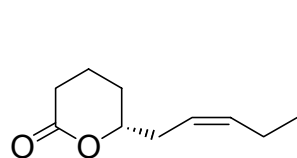
第2章では、シクロデキストリン誘導体を用いた光学異性体分離カラムにおいて、個々のシクロデキストリン誘導体分離液相の性質から分離適用範囲が限定されるのが欠点であったが、それらの欠点を克服すべく新たな発想で考案した混合型光学異性体分離カラム（CHIRAMIX[®]）の開発についての経緯を述べる。

第3章では、開発した CHIRAMIX[®]を利用して花の香りが特に印象に残る日本の四季を彩る花として有名なクチナシと金木犀の花の香気成分中に存在する数種の光学異性体の分析と沈丁花、フリージア、藤、浜木綿、柊及びジンジャーの花の香気成分として重要なリナロールの光学異性体比率について述べる。

第4章では、各種化合物の光学異性体分離に関して述べるが、ここでは森謙治 東京大学名誉教授及び東京大学大学院（北原武教授）との共同研究における天然物中に存在する光学活性成分の絶対構造及び合成した光学活性化合物のシクロデキストリン誘導体を用いた光学異性体分離カラムによる測定結果について述べる。

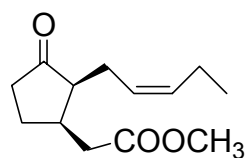
(1) 第1章：香料として有用なアブソリュートジャスミン中に存在する光学活性体の解明を目的とし、エジプト産、インド産及びフランス産のアブソリュートジャスミンを用いて光学異性体を有するリナロール、リナロールオキシド（フラノイド型）、ジャスミンラクトン、ネロリドール、メチルジャスモナート及びメチルエピジャスモナートの濃縮分離を行い、ガスクロマトグラフ（GC）のシクロデキストリン誘導体分離カラムで測定して光学異性体比を求め、産地による違いを明らかにした。更に光学異性体分離カラムによる GC 出口での匂い嗅ぎを行い光学異性体間の香気の違いについて調べると共にジャスミン香気として重要な光学活性化合物を解明することができた。

Compound name	エジプト産	インド産	フランス産
(<i>R</i>)-(-)-linalool	8.68	17.18	22.91
(<i>S</i>)-(+)-linalool	91.32	82.82	77.09
(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)- <i>trans</i> -linalool oxide(furanoid)	14.99	14.08	27.6
(2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)- <i>trans</i> -linalool oxide(furanoid)	85.01	85.94	72.4
(2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)- <i>cis</i> -linalool oxide(furanoid)	13.19	15.74	19.83
(2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)- <i>cis</i> -linalool oxide(furanoid)	86.81	84.26	80.16
(<i>S</i>)-(+)- <i>trans</i> -nerolidol	98.95	99.53	96.53
(<i>R</i>)-(-)- <i>trans</i> -nerolidol	1.05	0.47	3.47
(<i>R</i>)-(-)- δ -jasmine lactone	99.9	99.9	99.5
(<i>S</i>)-(+)- δ -jasmine lactone	0.1	0.1	0.5
methyl (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-jasmonate	98.5	84.15	95.95
methyl (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-jasmonate	1.5	15.49	4.05
methyl (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-epijasmonate	99.9	99.9	99.9
methyl (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-epijasmonate	0.1	0.1	0.1



(重要香気成分)

(*R*)-(-)- δ -jasmine lactone



(重要香気成分)

methyl (1*R*,2*S*)-epijasmonate

(2) 第2章：シクロデキストリン誘導体を用いて新たな発想により考案した混合

型光学異性体分離カラムの開発を目的とし、これまでの研究からテルペン系化合物の分離に優れた光学異性体分離液相（2,6-Me-3-Pe- β -CD : heptakis-(2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-pentyl)- β -cyclodextrin）とラクトン系化合物の分離に優れた光学異性体分離液相（2,6-Me-3-TFA- γ -CD : octakis-(2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-trifluoroacetyl)- γ -cyclodextrin）を一定の割合で混合してカラム作製を行うことで、従来にはない広範囲な化合物の分離が可能になることを発見した。混合比は 2,6-Me-3-Pe- β -CD : 2,6-Me-3-TFA- γ -CD : OV-1701（GC 保持液相）を 2 : 1 : 7 の割合で混合した分離カラムが全般的に判断して最も良好な結果が得られた。このカラムを CHIRAMIX[®]と命名し商標を取得して特許を申請した。現在は分析メーカーで製品化が検討されており明年春に新製品として発表される予定になっている。

CHIRAMIX[®]カラム及び単液相カラムでの分離定数（ α 値）の比較

Compound	Column temp. (°C)	DMPBCD (α)	DMTFAGCD (α)	CHIRAMIX (α)
α -Pinene	60	1.038	1.000	1.035
Limonene	60	1.038	1.000	1.038
Linalool	80	1.066	1.000	1.065
α -Damascone	110	1.028	1.028	1.025
α -Ionone	110	1.057	1.065	1.105
δ -Jasmine lactone	140	1.000	1.085	1.090
γ -Dodecalactone	140	1.000	1.035	1.043

(DMPBCD : 2,6-Me-3-Pe- β -CD / DMTFAGCD : 2,6-Me-3-TFA- γ -CD / α : 分離係数)

(3) 第3章：天然の花の香気中に存在する光学異性体比を著者が開発した CHIRAMIX[®]カラムを用いて分析した。第1節ではクチナシの花のアクアスペース香気濃縮物を用いてマルチディメンジョナル (MDGC) により測定した結果、リナロールは(*R*)-(-)-体が 97.9%、 γ -ヘキサラクトンは(*S*)-(-)-体が 96.3%、トランス体ネロリドールは(*S*)-(+)-体が 92.9%、 γ -デカラクトンは(*R*)-(+)-体が 95.0%及び δ -ジャスミンラクトンは(*S*)-(+)-体が 99.0%であった。第2節ではキンモクセイの花の溶剤抽出物を用いて同様に分析した結果、リナロールは(*R*)-(-)-体が 99.9%、

リナロールオキシド（フラノイド型）は(2*R*,5*R*)-*trans*-体が> 99.5%で(2*R*,5*S*)-*cis*-体が 99.5%、 α -イオノン(2*R*)-体が> 99.9%及び γ -デカラクトンは(2*R*)-(+)-体が 93.1%であった。第3節では天然の花のリナロールについて分析した結果、(2*R*)-(-)-体の多いものとして沈丁花は 97.9%、フリージアは 99.7%、ジンジャーは 98.5%及び浜木綿は 96.4%であり、(2*S*)-(+)-体が多いものとして藤は 99.0%で柘は 92.5%であることを明らかにした。ここではこれらの分析が容易にできたことから CHIRAMIX[®]カラムの有用性について示すことができた。

(4) 第4章：ここでは東京大学（森謙治名誉教授）及び東京大学大学院（北原武教授）との共同研究における天然物中に存在する光学活性成分や合成した光学活性成分をシクロデキストリン誘導体を用いた光学異性体分離カラムにより測定を行い絶対構造の決定や光学純度の決定を行った。①欄の一種である *Aerangis confusa* 香気成分中から同定されたメチル 3-メチルオクタノアートについて測定した結果、(-)-メチル (2*S*)-3-メチルオクタノアート (95%) であると決定することができた。②雄ネズミ攻撃性誘発フェロモン成分の 2-(メチルプロピル)-1,3-チアゾリンの光学異性体分離について検討した結果、10%オクタキス-(2,6-ジ-*O*-メチル-3-*O*-ペンチル)- γ -シクロデキストリンのカラムで分離することができ純度測定ができた。③フェロモン成分である *Sordidin* の光学異性体分離を検討し、20%ヘプタキス-(2,6-ジ-*O*-メチル-3-*O*-ペンチル)- β -シクロデキストリンカラムで *Sordidin*(epimer)も分離することを確認し、合成した *Sordidin* の純度測定を行うことができた。その他としてはメチル β -ヒドロキシイソブチラートは 20%ヘプタキス-(2,6-ジ-*O*-メチル-3-*O*-ペンチル)- β -シクロデキストリンカラム、4-メチル-5-デカノリドは 10%オクタキス-(2,6-ジ-*O*-メチル-3-*O*-トリフルオロアセチル)- γ -シクロデキストリンカラム及び 2-メチル-3-ノネン-1-オールは 10%オクタキス-(2,6-ジ-*O*-メチル-3-*O*-ペンチル)- γ -シクロデキストリンカラムにより分離することを確認し、合成品の純度測定を行うことができた。

(5) まとめ：以上本論文は、天然物の香気分析へのシクロデキストリン誘導体を用いた光学活性カラムの有効利用に関する知見とこれまでの光学異性体分離カラムの欠点を改善した混合型光学異性体分離カラム（CHIRAMIX[®]）の開発及び天然物香気分析への応用について行ったものである。