

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 田母神 成行

本論文は光学活性カラムを用いたガスクロマトグラフによる天然物の香気分析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。

まず序論で研究の背景について概説した後、第1章では香料として有用かつ貴重なアブソリュートジャスミン中の香気成分の光学活性体比の分析結果について述べている。産地の異なるフランス産、エジプト産及びインド産のアブソリュートジャスミンを用いて、その重要香気成分であるリナロール、リナロールオキシド、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についてガスクロマトグラフ(GC)分析を行った。分析には3種のシクロデキストリン系の光学異性体分離カラムを用い、鏡像体比を求めたところ、それぞれの香気成分の鏡像体比が産地により異なるが、それが産地ごとに一定していることを明らかにした。このことにより、産地によって大きく価格の異なるアブソリュートジャスミンの産地を異性体比分析により明らかにする手法が開発された。更に光学異性体分離カラムによるGC出口での匂い嗅ぎにより光学異性体間の香気の違いを簡便に解明でき、ジャスミン香気として重要な光学活性成分を解明した。

第2章では新規光学活性カラムの開発について述べている。第1章での分析でも3種のカラムを用いたように、異なる官能基をもつ多様な成分によって構成される香気鏡像体分離を行うためには、多種類の分離カラムを併用することが従来必要であった。この欠点を克服するために、筆者は混合系のシクロデキストリン誘導体光学異性体分離カラムを新たに発想し、その開発を行った。その結果、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- $\beta$ -CD : heptakis-(2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-pentyl)- $\beta$ -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- $\gamma$ -CD : octakis-(2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-trifluoroacetyl)- $\gamma$ -cyclodextrin)を一定の割合で混合する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- $\beta$ -CD : 2,6-Me-3-TFA- $\gamma$ -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を与えた。本カラムはCHIRAMIXの商標にて広く市販されることになった。

CHIRAMIX®カラム及び単液相カラムでの分離定数( $\alpha$ 値)の比較

化合物名	カラム温度	DMPBCD	DMTFAGCD	CHIRAMIX
$\alpha$ -Pinene	60°C	1.038	1.000	1.035
Limonene	60°C	1.038	1.000	1.038
Linalool	80°C	1.066	1.000	1.065
$\alpha$ -Damascone	110°C	1.028	1.028	1.025
$\alpha$ -Ionone	110°C	1.057	1.065	1.105
$\delta$ -Jasmin lactone	140°C	1.000	1.085	1.090
$\gamma$ -Dodecalactone	140°C	1.000	1.035	1.043

(DMPBCD : 2,6-Me-3-Pe- $\beta$ -CD / DMTFAGCD : 2,6-Me-3-TFA- $\gamma$ -CD /  $\alpha$  : 分離係数)

第3章では、第2章で開発した CHIRAMIX®カラムを用いて行った、様々な花の香気成分の光学異性体比分析について述べている。CHIRAMIX®カラムを用いたマルチディメンショナルガスクロマトグラフィー (MDGC) によりクチナシ、キンモクセイ、沈丁花、フリージア、ジンジャー、浜木綿、藤、柗の花についてリナロール、リナロールオキシド、 $\gamma$ -ヘキサラクトン、トランス-ネロリドール、 $\gamma$ -デカラクトン、 $\delta$ -ジャスミンラクトン、 $\alpha$ -イオノンなどの香気成分を分析したところ、花によって鏡像体比が大きく異なり、同じ属の花でも種によって異なる鏡像体を主成分として放出しているなどの非常に興味深い結果が得られた。この結果から CHIRAMIX®カラムが複雑な混合物系にも応用可能であるという有用性も示された。

第4章では、さらに CHIRAMIX®カラム等の光学異性体分離カラムを用いて種々の光学活性化合物を分離した実例について示している。特に、有機合成化学においては合成品の光学純度の評価が重要であるが、筆者は様々な合成化学を行っている研究機関より依頼を受け、多くの化合物の鏡像体を分離・分析している。これにより、天然物合成や天然物の立体構造の決定などに大きく貢献した。

以上本論文は、天然物の香気分析に限らず有機化学において大変重要な、光学活性体の分離・分析について、これまでにない全く新規かつ有効な混合型光学異性体分離カラムの開発から光学異性体分離カラムを用いた香気成分分析や鏡像体純度の決定、天然物の立体化学決定まで多岐にわたり研究を行ったもので、学術上、応用上貢献するところが少なくない。よって審査委員一同は本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。