

香料化学

— におい分子が作るかおりの世界 —

長谷川 登志夫 著

コロナ社

ま え が き

においとは何か。こんなにも素朴な質問であるのに、答えるのは難しい。そもそもにおいの元とは何なのか。そのにおいの元はどこにあるのだろうか。どうやってそれを調べるのか。ところで、人には五感というものがある。視覚、触覚、聴覚、味覚、嗅覚の五つである。これらは人が生きていくうえで重要な感覚である。そしてこれら五感のうち、研究が最も遅れているのが嗅覚である。例えばにおいセンサーなる機器は存在するが、ほかの四つの感覚についてのセンサーに比べて開発がきわめて遅れていることは否めない。つまり、においを客観的に評価することはたいへん難しく、においの分野では人による官能評価が最も優れた評価方法になっているのが現実である。さらに、生物のにおいを感じる仕組みは非常に複雑で、ここ十年あまりになってさまざまなことがわかってきてはいるが、わかればわかるほどより正確なおいセンサーの実現にはまだまだ多くの時間が必要であることを実感せずにはいられない。

このようなことから、においについての科学的な記述は、高校や大学の教科書に至ってもほとんど掲載されていない。あるいは、できないといったほうが正しいだろう。せいぜい、エチレンの甘いにおい、ホルムアルデヒドやギ酸の刺激臭、ベンゼンの特異臭、といった記述が見られる程度である。においについての関心は年々高くなってきているが、にもかかわらず学校でにおいを科学的に学ぶことができる機会は皆無とっていい。

では、においの科学の基本は何か。それは、におい分子とにおい受容体である。まずは、この二つのことについての基本的な理解が必要である。つぎに、におい分子とは何か。先ほど述べたエチレン、ホルムアルデヒド、ベンゼンなど、すべて有機化合物である。ここで一つ断っておきたいことがある。読者の中には、塩酸やアンモニアなどにおいがするが、これらは無機化合物ではな

いのか、という疑問をもたれた方もいるだろう。これらについては、ほとんどの文献において、つんとする強い刺激臭との記述がなされている。実際にこれらの物質を嗅いだとき、におうというよりは、痛いといった感覚を覚える。よって、これらの物質については、本書ではにおいの元としては扱わない。純粋なにおいとして感じているにおいの元は有機分子と考えるべきである。事実、においの仕組みについての研究では、数多くの有機分子が用いられている。そうすると、においについて科学的に理解する元は、有機分子ということになる。つまり、有機化学に基づいた理解が大切であり、その関連として、化学についての基本的な事項の理解も大切になる。

以上からいえることは、においの科学的な理解の基礎は化学、特に有機化学ということである。しかし、多くのにおいに関する著作物が出版されているが、そのような視点で書かれた教科書的な本は見当たらない。そこで、においを題材とした系統的な化学のテキストの執筆を行うことにした。本書ではまず、有機化学の基本から入ってにおいの基本的な解説を行い、さらににおいの受容の仕組みの基本的事項をにおい分子との関連から説明した。そのうえで、実際におい素材のにおい分析について、著者の研究例をもとに解説した。最後に、におい分子の構造がそのにおいの特徴とどう関わっているのかについて、著者の研究例を中心に説明した。

このテキストは、高校の化学についての基本的な理解のうえに記述しているが、分野を問わず、おもに大学学部1年生を念頭に、わかりやすい記述を心がけた。本書を通じて、漫然としていたにおいについて、読者が化学的にとらえることができるようになることを期待している。

2021年4月

長谷川 登志夫

目 次

1章 においをミクロの世界から 理解するための有機化学の基本

| | |
|---------------------------------|----|
| 1.1 におい分子の構造の基礎事項 | 1 |
| 1.1.1 におい分子（有機分子）はどんな形をしているのか | 1 |
| 1.1.2 におい分子の立体構造とにおいの関係 | 7 |
| 1.1.3 実際のにおい分子の構造の特徴 | 14 |
| 1.2 におい分子の性質 | 16 |
| 1.2.1 分子（有機分子）の疎水性と親水性 | 16 |
| 1.2.2 におい分子が溶けるということ | 19 |
| 1.2.3 におい分子の沸点と構造 | 22 |
| 1.3 におい分子の構造解析の基本手段 | 25 |
| 1.3.1 におい分子（有機分子）の構造解析の手順 | 25 |
| 1.3.2 核磁気共鳴法（NMR）を用いたにおい分子の構造解析 | 26 |
| コラム 1 アロマ水を振るとにおいがすぐくするのはなぜか | 32 |
| コラム 2 スポーツでかいた汗のにおいは、シャワーで落とせるか | 34 |

2章 におい素材のにおい研究の基本

| | |
|---------------------------|----|
| 2.1 におい素材のにおい特性の解析 | 36 |
| 2.1.1 におい素材のにおい特性研究の手順 | 36 |
| 2.1.2 におい素材からのにおい成分の取り出し方 | 38 |
| 2.2 におい素材のにおい成分の分析方法 | 43 |

| | | |
|-------|---------------------------------------|----|
| 2.2.1 | ガスクロマトグラフィーを用いたにおい分析 | 43 |
| 2.2.2 | 核磁気共鳴法を用いたにおい分析 | 46 |
| 2.3 | 官能評価の基礎 | 50 |
| 2.3.1 | におい素材の研究における官能評価とは | 50 |
| 2.3.2 | におい素材の研究における官能評価の方法 | 52 |
| 2.3.3 | 官能評価とにおい成分分析の連携 | 55 |
| コラム 3 | いいにおいと嫌なにおいが同時に漂ってきたら、人はどちらのにおいを感じるのか | 56 |
| コラム 4 | 海のにおいと山のにおい | 58 |

3章 においを感じる仕組み（嗅覚メカニズム） に基づいたにおい素材のにおい解析

| | | |
|-------|-------------------------------------|----|
| 3.1 | においを感じる仕組み | 60 |
| 3.1.1 | においを感じるとは | 60 |
| 3.1.2 | 多くのにおい成分からなる複合臭の特徴 | 62 |
| 3.1.3 | 複合臭をどう解析するか | 65 |
| 3.2 | GC-MSによる複合臭の解析 | 70 |
| 3.2.1 | においを感じる仕組みを考慮したGC-MSデータの取り扱い方 | 70 |
| 3.2.2 | GC-MSによるにおい素材の複合臭解析の実践 | 72 |
| コラム 5 | 香水を多めにつけて体臭や嫌なにおいを消すことはできるか | 77 |
| コラム 6 | 香水をつけたときのかおりと、しばらくたってからのかおりが違うのはなぜか | 79 |

4章 においを発する素材のにおい解析の実践

| | | |
|-------|-------------|----|
| 4.1 | 植物のにおい解析の実践 | 81 |
| 4.1.1 | 白檀のにおい特性 | 81 |

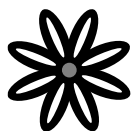
| | |
|-----------------------------------|-----|
| 4.1.2 乳香のにおい特性 | 85 |
| 4.1.3 スターアニスのにおい特性 | 88 |
| 4.2 食品のにおい解析の実践 | 91 |
| 4.2.1 緑茶のにおい特性 | 91 |
| 4.2.2 日本酒のにおい特性 | 95 |
| コラム 7 においというものはどこからくるのか | 98 |
| コラム 8 フルーツパフェにオレンジなどの切れ端をつけるのはなぜか | 100 |

5章 におい分子の構造変化によるにおいの変化

| | |
|---|-----|
| 5.1 におい分子の構造の変化がにおいをどう変えるか | 102 |
| 5.2 白檀の重要なにおい成分サントロール類の構造変化とにおいの関係 | 106 |
| 5.3 スターアニスの重要なにおい成分アネトール類の構造変化と においの関係 | 110 |
| 5.4 バニリン誘導体の構造変化とにおいの関係 | 113 |
| 5.5 ベチバーの主要成分クシモールおよびその誘導体の構造と においの関係 | 114 |
| 5.6 γ -ラクトン類の構造とにおいの関係 | 117 |
| コラム 9 柑橘類のにおいとはなにか | 120 |

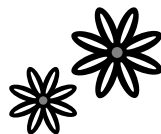
参 考 文 献 122

索 引 124



1 章

においをミクロの世界から 理解するための有機化学の基本



においを感じるには、においの元であるにおい分子の存在が必要である。におい分子の正体は、おもに炭素原子と水素原子からなる有機化合物である。ここでは、におい分子の性質を理解するための有機化学の基本について説明する。



1.1 におい分子の構造の基礎事項



1.1.1 におい分子（有機分子）はどんな形をしているのか

におい分子の話をする前に、においについて少し説明する。においを表す言葉には、匂い、香り、臭気などさまざまな言葉が使われている（図 1.1）。料理などをはじめとした「いいにおい」については、「匂い」という漢字が使われる。食品などには、味も含めたにおいということで「フレーバー」という言葉も用いられる。また、花などのいいにおいについては、「香り」という単語が使われ

匂い

香り

臭気



図 1.1 においを表す言葉

ている。一方、火山などから出る不快なにおいについては、「臭気」という言葉がある。においを表す言葉にはさまざまなものが存在しており、これ以外のおいを示す言葉もある。こうしたことから見ても、においがいかに多くの人の生活に関係しているかがわかる。においは、五感の中でもとりわけわれわれの生活に密接に関わっている感覚なのである。

では、人がにおいを感じる時、どのようなプロセスを経ているのであろうか。たいへん複雑な仕組みによって人はにおいを感じているが、そのプロセスは大まかに二つの段階に分けてとらえることができる。図 1.2 に示したように、第1段階はにおいの元と鼻にあるにおいを感じる場所（専門書では「嗅覚受容体」と記載されているが、本書では、「におい受容体」と呼ぶことにする）との接触である。においの元は、のちほど詳しく述べるが、有機分子である。この有機分子が鼻のにおい受容体と相互作用する。すると、この作用が信号に変えられて脳に伝わり、そこで人は初めてにおいを感じるのである。これが第2段階というわけだが、こちらは脳での認識があるため、その取り扱いはなかなか難しい。同じにおいの元からの信号が来たとしても、さまざまな要因から人によって感じ方が変わってしまう恐れがあるからである。例えばあるにおいについて、「このにおいにはリラックス効果がある」といっても、人によってはそのにおいが嫌いなため不快な効果ももたらされるような場合もある。ただ

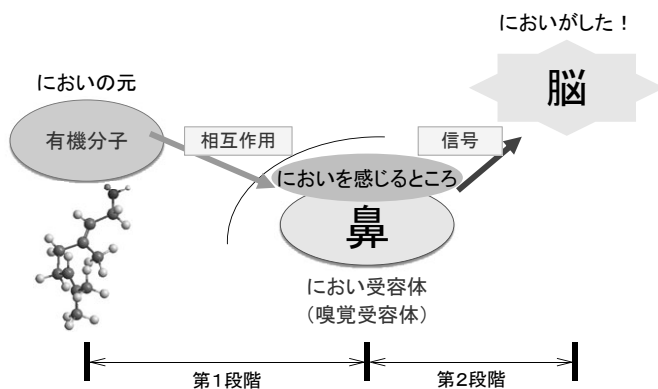


図 1.2 においを感じるプロセスの概要

し、そうはいつでも人に対するかおりの効果は大きく、医療分野における治療などにも使われている（これをアロマテラピーと呼ぶ）ほどである。現在にもおいの生理的な効果について、多数の研究結果が報告されている。

一方、第1段階は純粹ににおいの元となる有機分子とにおい受容体との相互作用である。この段階については、近年多くの知見が得られている。そして、その知見を理解するうえでの重要な要素が、有機分子の構造とそれに基づく性質についての理解である。

さきほど、におい分子は有機分子であると述べたが、では有機分子とは何か。本書ではそこから説明を始めよう。図 1.3 に代表的な有機分子を 3 種類あげた。いずれも石油に含まれている化合物である。図では、これらの分子の立体構造と、その右に炭素原子と水素原子を省略して線で構造を表す構造式を示した。この構造式の表記方法は、有機分子の形を表すのに非常に便利である。これらの分子は、6 個の炭素原子（図の中で濃い色で示された球体）がつながって分子骨格が形成されており、そこに水素原子（図の中で薄い色で示された球体）が結合して有機分子となっている。このように、有機分子とは炭素原子と水素原子からなる分子のことである。酸素原子、窒素原子、イオウ原子などが加わ

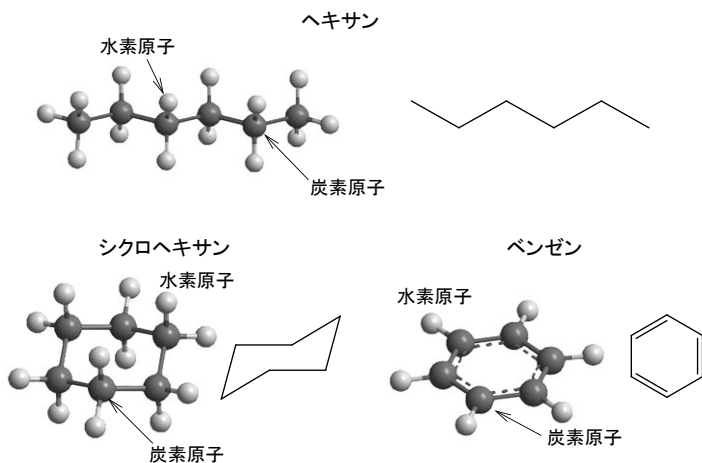


図 1.3 代表的な有機分子

ることもあるが、基本構成原子はやはり炭素と水素である。そして、これらの分子はいずれも油臭いにおいを有している。このような有機分子が、におい分子の正体だといわれてもにわかには信じられないかもしれない。

つぎに、実際のおい分子について説明する。最も身近なかおりとして、森林のかおり、柑橘類のかおり、バラのかおり、ハッカのかおりの四つを取り上げ、それぞれのかおりのうち代表的なおい分子を図 1.4 に示した。この図のおい分子は、テルペン類という天然有機分子の仲間である。いずれも炭素原子 10 個から分子の骨格が作られているので、テルペン類の中でもモノテルペンといわれている。このモノテルペン類は、重要なにおい成分である。

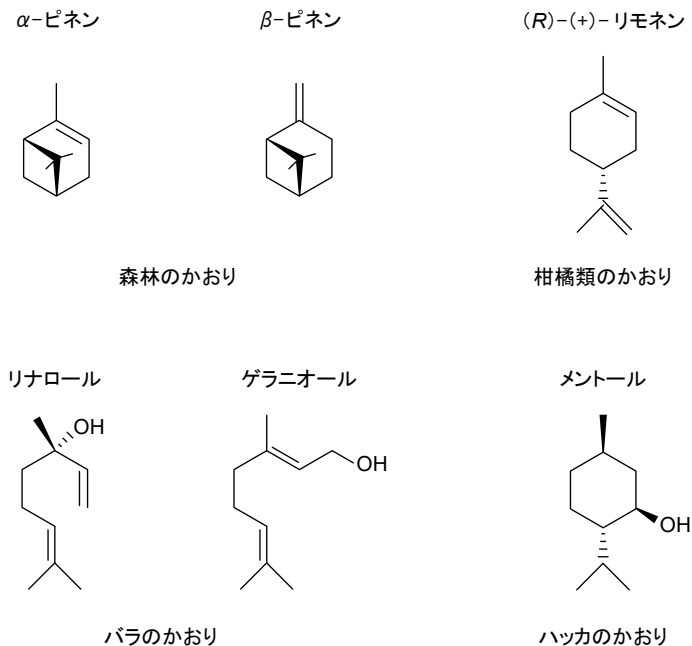


図 1.4 代表的なおい分子

図 1.4 の上段の 3 種類の分子は、すべて炭素原子と水素原子だけから構成されている。その点では図 1.3 で説明した有機分子と同じである。しかし、その

においはまったく異なっている。例えば α -ピネンと β -ピネンは、いずれも森林を思わせるようなにおいを有している。もちろん実際の森林のかおりは、これらの分子以外にも多くの分子が存在しているので、この分子のにおいとは異なっている。しかし、はっきりしているのは、図1.3のヘキサンなどの分子がもつ油臭いにおいはもっていないということである。さらに、リモネンに至っては柑橘類を思わせるにおいを有している。では、これらのにおいの違いはいったいどこから生じているのだろうか。

その原因は、分子の形の違いにある。この形の違いが、それぞれのにおい分子のにおいの特徴の決定に大きな役割を果たしている。さらに、形の違いに加えて、酸素原子が加わるとどうなるか。その例となるのが、図1.4の下段の3種類の有機分子（これらもモノテルペンである）である。これらのうち、リナロールとゲラニオールはバラのかおりを構成する重要なにおい成分であり、いわゆるフローラルなにおいを有する有機分子である。また、ハッカのかおりの元となるメントールも一つだけ酸素原子を含んでいる。メントールはリモネンと同じような形をしているが、酸素原子が一つ入っただけで、柑橘系のにおいからうって変わってハッカのにおいを示すようになる。このように、におい分子がどのようなにおいを発現するかは、におい分子の形、特に三次元的な分子構造の形によって決められている。図1.5には、図1.4で示した6種類の分子それぞれについて立体的な構造を示した。

ところで、これら6種類の分子は、酸素原子の有無によって上段と下段に分けられている。そして上段では、 α -ピネンと β -ピネンが森林のかおりという類似の系統のにおいであるのに対して、リモネンは柑橘系のかおりと明確に異なったにおいをもっている。一方、下段でもリナロールとゲラニオールは、類似のフローラルなにおいを示すのに対して、メントールはハッカのかおりである。このことは、三次元的な分子の形の類似性に関係している。図1.6に示したように、 α -ピネンと β -ピネンの分子の形はよく似ているが、リモネンとはまったく異なっている。リナロールとゲラニオールとメントールの場合も同じである。すなわちこの形の違いこそが、においの特徴の差となって表れているの

| | | | | |
|------------|-----|------------|--------------|--------|
| 【て】 | 白 檀 | 81 | メントール | 5 |
| テトラメチルシラン | 27 | 【ふ】 | 【も】 | |
| テルペン類 | 4 | ファンデルワールス力 | モノテルペン | 4 |
| 電気陰性度 | 23 | フェネチルアルコール | もろみ | 95 |
| 【ど】 | | 複合臭 | 【や】 | |
| 同 定 | 25 | 不斉炭素原子 | やぶきた | 92 |
| 溶ける | 19 | ブタノール | 【ゆ】 | |
| トランス | 9 | 沸 点 | 有機分子 | 2 |
| 【に】 | | 舟 形 | 有機溶剤抽出法 | 39 |
| におい嗅ぎ装置 | 43 | フランキンセンス | 油 泡 | 98 |
| におい受容体 | 2 | プロパノール | 【り】 | |
| におい分子グループ | 66 | 分 極 | 立体配座 | 11 |
| 二重結合 | 7 | 【へ】 | 立体配置 | 11 |
| 日本酒 | 95 | ヘキサン | リナロール | 5 |
| 乳 香 | 85 | ヘッドスペース | リモネン | 5 |
| 乳 酸 | 9 | ベンゼン | 緑 茶 | 75, 91 |
| ニューマン投影図 | 12 | 【ほ】 | 【れ】 | |
| 【ね】 | | ホルミル基 | レトロネーザル | 101 |
| ねじれ形 | 13 | 【み】 | レモン | 30 |
| ネットワーク | 64 | 味 覚 | 【ろ】 | |
| 【は】 | | 【む】 | ロータリーエバポレーター | 40 |
| パチュリ | 73 | ムスク様 | | |
| バニリン | 113 | ムスコン | | |
| 【ひ】 | | 【め】 | | |
| ヒドロキシ基 | 16 | メルカプタン類 | | |

| | | | | |
|--------------------|----|--------------------|------------------|-----|
| 【英字】 | IR | 25 | α -サンタロール | 82 |
| (<i>E</i>)-アネトール | 44 | MS | α -ピネン | 5 |
| FID 検出器 | 43 | NMR | β -サンタロール | 82 |
| GC-MS | 44 | <i>n</i> -アミルアルコール | β -ピネン | 5 |
| GC-O | 43 | <i>p</i> -アニスアルデヒド | γ -ラクトン類 | 117 |
| | | UV-vis | | |

— 著者略歴 —

1981年 埼玉大学理学部化学科卒業
1983年 東京大学大学院理学系研究科修士課程修了（有機化学専攻）
1983年 埼玉大学教務職員
1989年 理学博士（東京大学）
1995年 埼玉大学助手
1999年 埼玉大学助教授
2006年 埼玉大学准教授
現在に至る

香料化学 — おい分子が作るかおりの世界 —

Fragrance Chemistry

© Toshio Hasegawa 2021

2021年6月10日 初版第1刷発行



検印省略

著者 長谷川 登志夫
発行者 株式会社 コロナ社
代表者 牛来真也
印刷所 壮光舎印刷株式会社
製本所 株式会社 グリーン

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10
発行所 株式会社 コロナ社
CORONA PUBLISHING CO., LTD.
Tokyo Japan
振替00140-8-14844・電話(03)3941-3131(代)
ホームページ <https://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06657-9 C3043 Printed in Japan

(柏原)



JCOPY < 出版者著作権管理機構 委託出版物 >

本書の無断複製は著作権法上での例外を除き禁じられています。複製される場合は、そのつど事前に、出版者著作権管理機構（電話 03-5244-5088, FAX 03-5244-5089, e-mail: info@jcopy.or.jp）の許諾を得てください。

本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられています。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めていません。落丁・乱丁はお取替えいたします。