

鏡像異性体間の構造・性質の違いに着目した 実験プログラムの開発 (2)

— マツタケオール の速度論的分割 —

○藤澤 早希^A, 宮城 良輔^A, 副島 英子^B, 伊藤 克治^C

FUJISAWA Saki, MIYASHIRO Ryosuke, SOEJIMA Eiko, ITO Katsuji

福岡教育大学大学院^A, 福岡工業大学附属城東高等学校^B, 福岡教育大学理科教育講座^C

【キーワード】鏡像異性体, 高大連携, 香料, マツタケオール, 速度論的分割

1. 目的

高等学校の化学では鏡像異性体について学習するが, 先に本学の理科を専攻する学部1年生に行ったアンケート結果では, 鏡像異性体が「鏡に映した関係にある分子同士」であることは良く理解しているものの, 鏡像異性体間の性質の違いについては, 「平面偏光の回転する向きの違い」以外は, ほとんどの学生が知らないことが分かった。

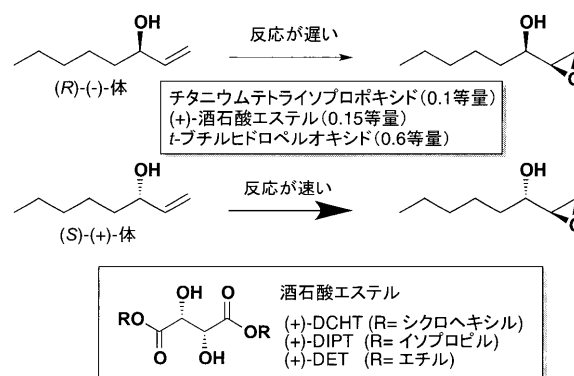
そこで我々は, 一昨年度から鏡像異性体間の構造・性質の違いに着目した実験プログラムの開発と, 本学の学部生を対象とする有機化学実験における実践を行っている。昨年度の本学会においては, 酢酸スチラルルのラセミ体 (鏡像異性体の 1:1 混合物) の合成と天然型 (*R* 体) の酢酸スチラルルとの匂いの違いの確認, キラルカラムを用いた HPLC による分析についての実践結果を報告した。

今回, 福岡工業大学附属城東高等学校との連携により, 高校生の課題研究の一環としてマツタケオールを対象化合物に選び, 高校生が鏡像異性体間の存在比による匂いの違いを調べる実験を行ったので, その詳細を報告する。

2. 方法

マツタケオール (3-ブテン-2-オール) は, マツタケの香気成分として知られている化合物であり, 天然には *R* 体が約 90%, *S* 体が約 10% 含まれており, *R* 体はキノコ特有の香りがする一方で, *S* 体は土臭い香りであることが知られている。ラセミ体が比較的安価で市販されているので, 本研究ではこれを基質に用いて, *S* 体を他の化合物へ変換する手法 (速度論的分割) により, 鏡像異性体比が異なるマツタケオールを得て, 匂いの違いを確認することにした。

実際の速度論的分割の方法としては, 下図に示すように Sharpless らによって開発された酒石酸エステルのチタン錯体を触媒に用いるエポキシ化を用いた。酒石酸エステルの種類によって選択性の違いが出ると予想されることから, (+)-DCHT, (+)-DIPT, (+)-DET の三種類を用いた。



高校生に速度論的分割と実験の操作手順を説明し, 実際に 3 種類の速度論的分割の実験を行ってもらった。得られた生成物を単離した後, キラルカラムを用いた GC によって鏡像異性体比を調べ, それらの匂いを確認した。

3. 結果

下表に示す通り, エステル上の置換基がかさ高いほど *R* 体の割合が高く, (+)-DET を用いた場合に天然のマツタケオールに近い鏡像異性体比になった。実際, ラセミ体では土臭いような匂いがはっきりとしたが, *R* 体の割合が上がるにつれて, 土臭い匂いが減っていくことを確認することができた。

酒石酸エステル	鏡像異性体比 (<i>R</i> : <i>S</i>)
(+)-DCHT	97 : 3 (94% ee)
(+)-DIPT	96 : 4 (92% ee)
(+)-DET	90.5 : 9.5 (81% ee)