

ペリラルチン類似構造を有する化合物の 合成とその呈味

茅原 紘・川上 晃・奥谷能彦・中西 潮・只左弘治
信州大学農学部 生物資源科学科 生物制御化学講座

Synthesis of Perillartine Analogues and Evaluation of Taste

Hiroshi KAYAHARA, Akira KAWAKAMI, Yoshihiko OKUTANI
Ushio NAKANISHI and Koji TADASA

Division of Bio-organic Chemistry, Department of Bioscience and
Biotechnology, Faculty of Agriculture, Shinshu University

Based on the Schallenberger's theory for sweetness in which three functional groups, namely electron donor (AH) group, electron acceptor (B) group and hydrophobic (X) group are required for sweetness, we synthesized several Schiff bases of perillaldehyde, benzaldehyde and vanillin.

Further, N-substituted amino acid derivatives were also synthesized. Among them, Feruloyl-Ser-OMe and Feruloyl-Thr-OMe had sweetness nearly equipotent as sucrose.
(*Jour. Fac. Agric. Shinshu Univ.* 28 : 35-44, 1991)

要 約

今回、砂糖の約2000倍の甘味を持つといわれるペリラルチンと類似構造を有するように、甘味発現の AH-B-X 系に基づき、①オキシムをシッフ塩基に置き換えたアナログ、②オキシムをペプチド結合に置き換え、水酸基を持つアミノ酸 Ser, Thr を導入したアナログを合成した。

①では、perillaldehyde や、他のアルデヒドにアミンを導入したものについても呈味は得られなかった。

②の場合、C端保護 Thr, Ser に有機酸を導入した場合苦味を呈し、C端無保護の時酸味となった。ところが、Ferulic acid を導入した場合、C端保護時で甘味を呈した。このことから、Ferulic acid の特殊な構造と、Ser および Thr の水酸基の位置が微妙に甘味に関連している事が推定される。

Key ward: Schiff base, Sweet taste, Ferulic acid, Perillartine

緒 言

甘味料は、我々の日常生活の中でなじみの深い生理活性物質の一つである。アスパルテームやステビオシド、サッカリンなど、現在数多くの合成甘味料が利用されている。しかしショ糖は、う蝕性、あるいは過剰摂取からくる肥満、糖尿病をはじめとする成人病の原因となるなど数多くの問題があり、人工甘味料の開発が望まれたのである。

人工甘味料開発の状況をみると、ペプチド誘導体、糖配糖体、サッカリン系化合物、糖アルコール及び糖オリゴ糖など多様化してきているが、さらに甘味度が高く、味質も良い、あるいは生理活性を有し機能性食品素材として利用が可能な甘味料の開発を目指して研究も盛んである¹⁾²⁾。

人工甘味料開発は、Kier らにより提唱されている「甘味発現の AH-B-X 系」に基づいた分子設計により科学的に進められるようになり、甘味の発現には、AH (プロトン供与性基、 $-NH_2$ など)、B (プロトン受容性基、 $-COOH$ など) 及び X (Dispersion site, 小さい疎水性部位) が、図1のように配置すること、つまり「AH-B-X 系」が必要であると言われて³⁾いる。

当研究室においても、従来より、人工甘味料の開発を進めており、特にシソ抽出油成分であるペリラルデヒドの syn-オキシム体であるペリラルチン(1)の構造に注目して、ジペプチドオキシム体、あるいは、アスパルテーム類似ジペプチド誘導体などを中心に研究を進めてきた。ペリラルチンは「しそ糖」とも呼ばれ、ショ糖の約2000倍の甘味を有する甘味料であるが、現在は毒性の問題であまり利用されていない。ペリラルチン(1)を「AH-B-X 系」に当てはめると図1のようになるといわれている⁴⁾。

そこで我々は、ペリラルチンの構造に注目し「甘味発現の AH-B-X 系」を考慮しながら、ペリラルチン類似構造を有する、

(a) オキシムの2重結合をシッフ塩基に置き換えた構造を有する化合物

(b) オキシムをペプチド結合に置き換えた、N置換アミノ酸誘導体

を合成し呈味試験を行なった。

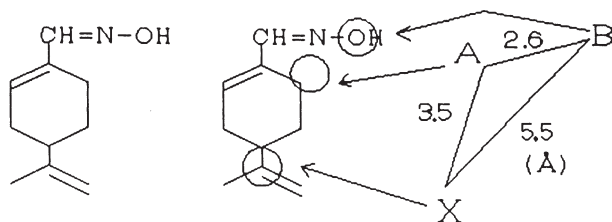


図1 ペリラルチン (左) の構造とペリラルチン上での甘味発現の「AH-B-X 系」(右)

AH: プロトン供与性基

B : プロトン受容性基

X : 疎水性基

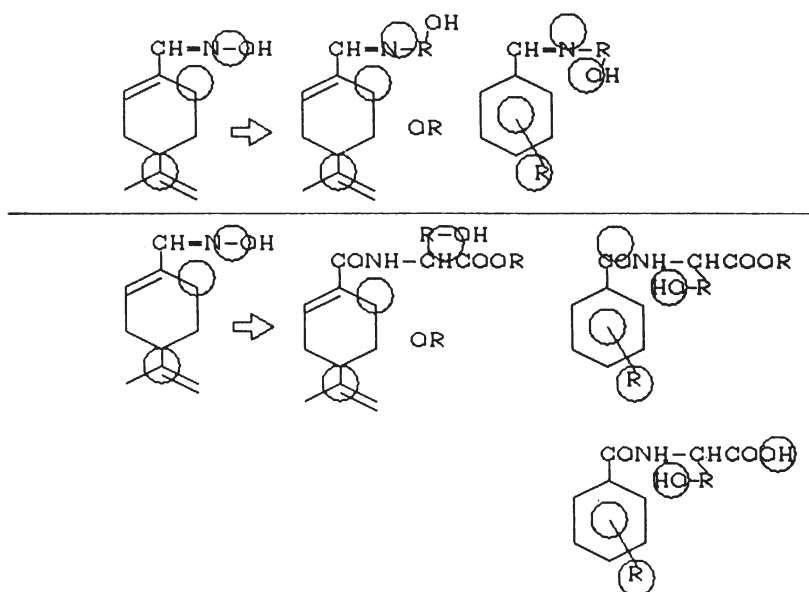


図2 ペリラルチン類似構造を有する有機化合物の合成

線上 (a) シッフ塩基型で導入

線下 (b) ペプチド結合型で導入

○印は、その構造で期待した活性部位（ペリラルチンの活性部位と対応）

材料および方法

1) Schiff 塩基化合物の一般的な合成

当量のアルデヒド (Benzaldehyde, Perillaldehyde, Cummin aldehyde, Vanillin) とアミン (Aniline, Hydroxyaniline, D-Glucosamine) を湯浴上で加熱混合し、生じたシッフ塩基を Methanol/蒸留水で再結晶し目的物を得た。純品が得られないものについては、熱 Ethanol/冷 Ethanol 系, Ethyl acetate/n-hexane 系で再結晶を行ない、さらにシリカゲル薄層クロマト板による分取精製を行なった。

加熱混合で目的物が得られなかったサンプルについては、Dean Stark の装置を用いて、Benzene 中で加熱還留し、減圧濃縮後精製を行なった。Chitosan へのアルデヒドの導入は、実験例が報告されていたので文献⁹⁾に従った。さらに、D-Glucosamine への導入は、D-Glucosamine 塩酸塩を、当量の NaOH 水溶液 (2N) に溶解後、アルデヒドと混合して目的物を得た。

化合物の同定は、IR スペクトルにて、CHO, NH₂の消失および Schiff 塩基のピーク (-CH=N-, 1650cm⁻¹) により行なった。さらに¹H, ¹³C NMR スペクトルによる帰属を行なった。

TLC の確認には、Merck 製 TLC aluminium sheets silica gel 60上で、後記2種類の展開溶媒を用い、R_{f1}, R_{f2}とした。



合成例として, Perillidene p-hydroxyaniline を示す。

Perillidene p-Hydroxyaniline

Perillaldehyde 4.50g (30mmol) と p-Hydroxyaniline 3.80g (35mmol) とを, 湯浴上80°C で加熱しながら30分間混合した。反応混合液を室温まで冷却後, Ethyl acetate に溶解し, 4% NaHCO₃水溶液, 飽和 NaCl 水溶液にて洗浄した。無水 Na₂SO₄を加えて乾燥後, 口液を減圧濃縮し生じた褐色固体を methanol/蒸留水で数回再結晶した後, 減圧乾燥して茶色針状結晶を得た。

収率15.60% 融点162-164°C

Rf₁/Rf₂ 0.84/0.45

IR: \odot -2000-1700cm⁻¹, >C=CH₂ 1650cm⁻¹, 900cm⁻¹, -OH 1380cm⁻¹ 3200-2800cm⁻¹, -C=N-1650cm⁻¹

NMR; DMSO-d₆

¹H: δ 1.68 [3H, s, C*H₃-C(=CH₂)-], δ 1.93 [1H, m, =C(CH₃)-C*H<], δ 2.19 [2H, q, >C-C*H₂-CH₂-], δ 2.58 [2H, t, -CH₂-C*H₂-C(=C)-], δ 3.42 [2H, m, >

表1 ペリラルチン類似構造を有するシッフ塩基化合物の物性

サンプルNo.	物質名	分子量	融点°C	Rf ₁ /Rf ₂	収率%	状態
1	Perillidene aniline	182.44	-	0.92/0.87	91.1	赤色オイル
2	Perillidene aniline(o-OH)	241.35	51- 52	m / m	9.7	黒褐色結晶
3	Perillidene aniline(m-OH)	241.35	194-205	0.68/0.16	73.3	茶白色粉末
4	Perillidene aniline(p-OH)	241.35	162-164	0.84/0.45	15.1	茶色結晶
5	Perillidene chitosane	-	300°C以上	0.01/0.00	0.29 g	黄色繊維状
6	Perillidene _D Glucosamine	311.25	-	0.00/0.00	29.4	黄色オイル
7	Benzylidene aniline	181.20	51- 52	0.90/0.84	12.9	淡黄白色粉末
8	Benzylidene aniline(o-OH)	198.24	89- 90	0.67/0.25	0.8	黒色結晶
9	Benzylidene aniline(m-OH)	198.24	200-205	0.69/0.34	68.2	黒色結晶
10	Benzylidene aniline(p-OH)	198.24	182-185	0.76/0.45	27.1	茶白色結晶
11	Benzylidene _D Glucosamine	239.21	139-142	0.00/0.00	31.7	茶褐色粉末
12	Cumminidene aniline	223.33	-	0.92/0.73	72.9	淡黄オイル
13	Cumminidene aniline(o-OH)	239.33	-	0.74/0.20	64.7	黒色オイル
14	Cumminidene aniline(m-OH)	239.33	147-151	m / m	60.9	褐色オイル
15	Cumminidene aniline(p-OH)	239.33	178-188	0.78/0.48	20.6	茶色針状
16	Cumminidene _D Glucosamine	309.25	184-186	0.00/0.00	21.4	白色粉末
17	Vanillinidene aniline	240.27	154-155	0.86/0.64	74.9	淡黄粉末
18	Vanillinidene aniline(o-OH)	257.28	-	0.69/0.63	2.1	黒オイル
19	Vanillinidene aniline(m-OH)	257.28	150-152	0.25/0.01	48.7	黄橙色粉末
20	Vanillinidene aniline(p-OH)	257.28	200-201	0.80/0.18	24.3	黄色粉末
21	Vanillinidene _D Glucosamine	313.25	201-202	0.00/0.00	41.0	淡黄白粉末

C=CH-C*H₂-C<], δ4.79 [2H, s, H₂C*=C(CH₃)-], δ6.49 [1H, t, -CH₂-C*H=C<], δ6.75-δ7.07 [4H, q, -⊖-], δ8.14 [1H, s, -OH], δ9.42 [1H, s, -CH=N-]
¹³C: δ24.58 [H₃C*-C(=CH₂)-CH<], δ27.55 [>C-C*H₂-CH₂-C<], δ30.52 [>C*H₂-CH=C<], δ35.02 [-CH₂-C*H₂-C(C=CH-)CH=N-], δ44.43 [H₂C=C(CH₃)-C*H<], δ113.16 [H₂C*=C(CH₃)-], δ119.54, 126.02 [-⊖-2, 6/3, 5, 2ピーク], δ141.64 [H₃C-C*(=CH₂)-CH<], δ143.51 [-CH₂-C*H=C(CH₂)-CH=N-], δ147.11 [-CH=C*(CH₂)-CH=N-], δ152.74 [=N-*⊖-], δ159.64 [=N-⊖*-OH], δ163.87 [-C*H=N-]

同様にして合成した Schiff 塩基化合物の物性値を表1にまとめる。

2) N置換アミノ酸誘導体の合成

原料のカルボン酸として, Perillic acid [4-(1-Isopropenyl)-1-cyclohexenic acid], Cumminic acid [p-Isopropyl-benzoic acid], Phenylacetic acid, Vanillic acid [4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid], trans Cinnamic acid, Ferulic acid [4-hydroxy-3-methoxy-trans Cinnamic acid] を用いた。Perillic acid は Perillaldehyde を AgNO₃酸化して調製した。また Phenylacetic acid は, Ethyl ester をアルカリケン化して調製した。その他の原料カルボン酸は, 市販のものを購入して用いた。アミノ酸として, 特に側鎖に水酸基を有する Serine, Threonine 等を用いた。合成は, アミノ酸のカルボキシル基を Methyl ester で保護し, Hydroxybenzotriazol [HOBt] を添加剤として, WSCD [1-ethyl-3-(3'dimethylaminopropyl) carbodiimide] により縮合させた後, アルカリケン化により脱メチルエステル化して目的物を得た。合成経路を図3に示す。さらに, カルボン酸の骨格をジペプチド誘導体に置き換えた, Benzyloxycarbonyl-Val-Gly-Thr-OMe [Z-Val-Gly-Thr-OMe], 及び Z-Val-Gly-Ser-OMe を合成した。合成経路を図4に示す。同様にして合成したサンプルの中間生成物を含めて, 物性を表2に示す。

なお, 合成例として, Feruloyl-Thr-OMe を示す。

Feruloyl-Thr-OMe

① Methanol 30ml を氷浴上で冷却しながら, SOCl₂ 7.8ml (30mmol) を徐々に加えて, 0°C で10分攪拌した。この溶液に Thr 3.57g (30mmol) を加え, 室温で一晩攪拌した。反応液を減圧濃縮し, 透明オイル状の Thr のメチルエステル塩酸塩を得た。収率100%

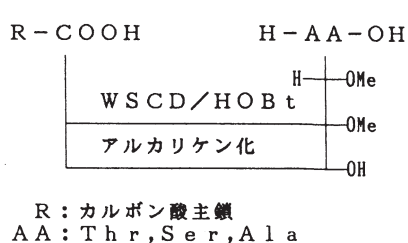
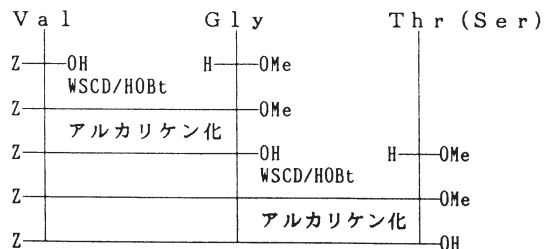


図3 Thr, Ser 等のN端に有機酸を導入したアナログの合成経路



Z: Benzyloxycarbonyl- Me: Methyl-

図4 Z-Val-Gly-Thr(or Ser)-OH の合成経路

表2 有機酸を導入した, Ser, Thr 誘導体の物性

サンプルNo.	物質名	分子量	融点°C	Rf ₁ /Rf ₂	収率%	%
1	Perilloyl-Ser-OMe	267.26	-	0.68/0.47	51.3	茶色オイル
2	Perilloyl-Ser-OH	253.25	127-130	0.20/0.04	33.2	淡黄白粉末
3	Perilloyl-Thr-OMe	281.29	-	0.72/0.47	92.9	黄色オイル
4	Perilloyl-Thr-OH	267.28	-	0.59/0.08	59.2	淡黄オイル
5	Cumminoyl-Ser-OMe	265.26	-	0.74/0.45	72.8	透明オイル
6	Cumminoyl-Ser-OH	251.25	115-116	0.30/0.10	90.0	白色粉末
7	Cumminoyl-Thr-OMe	279.29	-	0.72/0.47	92.9	黄色オイル
8	Cumminoyl-Thr-OH	265.28	-	0.54/0.33	99.0	白色オイル
9	Phenylacetyl-Ser-OMe	237.10	76- 78	0.63/0.33	79.3	白色粉末
10	Phenylacetyl-Ser-OH	223.09	-	0.52/0.10	0.1	白色粉末
11	Phenylacetyl-Thr-OH	251.18	87- 88	0.67/0.41	37.8	白色粉末
12	Phenylacetyl-Thr-OH	237.12	150-151	0.60/0.10	8.4	白色粉末
13	t-Cinnamoyl-Ser-OMe	249.25	89- 90	0.74/0.46	83.5	白色粉末
14	t-Cinnamoyl-Ser-OH	235.24	85- 86	0.38/0.18	42.0	白色粉末
15	t-Cinnamoyl-Thr-OMe	263.28	87- 88	0.70/0.42	70.0	白色粉末
16	t-Cinnamoyl-Thr-OH	249.27	141-142	0.43/0.18	44.8	白色粉末
17	Vanillinoyl-Ser-OMe	269.25	-	0.66/0.63	10.0	褐色オイル
18	Vanillinoyl-Thr-OMe	283.28	64- 66	0.68/0.51	2.1	茶色粉末
19	Feruloyl-Ser-OMe	295.25	89	0.75/0.50	30.9	淡黄白粉末
20	Feruloyl-Thr-OMe	309.28	75- 77	0.72/0.19	54.1	淡黄白粉末
21	Feruloyl-Ala-OMe	299.30	-	0.84/0.36	87.6	褐色オイル
22	Z-Val-Gly-Ser-OMe	409.23	148-149	0.78/0.29	65.0	白色粉末
23	Z-Val-Gly-Ser-OH	396.23	174-175	0.10/0.01	10.7	白色粉末
24	Z-Val-Gly-Thr-OMe	423.50	174-175	0.90/0.56	68.5	白色粉末
25	Z-Val-Gly-Thr-OH	410.43	-	0.78/0.58	35.1	透明オイル

② Ferulic acid 1.94g (10mmol) を CH₂Cl₂ 30ml に溶解し氷浴上で冷却しながら①の Thr メチルエステル塩酸塩1.70g (10mmol), Triethylamine 1.40ml (10mmol), HOBT 1.35g (10mmol) を加え, 攪拌後 WSCD 塩酸塩2.11g (11mmol) を加え, 0°C で2時間, 室温で一晩攪拌した。この反応液を, 飽和 NaHCO₃水溶液, 2N HCl, 蒸留水で洗浄後, 無水 Na₂SO₄を加えて乾燥させた。口液を減圧濃縮させて黄色オイル状の残液を得た。これを Ethyl acetate/n-hexane 系で再結晶させて, 淡黄白色粉末状の目的物を得た。

収量1.67g 収率54.65% 融点75-77°C

Rf₁/Rf₂ 0.72/0.19

IR: -CONH-1600cm⁻¹, -COOCH₃ 1690cm⁻¹, -OH 3200cm⁻¹

NMR: CDCl₃

¹H: δ1.27 [3H, d, -CH₂OH - C*H₃], δ2.20 [3H, s, CH₃-CH₂(OH*)-CH<], δ3.78 [3H, s, -COO-CH*₃], δ3.90 [3H, s, -⊖-OC*H₃], δ4.40 [1H, 5, -CH-C*H(OH)-CH₃], δ4.76 [1H, q, NH-C*H(CH<)-CO], δ6.00 [1H, s, -N*H-CO-],

δ 6.32 [1H, d, -CH=C*H-CO-], δ 6.52 [1H, d, $\textcircled{\ominus}$ -C*H=CH-], δ 6.60-7.65 [3H, m, Aromatic(2, 4, 5)], δ 7.26 [1H, s, HO* $\textcircled{\ominus}$ -]

^{13}C : δ 20.02 [C*H₃-CH(OH)CH<], δ 52.66 [-COO-C*H₃], δ 55.91 [$\textcircled{\ominus}$ -OC*H₃], δ 57.43 [-NH-C*H(CH<)-CO-], δ 66.76 [>CH-C*H(OH)-CH₃], δ 109.66 [- $\textcircled{\ominus}$ *(OCH₃)-CH= 2], δ 114.78 [-CH=C*H-CO-], δ 117.35 [- $\textcircled{\ominus}$ *(OCH₃)-CH= 5], δ 122.48 [- $\textcircled{\ominus}$ *(OCH₃)-CH= 6], δ 127.11 [- $\textcircled{\ominus}$ *(OCH₃)-CH= 1], δ 142.16 [-C*H=CH-CO-], δ 146.27 [- $\textcircled{\ominus}$ *(OCH₃)-CH= 4], δ 147.64 [- $\textcircled{\ominus}$ *(OCH₃)-CH= 3], δ 166.81 [-C*O-NH-], δ 171.79 [-C*OOCH₃]

3) 呈味試験

今回合成した全サンプルについて、文献⁶⁾に従った呈味試験を行なった。すなわち、試験者を3~4人とし、それぞれが口中を蒸留水で濯いだ後、被試験サンプル10mg (耳かき1杯程度)を採り、口に含んで味質(酸味, 甘味, 塩から味, 苦味, 旨み, 辛味あるいは無味)と、味強度(強, 中, 弱)について評価した。呈味試験後、サンプルを吐き出し、口中を再度濯ぐという操作を繰り返したあとで、全員の結果をまとめて評価した。さらに、標準物質として、(甘味, 2%ショ糖溶液), (苦味, 1 mmol カフェイン水溶液)を調製し、この溶液を標準として味強度を評価した。

結果及び考察

1) シッフ塩基化合物の呈味

表3にPerillaldehydeにアミンを導入した結果をまとめる。この場合、XサイトとAHサイトは、Perilla aldehyde骨格で供給され、Bサイトとして、-OHを考えたが、結果は無味あるいは弱苦味を呈したのみであった。表4にそれ以外のアルデヒドにアミンを導入した結果をまとめたが、呈味は得られず殆どが無味あるいは微弱な呈味しか示さなかった。

今回シッフ塩基を得るのに、結晶性のよさ(分離精製の簡易化)の観点から芳香族アルデヒドあるいはアミンを原料に用いたが、双方がカサ高く、Bサイトとして働くシッフ塩基結合が、双方の疎水性基に挟まれて、味蕾中の対応する活性部位と結合できないと考えられる。(図5参照)

表3 Perilla aldehyde骨格を有するシッフ塩基化合物の呈味

サンプルNo	物質名	味質	味強度
1	Perillidene Aniline	no taste	—
2	Perillidene Aniline(o-OH)	bitter	弱
3	Perillidene Aniline(m-OH)	no taste	—
4	Perillidene Aniline(p-OH)	no taste	—
5	Perillidene Chitosane	no taste	—
6	Perillidene β -Glucosamine	刺激	—

表4 Perilla aldehyde 類似 Aldehyde を導入したシッフ塩基の呈味

サンプルNo.	物質名	味質	味強度
7	Benzylidene aniline	no taste	—
8	Benzylidene aniline (o-OH)	no taste	—
9	Benzylidene aniline (m-OH)	no taste	—
10	Benzylidene aniline (p-OH)	no taste	—
11	Benzylidene _D Glucosamine	刺激	—
12	Cumminidene aniline	no taste	—
13	Cumminidene aniline (o-OH)	no taste	—
14	Cumminidene aniline (m-OH)	no taste	—
15	Cumminidene aniline (p-OH)	no taste	—
16	Cumminidene _D Glucosamine	no taste	—
17	Vanillinidene aniline	no taste	—
18	Vanillinidene aniline (o-OH)	no taste	—
19	Vanillinidene aniline (m-OH)	no taste	—
20	Vanillinidene aniline (p-OH)	no taste	—
21	Vanillinidene _D Glucosamine	sweet > no taste	弱

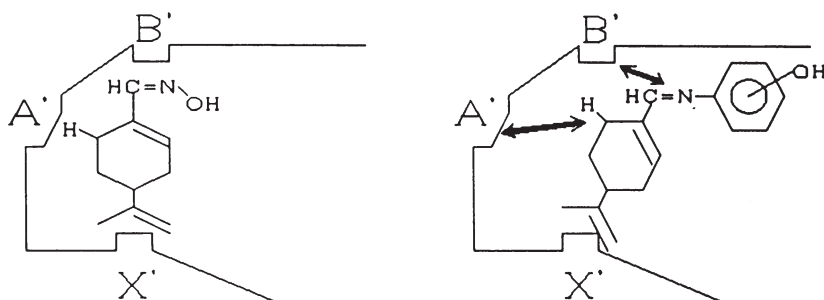


図5 シッフ塩基化合物を包接した味蕾中の味レセプター
 ペリラルチン (左)：対応する部位が接している
 今回の合成産物 (右)：カサ高すぎて部位が届かない。

2) 側鎖に水酸基を有する N 置換アミノ酸誘導体の呈味

Ser 及び Thr に Perillic acid を導入した誘導体の、呈味試験の結果を表5にまとめる。この場合Xサイトは、有機酸側鎖、AHサイトはペプチド結合の-NH-あるいはアリル位のメチレンの水素により、Bサイトを側鎖水酸基またはカルボキシル基により供給する分子設計であるが (図2参照)、C端保護物は苦味、無保護は酸味であった。一般に、「AH-B-X系」で説明される甘味物質では、強いプロトン供与性基と強いプロトン受容性基の組み合わせ (アスパルテームのアスパラギン酸の活性部位 -COOH, -NH₂など)、あるいは、弱いAH, Bの組み合わせ (ショ糖の-OH*, -O*Hなど) で、どちらかの性質が強い場合、苦味あるいは酸味となると考えられる。Perillic acid 誘導体のケースでは、C端保護の場合、AHサイト (ペプチド結合の-NH-または水酸基) が強く働き、C端無保護の時、Bサイト

(-COOH) が強く働くと考えられる。

次に、Perillic acid 以外の有機酸を導入したアナログの呈味試験の結果を表6にまとめる。この場合も、有機酸骨格あるいは有機酸側鎖で、Xサイトとし、AHサイトをペプチド結合あるいは側鎖水酸基により、Bサイトを側鎖水酸基あるいはカルボキシル基により供給する分子設計であった。(図2参照) この場合もC端保護のものは苦味、C端無保護のものは酸味を呈した。この結果は、Perillic acid を導入した際予想された結果と一致した。ただし、有機酸成分として、Ferulic acid を導入した場合、甘味を呈するという結果が得られた。Ferulic acid は原料が crude で精製純品を得にくいので、今回C端無保護のアナログは合成していないが、C端を保護したものは、Ser, Thr 誘導体双方とも砂糖と同程度の甘味を呈した。ほぼ同等の骨格を有する trans-Cinnamic acid を導入したアナログでは苦味を呈し、また、Vanillic acid を導入したアナログでも甘味は得られず、さらに Feruloyl-Ala-OMe は無味である事から、Ferulic acid の2重結合とカルボニル基あるいは置換基を有するベンゼン環との共鳴構造、また置換基のメトキシ基、カルボニル基、水酸基の位置的要因が関与していると考えられる。Feruloyl-Thr-OMe の立体構造をコンピュータを用いて類推すると図6のようになる。

表5 Perillic acid を導入した Ser, Thr 誘導体の呈味

サンプルNo.	物質名	味質	味強度
1	Perilloyl-Ser-OMe	刺激	強
2	Perilloyl-Ser-OH	酸味	並
3	Perilloyl-Thr-OMe	苦味	並
4	Perilloyl-Thr-OH	酸味	並

表6 有機酸を導入した、Ser, Thr 誘導体の呈味

サンプルNo.	物質名	味質	味強度
5	Cumminoyl-Ser-OMe	bitter	強
6	Cumminoyl-Ser-OH	sour>>sweet	並
7	Cumminoyl-Thr-OMe	bitter	並
8	Cumminoyl-Thr-OH	sour>>sweet	強
9	Phenylacetyl-Ser-OMe	bitter	並
11	Phenylacetyl-Thr-OMe	bitter	並
13	t-Cinnamoyl-Ser-OMe	bitter	並
14	t-Cinnamoyl-Ser-OH	sour	弱
15	t-Cinnamoyl-Thr-OMe	bitter>sweet	弱
16	t-Cinnamoyl-Thr-OH	bitter	並
17	Vanillinoyl-Ser-OMe	bitter	弱
18	Vanillinoyl-Thr-OMe	bitter>sweet	弱
19	Feruloyl-Ser-OMe	sweet>bitter	弱
20	Feruloyl-Thr-OMe	sweet>bitter	弱
21	Feruloyl-Ala-OMe	no taste	

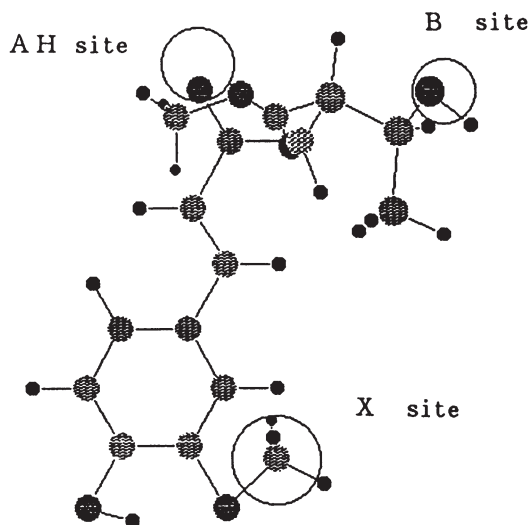


図6 Feruloyl-Thr-OMeの類推される立体構造と分子上のAH, B, Xサイトの位置関係

表7 Z-Val-Gly-OHを導入した, Ser, Thr誘導体の呈味

サンプルNo	物質名	味質	味強度
22	Z-Val-Gly-Ser-OMe	bitter	弱
23	Z-Val-Gly-Ser-OH	sour	弱
24	Z-Val-Gly-Thr-OMe	bitter	並み
25	Z-Val-Gly-Thr-OH	sour	弱

共鳴構造により, AH基の性質が抑制された結果, AHのプロトン供与性とBサイトのプロトン受容性が均衡したため, 甘味を呈したと考えると, SerおよびThrの側鎖をアミノ基に変える(Lys, Orn),あるいはカルボキシル基にかえた場合(Asp, Glu)呈味は苦味,あるいは酸味に傾くと考えられる。最後に, Z-Val-Gly-OHを有機酸の代わりに導入したトリペプチド誘導体の呈味を表7に示すが, 苦味あるいは無味であった。

参考文献

- 1) L. Eden et al., *Trends in Biotechnology*, **3**, 3(1985)
- 2) Yasuharu Noshio et al., *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1368(1990)
- 3) 日本化学会編, "味とにおいの化学" (化学総説14), 有吉安男, (1976), p.85
- 4) 構造活性相関懇和会編, "薬物の構造活性相関" (化学の領域増刊号) (1988), 19, 第6章
- 5) Shigehiro Hirano et al., *Carbohydrate Reserch*, 71(1979)
- 6) Masahiro Tamura et al., *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 737(1989)