

香り物質の左手型と右手型：昆虫フェロモンおよび植物精油成分の合成と性質

著者	松山 春男, 藤森 博子, 中島 憲一, 関 千草, 武田 新一
雑誌名	サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 年報
巻	6
ページ	79-80
発行年	2004
URL	http://hdl.handle.net/10258/342

香り物質の左手型と右手型：昆虫フェロモンおよび植物精油成分の合成と性質

著者	松山 春男, 藤森 博子, 中島 憲一, 関 千草, 武田 新一
雑誌名	サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 年報
巻	6
ページ	79-80
発行年	2004
URL	http://hdl.handle.net/10258/342

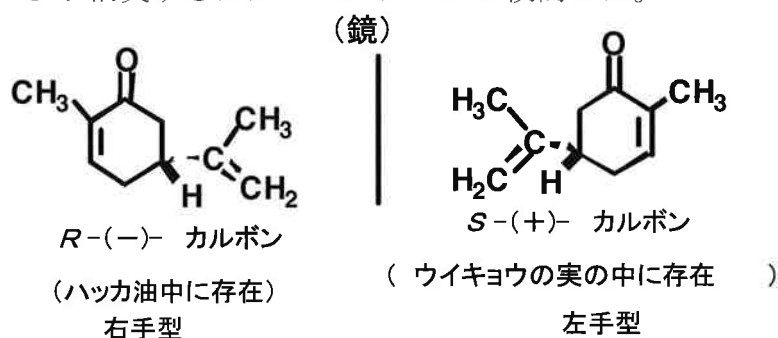
香り物質の左手型と右手型：昆虫フェロモン および植物精油成分の合成と性質

室蘭工業大学 応用化学科 松山春男、藤森博子、中島憲一、関 千草、武田新一

1 はじめに

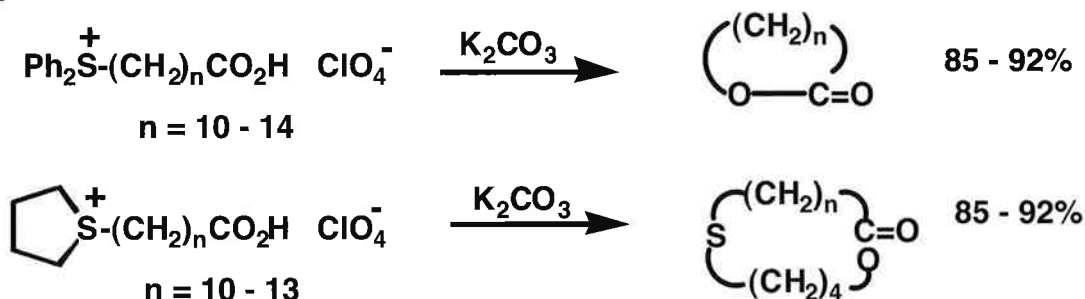
感覚の中の嗅覚や味覚の情報を伝えるものはすべて外界から個体に近づき接する分子である。その分子は個体側の受容器で認識されることによって初めて感覚が成立する。有機化学における香り物質の特徴として次のようなことが分かっている。キラル（不斉）な分子の場合、二つの鏡像異性体（左手型と右手型）のうち一方だけが一般に生物活性を示す。

「匂い」を感じる受容器はタンパク質（キラル）と考えられており、鏡像異性体同士は異なった香りがする。例えば *R*-(-)-カルボンはハッカの香りであり、*S*-(+)-カルボンはキャラウエーの香りがする。大環状ラクトン及び6員環ラクトン誘導体は特殊な香りを持ち、香料等として実用的に用いられている。本研究では、「好ましい匂い」分子で香水の原料となるラクトン類の新規な合成法の開発、及び「嫌いな匂い」分子であるチオール類を植物精油成分により消臭するメカニズムについて検討した。

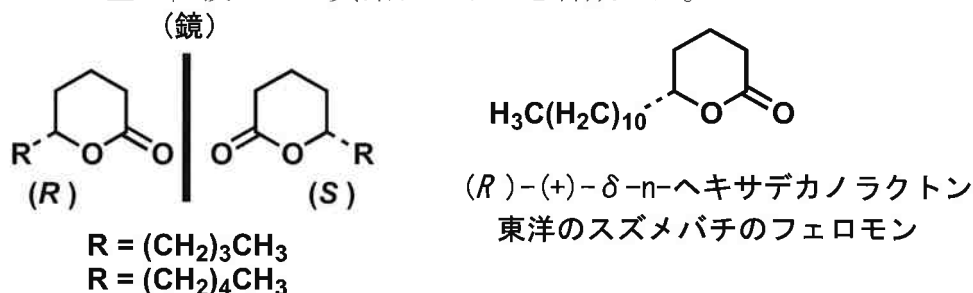


2 「好ましい匂い」分子であるラクトン類の新規な合成法の開発

16員環ラクトンはムスク（麝香）の香りを有している。末端（ ω -位）にカルボキシル基を有するアルキルスルホニウム塩は、弱塩基（炭酸カリウム）の存在する高希釈条件下で容易に反応し、高収率で大環状ラクトンを生成した。これは、カルボキシレートイオンとスルホニウムイオンとの間の静電的相互作用により、酸素求核試剤が位置選択的に分子内の α -位（硫黄原子の隣）の炭素を攻撃したことを示す。高級香水の中にはムスク（麝香）の香りが入っているが、化学合成した16員環状ラクトン（ $n=14$ ）はムスクの香りがする。硫黄化合物は一般には不快な香りであるが、我々が合成した硫黄原子が1個含まれた17員環状ラクトン（ $n=10$ ）は不快臭ではなく、ムスクの香りを呈する。分子の形が似ていると硫黄原子が1個ある程度の違いでは「匂い」の違いは認識されないのかも知れない。



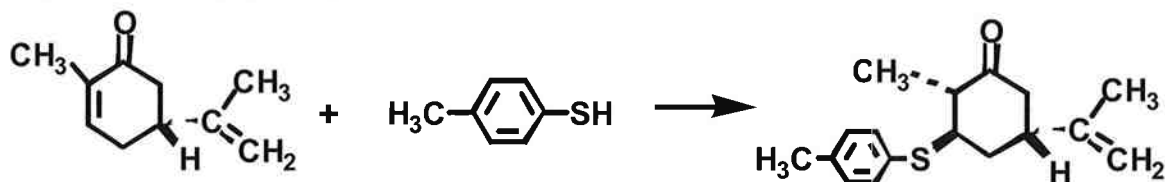
6員環ラクトン誘導体は果実の香りや昆虫の情報伝達物質（フェロモン）としての作用を示すことが知られている。例えば、東洋のスズメバチのフェロモンは右手型分子 *R*- δ -ヘキサデカノラクトンである。我々は、6員環ラクトン誘導体のキラル合成（左手型と右手型の創り分け）を目指して、光学分割法およびパン酵母還元反応により炭素数4および5個のアルキル基が置換した6員環ラクトンを合成した。



3 植物精油成分によるチオール類の消臭作用

植物精油成分による消臭作用は一種の化学変化であるといわれている。我々は、悪臭物質であるチオール類を変化させ無害な物質とする消臭作用について、フィトンチッドとして知られるリモネン、カルボンなどのテルペン類、あるいはクマリンなどを消臭物質の研究対象として選び、チオール類の付加反応を検討した。その結果、チオール類のカルボンへの共役付加が進行したので、共役付加反応において *R*-(-) あるいは *S*-(+) -カルボンのキラル中心による立体制御がどの程度なのか、共役付加反応の機構を検討した。

植物精油成分へのチオール付加として、*R*-(-) -カルボンへの *p*-トルエンチオールの付加を行なった。アミンを触媒量添加することにより、キラルな付加生成物が得られた。この反応では共役付加によりキラル中心が2ヶ所増えることから、付加体として4つのジアステレオマーが生成すると考えられるが、ジアステレオ面の上側から反応したものが主ジアステレオマーであった。



触媒として (-) -キニーネ、トリエチルアミン、(-) -シンコニジンを使用したが、どの場合もジアステレオマー生成比には大差がなかった。このことから、カルボンへのチオールの付加は塩基性触媒による立体制御ではなく、カルボンのキラル中心による立体制御が主として働いていると推定される。*R*-(-) または *S*-(+) -カルボンへの *p*-トルエンチオールの付加体は、どちらも主ジアステレオマーを単離することができ、その匂いをかいだところ、チオールの悪臭は消えており、ほぼ無臭であった。

4 おわりに

本研究では、「好ましい匂い」を示すラクトン類の新規な合成法を検討し、有機硫黄化合物の反応特性を利用してムスク（麝香）の香り示す大環状ラクトンを合成した。また、光学分割法およびパン酵母を用いる還元反応により、果実の香りや昆虫フェロモンの働きを示すキラルな6員環ラクトン類の合成に成功した。悪臭物質であるチオール類を変化させ無害な物質とする消臭作用について検討した結果、植物精油成分であるカルボンあるいはクマリンが有効な消臭物質となることが分かった。