

研究区分	教員特別研究推進 地域振興
------	---------------

研究テーマ	β -Damascenone 類縁体について網羅的合成法及び風味増強効果の検討				
研究組織	代表者	所属・職名	食品栄養科学部・教授	氏名	江木 正浩
	研究分担者	所属・職名		氏名	
		所属・職名		氏名	
		所属・職名		氏名	
	発表者	所属・職名	食品栄養科学部・教授	氏名	江木 正浩

講演題目
β -Damascenone 類縁体について網羅的合成法及び風味増強効果の検討
研究の目的、成果及び今後の展望
<p>【目的】緑茶の健康効果は、世界中から注目を集めている。輸出が拡大しつつあるが、制約事項として残留農薬の問題がある。当研究室では残留農薬を分解・除去する技術を開発しており、処理の際に緑茶成分が変化して風味の劣化を引き起こすことが懸念される。香り成分を合成して、残留農薬処理した茶葉や茶の風味を持たせた加工食品に添加すれば、製造過程で失われた香りを補うことができると考えた。本研究では、主要な香り成分の1つである β-damascenone 類縁体を標的とした。</p> <p>【結果】入手容易な 1 をメチル化して 2 とした後、加水分解、続く脱炭酸により 3 を得た。3 から3段階を経て 4 に変換後、TIPS保護アセチリドの求核攻撃により 5 を合成した。脱TIPS化、続くアリルアルコール転位により 6a とした。Mo, Au, Ag触媒を用いて 6a のプロパルギルアルコールを転位させたところ、天然成分 4-hydroxy-β-damascone を中程度の収率で得た。反応性を制御するため、二重結合を形成した後にプロパルギルアルコールを転位することにした。5 から 6b へと変換した後、脱離反応および脱TIPS化により 7 を得た。最後に 7 の転位を行ったところ、β-damascenone を収率良く合成することができた。合成した香り成分を緑茶に添加して官能評価を行い、甘い香りが引き立つ傾向が見られた。また、本研究を通じて新たな香り成分を見出しており、構造決定ならびに機能性解明に現在取り組んでいる。</p>
<p style="text-align: center;"> 1 (ethyl 2,2-dimethylcyclohexanecarboxylate) $\xrightarrow[\Delta]{\text{NaH, MeI}}$ 2 (2,2-dimethyl-4-ethoxy-6-oxocyclohexanecarboxylic acid) $\xrightarrow[\Delta]{\text{KOH}}$ 3 (2,2-dimethyl-6-oxocyclohexanecarboxylic acid) $\xrightarrow[3)]{\text{TMSOTf, NBS, Li2CO3, LiBr}}$ 4 (2,2-dimethyl-6-oxocyclohexene) $\xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{Li, OTIPS}}$ 5 (2,2-dimethyl-6-hydroxy-4-(OTIPS)-cyclohexene) $\xrightarrow[1)]{\text{TBAF, 2\% HCl or V-MPS}}$ 6a: R = H (64%) $\xrightarrow[2)]{\text{TBAF}}$ 7 (2,2-dimethyl-6-hydroxy-4-alkynyl-2-methylcyclohexene) $\xrightarrow{\text{Burgess reagent}}$ $\xrightarrow{\text{MoO}_2(\text{acac})_2, \text{Ph}_3\text{PAuNTf}_2}$ β-damascenone (68%) </p>