

香料班

高2 大澤浩樹
高1 高橋講平
高1 富田康介
高1 広瀬祐作
中3 田辺江業
中2 長島祐基

1 「香料」

1 - 香料とは

「香料」とは何でしょうか？一般の人の「香りのするもの」という考えの大部分は「いい匂いのするもの」であり「悪臭を放つもの」ではないと思います。前者は言うまでも無く食品、洗剤、化粧品などに使用されていて人々に親しまれています。しかし、後者も都市ガスの臭いつけや虫の忌避剤に使われています。さらに、一般の人にとっては良い匂いであっても人によっては不快臭と覚えることがあるかもしれません。このように考えると、どのような香りを持つものでも香料と呼んで差し支えないということになります。

よって、香料とは「すべての匂いのする物質」を指していることになります。

1 - 天然香料と合成香料

香料は動物や植物から採れる天然香料と、人工的に化学反応から作られる合成香料の2つに分けることができます。

天然香料は、動物性香料と植物性香料の2つに分けることができます。動物性香料にはムスク（麝香）、アンバーgris（龍涎香）、シベット（靈猫香）、カストリウム（海狸香）の4種類。植物性香料は植物の花、葉、果皮、種子、根茎、木皮などから得られる精油（エッセンシャルオイル）のことを指し、その種類は約1500種類にも及びます。

合成香料は19世紀に誕生し、香料の用途の拡大、科学技術の発達と共に種類を増やしてきました。その数は約5000種類にものぼっています。

人類は紀元前 3000 年前から香料を生活に取り入れてきましたが、そのとき使っていた香料はすべて天然香料です。しかし、天然香料は人口の増加に供給が追いつかない、ものによって匂いが違う、供給量が不安定なので価格が変動しやすいなどの欠点を持っているのに対し、合成香料は大量生産が可能、品質のばらつきがない、安価で安定供給できるとの利点を持っています。

1 - 商品としての香料

でも述べたとおり香料とは「すべての匂いのする物質」ですが、実際に使用されている香料には香りのほかに重視されているものがあります。それは安全性です。香料が食品、石鹸、化粧品などに使われるということは体内に入る、肌に触れるということです。その時に人体に対して毒性が高い物質、もしくは不安定ですぐに分解してしまうような香料には商品価値はありません。また香料製品が商売であるいじょうあまりにもコストがかかるものにも商品価値がないと言えます。

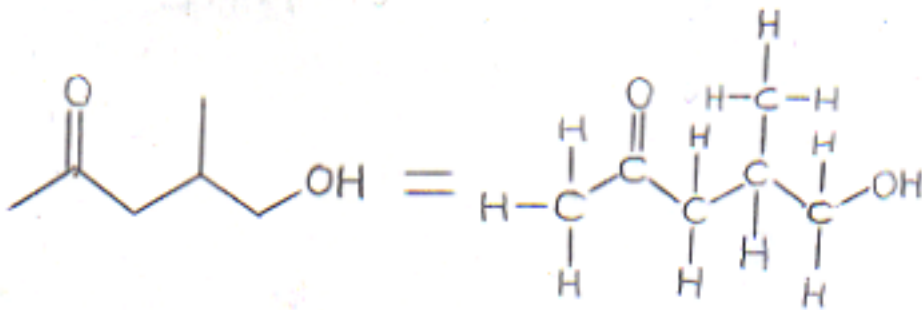
商品に香りをつける場合、天然香料や合成香料がそのまま使用されることはほとんど無く、普通はこれらの香料を数種～数十種調合して目的にあった香料を創ります。そうして創られた香料はフレグランス（化粧品香料）とフレーバー（食品香料）に分けることができます。

フレグランスとは口に入らない香料のことで、香水、石鹸などに用いられます。

フレーバーとは口に入る香料のことで清涼飲料や菓子などの食品の他に歯磨き粉やタバコに用いられます。フレグランスが専ら鼻から感じるのみであるのに対して、フレーバーは口から鼻に抜ける匂い、味や舌触りなどが感じられるという差があります。

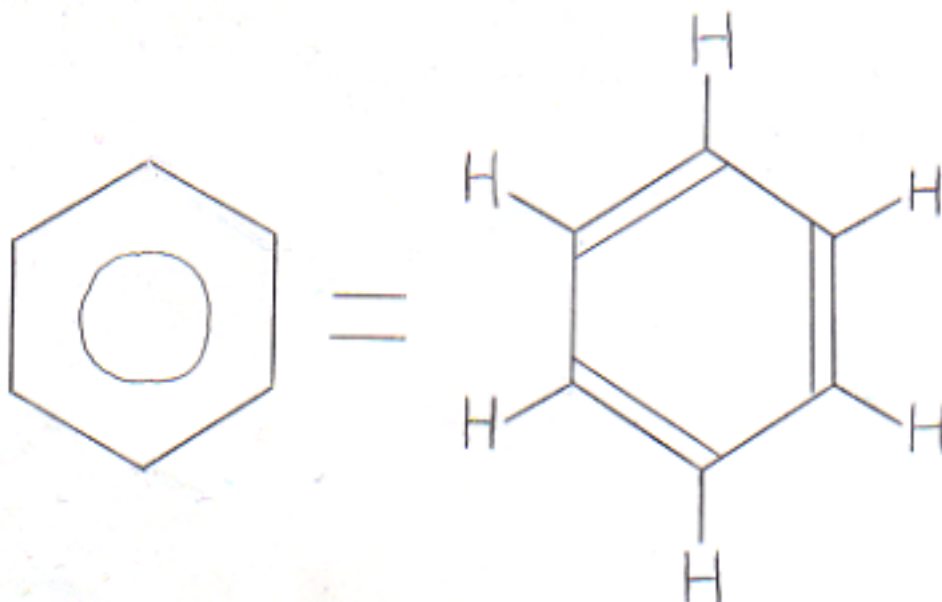
1 - 補足

ここからよく使う図の説明をしておきます。



左の図は右の図を略記したものです。左の図の線の折れたところと線の端は炭素を表したもので、炭素にはその時つけられるだけ水素がついていることを表しています。

また次のような特別な表記もあります。



2 エステル

エステルというのは主に酸とアルコールとの脱水反応で得られる化合物、及び理論上これに相当する構造をもつ化合物のことです。この反応には脱水作用を促進するための触媒として主に硫酸が用いられます。エステルの中でも私たちが作るのは主に酸にカルボン酸を用いたカルボン酸エステルです。

製法としてはカルボン酸とアルコールを混ぜた中に硫酸を入れ、適当な温度に保ちながら攪拌し、反応が終わったら精製水や必要に応じて塩基性の中和剤を使って硫酸などの不純物を取り出して精製します。

またエステルは成功率が高く、香りは全体的にフルーツに似た甘い香りがします。よって、班員が安心して嗅ぐことができる香料の1つなのです。

2 - 酪酸エチル

【実験工程】

酪酸とエチルアルコールに硫酸を加え縮合。その後、水洗で不純物を取り除き精製する。

なお、これ以降はほぼ同様の製法が用いられるので特別な製法でない限り割愛させていただきます。

【結果】

甘いジュースのような匂いの無色液体。他の酪酸エステルに比べて揮発性が高い。

2 - 酪酸ブチル

【実験工程】

酪酸とブチルアルコールに硫酸を加え縮合。

【結果】

甘いジュースのような匂いの無色液体。

2 - 酪酸プロピル

【実験工程】

酪酸とプロピルアルコールに硫酸を加え縮合。

【結果】

花や蜂蜜のような匂いの無色液体。

2 - 酪酸メチル

【実験工程】

酪酸とメチルアルコールに硫酸を加え縮合。

【結果】

甘いジュースのような匂いの無色液体。酪酸エステルの中で一番揮発性が高い匂いがする。

2 - 酢酸 n アミル

【実験工程】

酢酸と n - アミルアルコールに硫酸を加え縮合。

【結果】

アップルジュースのような甘い匂いの無色液体。

2 - プロピオン酸プロピル

【実験工程】

プロピオン酸とプロピルアルコールに硫酸を加え縮合。

【結果】

甘いフルーツ香の無色液体。

2 - イソ吉草酸エチル

【実験工程】

イソ吉草酸とエタノールに硫酸を加え縮合。

【結果】

炭酸の抜けたコーラの様な甘い匂いの無色液体。

2 - マロン酸ジエチル

【実験工程】

マロン酸とエタノールを硫酸で縮合。

【結果】

酸っぱさを取り除いた柑橘系の匂いの無色液体。市販のジュースによくある匂い。

2 - サリチル酸メチル

【実験工程】

サリチル酸とメタノールに硫酸を加え縮合する。

【結果】

湿布の様なスーツとする匂いの無色液体。現に市販の湿布に使われている。

2 - カプロン酸エチル

【実験工程】

カプロン酸とエタノールを硫酸で縮合。

【結果】

リンゴ様香気の無色液体。

2 - ペラルゴン酸メチル

【実験工程】

ペラルゴン酸とメタノールに硫酸を加え縮合。

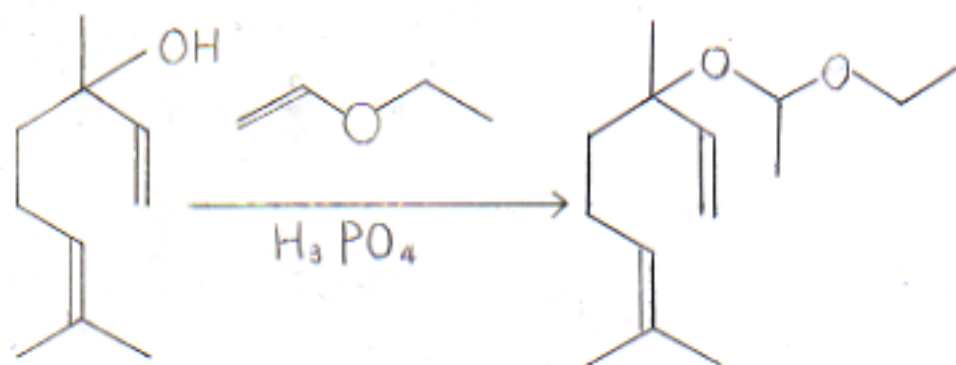
【結果】

菓子類によくあるリンゴのような甘い匂いの無色液体。

3 アセタール

アセタールとはアルデヒドとアルコールを脱水縮合することによって得られる物質のことです。アルカリに安定なので石鹸によく使われています。しかし水には弱く、特に酸の存在下であるとすぐに分解してもとの物質に戻ってしまいます。合成方法には様々なものがあるのですが、アルデヒドにギ酸エステルにリン酸などの触媒を用いて合成をするのが簡単で収率も良く、一般的です。

3 - アセトアルヒドエチルリナリルアセタール



【実験工程】

リナロールとエチルビニルエーテルをリン酸で縮合。ちなみにエチルビニルエーテルは滴下する。縮合したものを中和、水洗後に減圧して分留。

【結果】

スーツとするハッカ様香気の液体。ほとんど透明だが、少しだけ黄色を帯びている。

3 - オクタナールジエチルアセタール



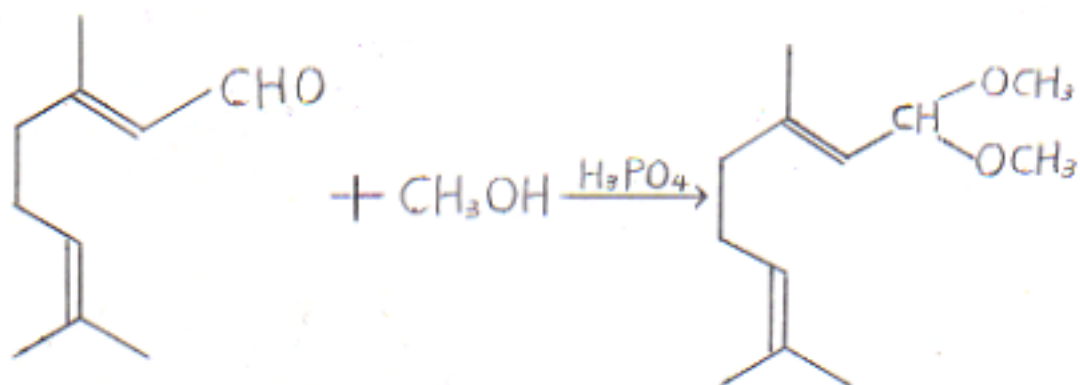
【実験工程】

オクタナールとアセタールをリン酸で縮合し、中和、水洗後に減圧して分留。

【結果】

弱いグリーン香の無色液体。

3 - シトラールジメチルアセタール



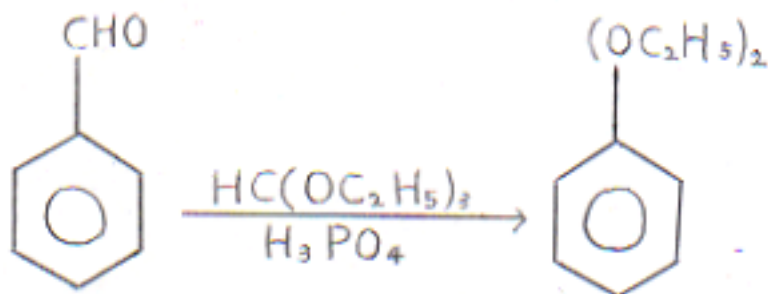
【実験工程】

シトラールとメタノールにリン酸を加えて縮合し、中和、水洗後に減圧して分留。

【結果】

ほとんど匂いはしないが少しだけ甘いにおいがする。黄色透明の液体。

3 - ベンズアルデヒドジエチルアセタール



【実験工程】

ベンズアルデヒドと ortho-ギ酸トリエチルをリン酸で縮合し、中和、水洗後に減圧して分留。

【結果】

ベンズアルデヒドよりも匂いが弱まった感じのジュースのような香りがする黄色液体。

3 - ノナールジメチルアセタール



【実験工程】

ノナールとオギ酸トリエチルをリン酸で縮合し、中和、水洗後に減圧して分留。

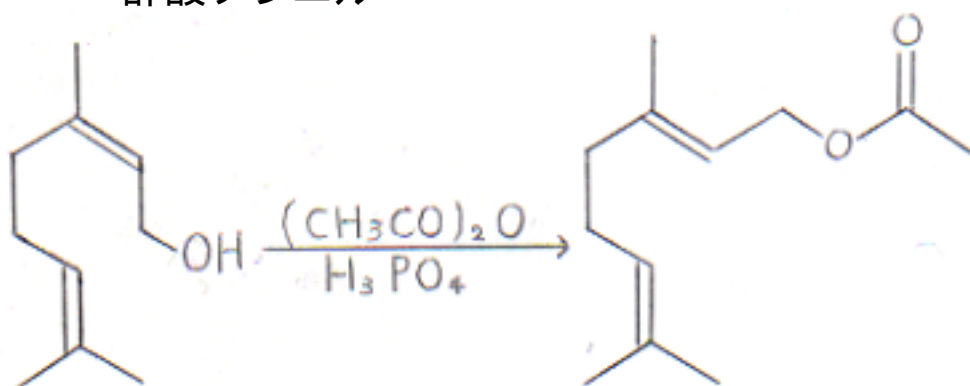
【結果】

鉛筆の芯のような苦く、粉っぽい匂いの中に微かな匂いがする。薄い黄色の液体。

4 テルペン

テルペンとは主として植物、稀に動物から得られる有機化合物のうち炭素数が5の倍数 $5n$ ($n \geq 2$) であり、生合成的な視点から見たとき n 個のイソプレンから構成されると考えられている物質の総称です。この時、 $n = 2$ の場合モノテルペン、 $n = 3$ の場合セスキテルペン、 $n = 4$ の場合ジテルペン・・・と続いています。このうち私たちが扱うのはモノテルペンとその誘導体です。モノテルペンには落ち着いた植物の匂いがあり、無色透明～淡黄色の多少粘性がある液体なのですが、過度の反応や触媒の状態によっていくつか色が変わってしまったものもあります。また酸や塩基に弱いので合成をするときには薬品選びに注意が必要になってきます。

4 - 酢酸ゲラニル



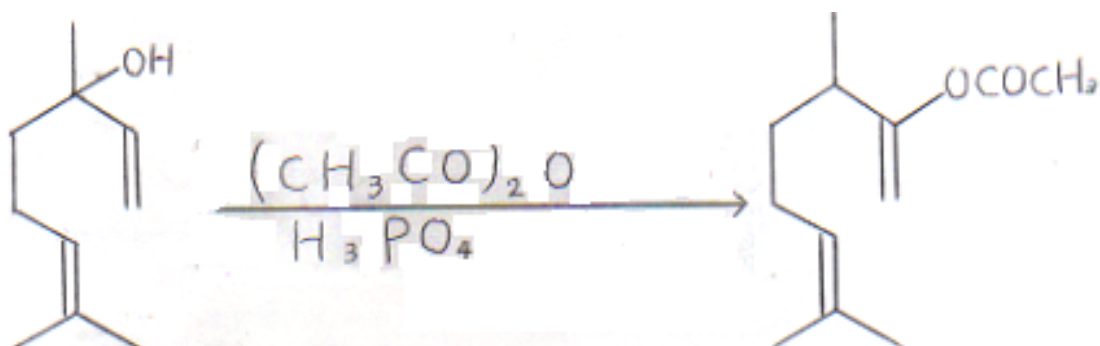
【実験工程】

無水酢酸とゲラニオールにリン酸を加え、冷蔵庫に放置。反応後に炭酸水素ナトリウム水溶液で洗う。

【結果】

花のような甘い匂いの無色液体。

4 - 酢酸リナリル



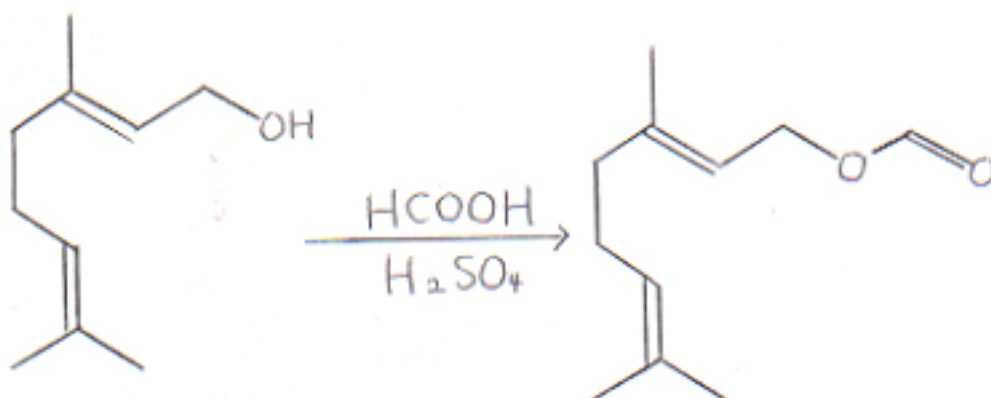
【実験工程】

無水酢酸とゲラニオールにリン酸を加え、冷蔵庫に放置。

【結果】

落ち着いたグリーン香の無色液体。

4 - ギ酸ゲラニル



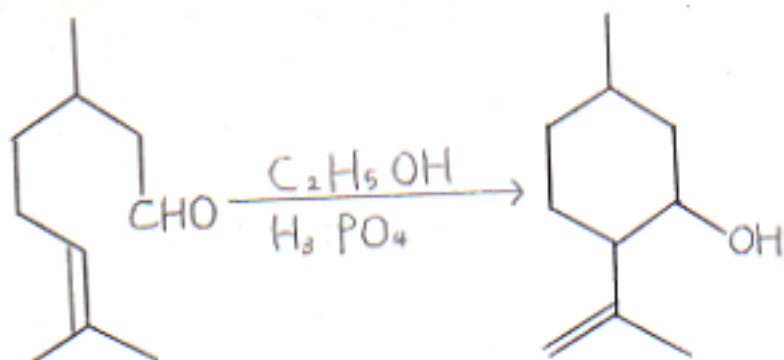
【実験工程】

ギ酸とゲラニオールに硫酸を加え、冷蔵庫に放置。

【結果】

少し甘い匂いの粘性が高い黄色液体。

4 - イソプレゴール



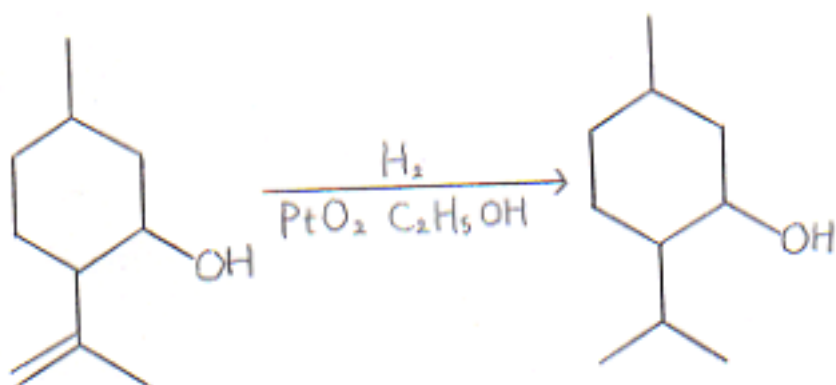
【実験工程】

シトラールにリン酸を加え、閉環する。

【結果】

甘い匂いが混じったグリーン香。黄～橙の中間色をした液体。

4 - メントール



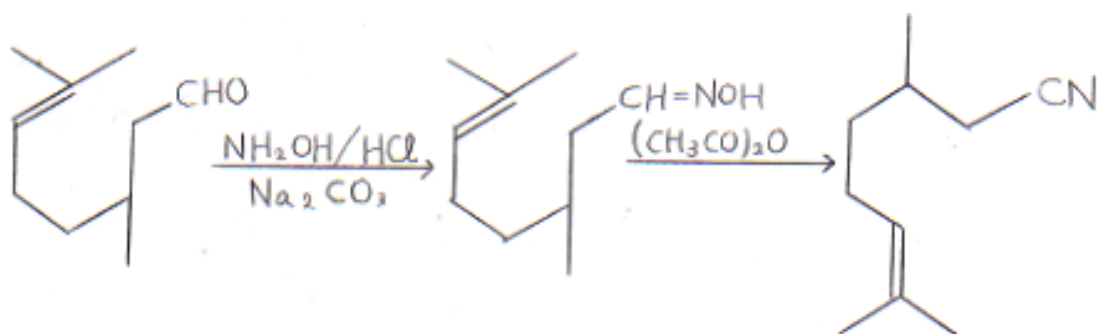
【実験工程】

イソプレゴールに、酸化白金触媒存在下水素を吹き込んで二重結合に水素を付加させる。

【結果】

スーッとするハッカの香り。少し黒みがかった透明の液体。

4 - シトロネリニトリル



【実験工程】

シトロネラルを Na_2CO_3 (炭酸ナトリウム) アルカリ溶液中塩化アンモニウムと反応させ、その後無水酢酸と還流して合成。

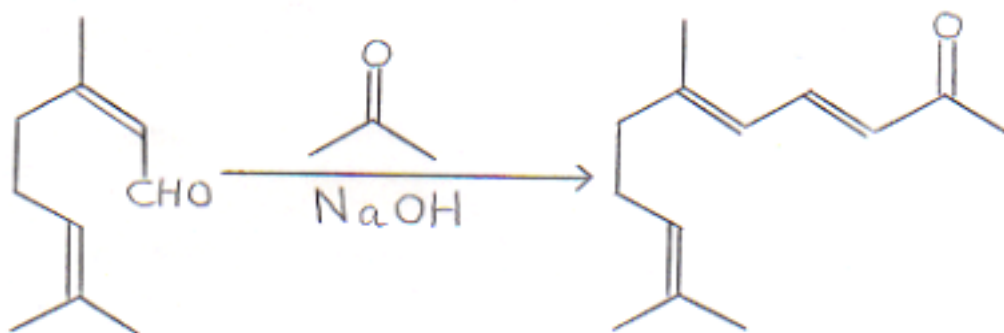
【結果】

かなり酸っぱいグレープフルーツの香りがする黄色っぽい液体。

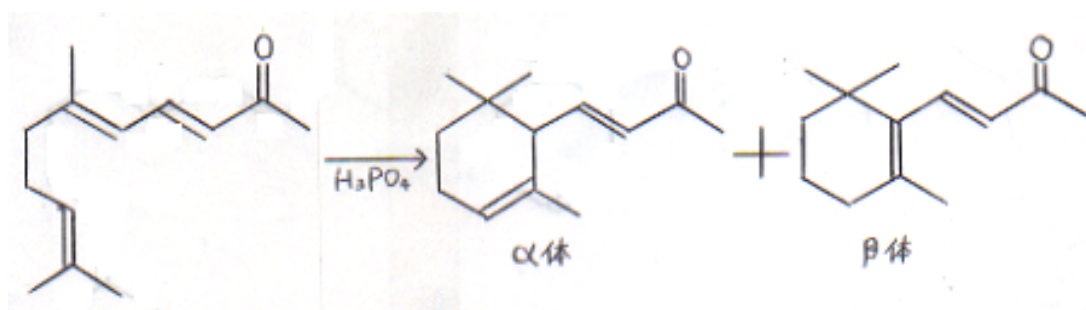
4 - ヨノン

【実験工程】

シトラールとアセトン水を水酸化ナトリウム水溶液中で長時間攪拌し、プソイドヨノンを作る。



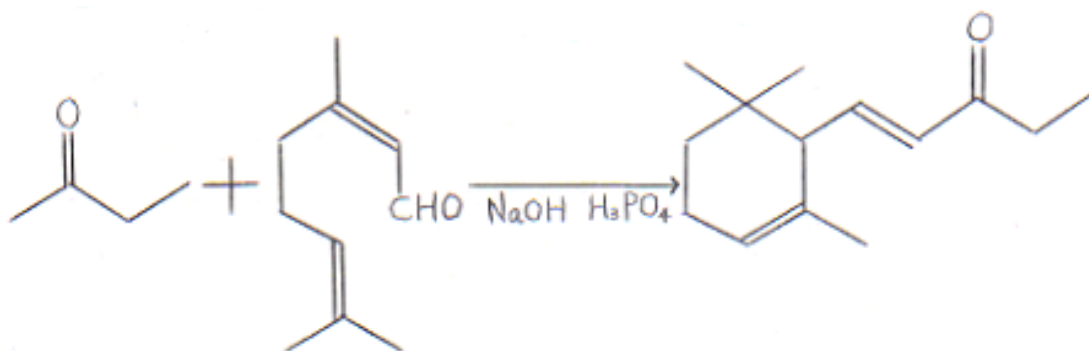
その後プソイドヨノンにリン酸を加え、加熱して閉環する。



【結果】

すっきりとしたレモンの香りがする赤茶色の液体。 体、 体、 体が存在するが、 体が多いらしい。

4 - メチルヨノン



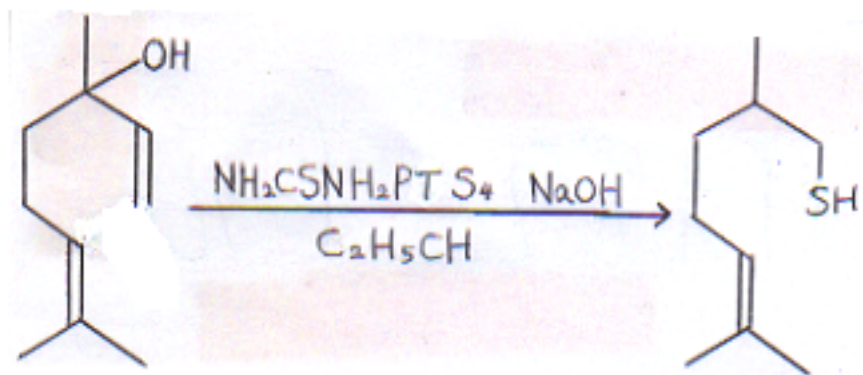
【実験工程】

メチルエチルケトンとシトラールを水酸化ナトリウム水溶液中で縮合し、その後リン酸で閉環して合成。

【結果】

原料のシトラールに近いが、それよりも少し穏やかで揮発性の低いレモン系の匂い。黄色の少し粘性のある液体。

4 - チオゲラニオール



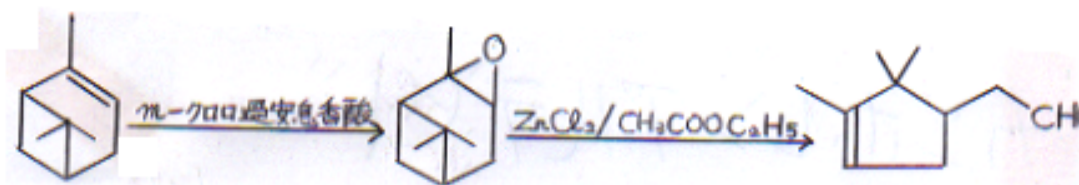
【実験工程】

リナロール、チオ尿素のエタノール溶液中に p-トルエンスルホン酸を徐々に加えて合成。その後水酸化ナトリウムで処理する。

【結果】

少し鼻を突くような柑橘系の匂いの黄色液体。

4 - カンホレンアルデヒド



【実験工程】

a ピネンをm クロロ過安息香酸で酸化し、a ピネンオキシドとする。
これを酢酸エチル中で無水塩化亜鉛の存在下還流して合成。

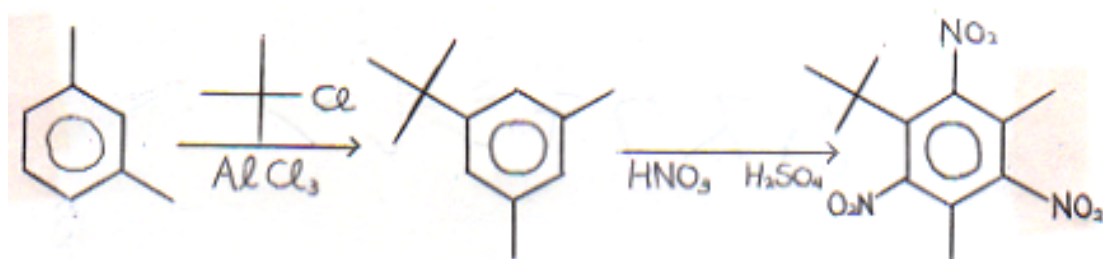
【結果】

食べ物にはない鼻を突くような苦い匂い。

5 合成ムスク

合成ムスクとは化学的な構造がまったく違うにも関わらず、匂いが天然ムスクに酷似している物質を指します。1章でも述べたとおり天然ムスクとはジャコウジカという鹿から得られる麝香のことで、需要が高いのとは裏腹に非常に高価です。そのために低コストで生産できる合成ムスクを開発する研究が進められてきました。しかし、合成ムスクは安価である反面ニトロ基が付いていたり毒性があったりとの欠点を持っています。なお、私たちが作った合成ムスクの中には大環状ムスクと呼ばれているものは実験していません。これは原料が高価である、技術的難点がある等の理由があります。

5 - ムスクキシレン



【実験工程】

m キシレンとtert ブチルクロリドに塩化アルミニウムを使って、フリーデルクラフツ反応()でtert ブチルm キシレンを作り、それに硫酸と塩酸の混酸を使いニトロ化する。

()・・・無水塩化アルミニウムを触媒にしてベンゼン環にほかの基を付加させる反応。

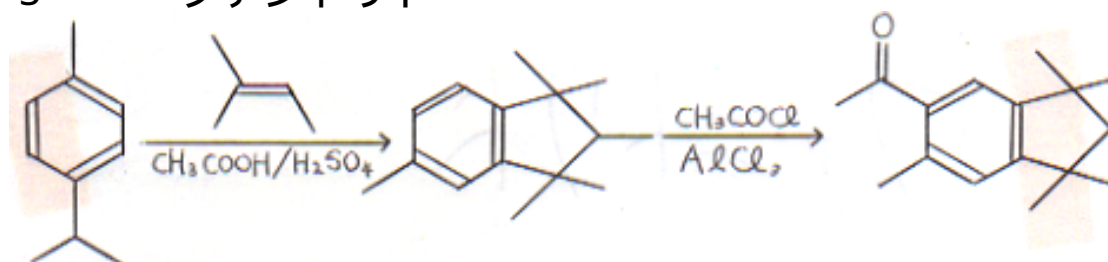
【結果】

重みのある甘い香りに少し粉っぽさが混じった感じ。しかし、ニトロ化の際に混酸を入れすぎたために黒と言って良いほど赤くなってしまい、白色固体のはずが赤黒い液体になってしまった。

【考察・補足】

フリーデルクラフツ反応は少しくらいアバウトにやっても十分に冷やしなからやればまず失敗しません。ニトロ化は何も起きないからといって混酸をガンガン入れると3分後くらいに真っ黒になるので注意したほうが良さそうです(BY富田)

5 - ファントリド



【実験工程】

p シメンに2-メチル2-ブテンを酢酸の存在下硫酸で反応させメチルインダインとし、その後塩化アセチルとのフリーデルクラフツ反応で合成。

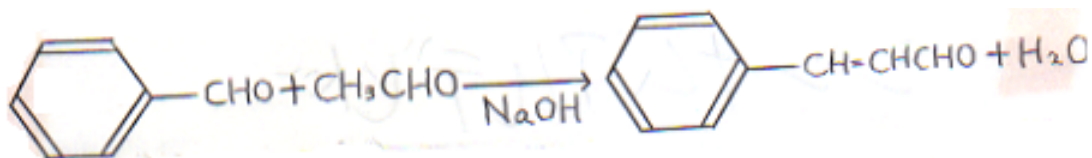
【結果】

ちゃんとムスク香はするのだが、結晶にはならず茶色の液体になってしまった。

6 その他

どの分類にも属さない香料です。

6 - シンナムアルデヒド



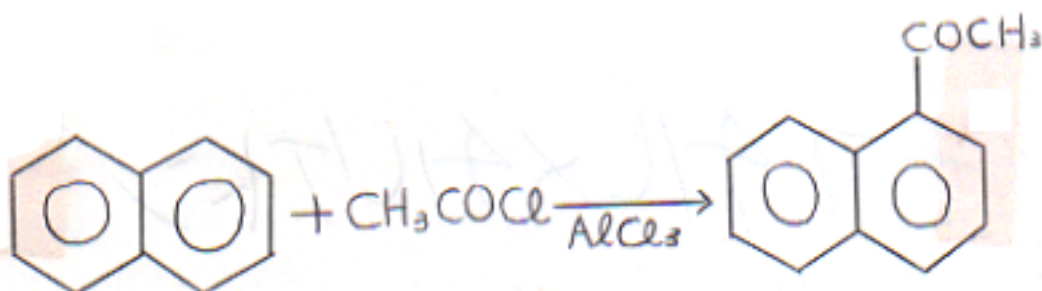
【実験工程】

ベンズアルデヒドとアセトアルデヒドをNaOHアルカリで縮合。

【結果】

ベンズアルデヒドを弱くしたようなジュース系の甘い匂いがする黄色液体。

6 - ナフチルメチルケトン



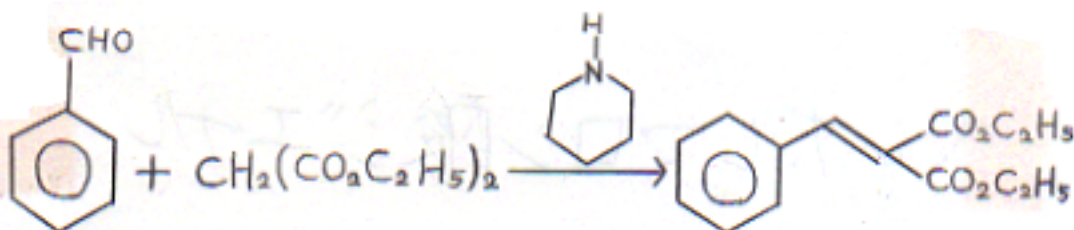
【実験工程】

ナフタレンと塩化アセチルをフリーデルクラフツ反応で合成。

【結果】

鼻にツンとくる有機らしい匂いのする白色固体。

6 - ベンザルマロン酸ジエチル



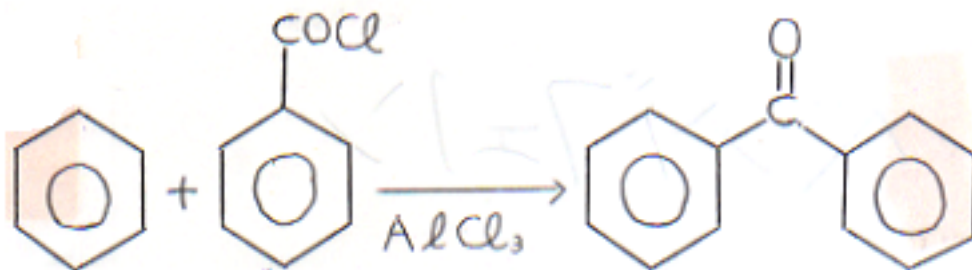
【実験工程】

ベンズアルデヒドとマロン酸ジエチルをピペリジンが含まれたピリジン溶液中で反応させて合成。

【結果】

初めはマロン酸風の甘い感じの匂いだったが、時間が経つにつれ不快臭が混じってきてしまった。黄色液体。

6 - ベンゾフェノン



【実験工程】

塩化ベンゾイルとベンゼンからフリーデルクラフツ反応で合成。

【結果】

ツンとくる有機らしい匂い。塩化水素が多少混じってしまっている。白色固体。

7 調合

調合とは、天然香料および合成香料を組み合わせることで新たな香りを作り出すことです。市場で出回っている香りには全て調合された香料、調合香料が用いられています。

調合香料に使う香料を、匂いを感じるまでの時間の経過、揮発度において分類すると次の3つに分類することができます。

トップノート

蒸気圧が高く、匂い紙につけておくと2時間以内に揮散してしまい、匂いが残らないものをいいます。匂いの第1印象なので嗜好性がよく、爽やかで全体の匂いを持ち上げオリジナリティを出すものが使われます。オレンジ油、レモン油、リナロールなどが代表例です。

ミドルノート

蒸気圧が中程度で、匂い紙につけておくと2～6時間程度匂いが持続するものをいいます。調合香料の匂いの骨格をなす部分で、ローズ油、メントール、シト랄など代表例です。

ラストノート

蒸気圧が低く保留性に富んだもので、6時間以上匂いが残るものをいいます。香料の余香というべきもので揮発性の低い香料、もしくは保留剤としての香料が用いられます。シダーウッド油、ムスク、シベトリウムなどが代表例です。

これらのことを考え、使用目的に応じ香料を作るのが調合なのです。

ここで今年作った調合香料を紹介します。

【実験工程】

溶媒.....プロピレングリコール
トップノート...適当なエステル
ミドルノート...シト랄、安息香酸エチル
ラストノート...ムスクキシレン
これらの香料を混ぜた。

【結果】

シト랄をベースに爽やかな感じに仕上げようとしたが、シト랄の揮発性が高いせいか、ろ紙につけると甘すぎて少しくどい香りになってしまった。液体の状態ではバランスが取れていたと思われる。

8 後書き

長島：まね、いろいろあったけど、1年間(とくに2月3から)いろいろと香料斗を作本てよかったと思います。来年はもっとたくさん作りたいです。

田辺：来年は香料の純度と収率を上げたいです。さらに香料斗のいろいろの種類を上げ楽しんでみたいですね。前年度より沸点さらにわかちを高くし、屈折率も測りたいです。お客様、来年も私を応援してください。

広瀬：来年こそは... もうちょいがんばりたい。

富田：今年はいじめて言語合にチャレンジしました。しかし香料の純度と種類が少なかつたためあまり思い通りの物ができなかったため。来年はもっと多く純度の高い香料が作れるよう努力したいと思います。

高橋：今年は昔の展覧と実験書中心でやりました。来年の目標は反応を確実にこなすこと、まだしたことのない反応をこなすこと、ムスリ成功です。

大澤：人生短かったです。まあ優秀な人材が揃っているのが将来は安泰のはずです。皆さん頑張って下さい。さようなら。