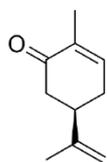
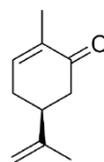


## 問題26. 香りと香水の化学

導入:

香りのある物質の利用の歴史は長い。私たちの祖先は、ハーブやスパイスを料理の香りづけに使い、香油を薬や宗教儀式や、単に楽しむために用いてきた。カルボンは多くの精油に含まれるモノテルペンケトンである。カルボンはキラルな化合物で、(-)-カルボンと(+)-カルボンの両方が天然資源から単離されている。1841年にスイスの化学者であるエドゥアルト・シュヴァイツァー(*Eduard Schweizer*: 彼の名字からしてスイス人であることが伺える)が初めて(+)-カルボンをヒメウイキョウ(学名: *Carum carvi*)の種子油から単離し、これはカルボンの名前の由来となった。対して、(-)-カルボンはスペアミントオイルに高濃度で含まれている。

同じ分子の光学異性体が人間の嗅覚受容体に対して異なる生体応答を引き起こす例として、カルボンは最初に知られた化合物である。(-)-カルボンは典型的な甘いミントの香りがするが、その鏡像異性体である(+)-カルボンはキャラウェイシードのようにスパイシーなアロマの香りがする。

(-)-carvone  
(spearmint)(+) -carvone  
(caraway seeds)

carvone: カルボン、speamint: スペアミント、  
caraway seeds: キャラウェイシード(香昧料)

26.1 立体化学を示す(+)及び(-)の意味を説明せよ。

26.2 カルボンの2つのエナンチオマーの絶対配置を、カーン・インゴールド・プレローグ(CIP)順位則を用いて決定せよ。

## 問題26. 香りと香水の化学

26.3 絶対配置と(+)及び(-)の記号の関係について正しいものを選べ。

- (R)体は必ず(-)である  
 (S)体は必ず(-)である  
 (R)体は必ず(+)である  
 絶対配置と(+)及び(-)の記号に関係性はない

26.4 (+)-カルボンと(-)-カルボンの混合物があり、組成を決定したい。混合物(無溶媒)の比旋光度を計測した結果、 $-23^\circ$ であった。どちらのエナンチオマーが多く含まれているかを答え、*ee*を計算せよ(計算式は以下である)。(+)−カルボン(無溶媒)の比旋光度は $+61^\circ$ である。

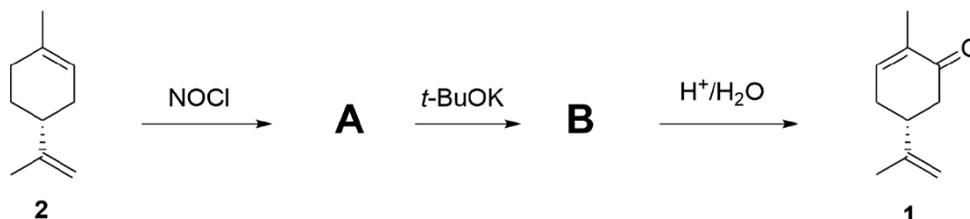
$$ee = \frac{(R - S)}{(R + S)}$$

26.5 カルボンの2つのエナンチオマーを分離するための適切な方法を選べ。

- 蒸留  
 昇華  
 キラルカラムクロマトグラフィー  
 シリカゲルによるカラムクロマトグラフィー

26.6 (+)-リモネン(2)から(-)-カルボン(1)の合成における中間体A, Bの構造式を描け。

ヒント: NOClはBrClのアルケンへの付加と同じ位置選択性で反応する。

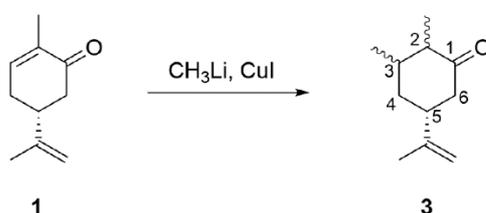


カルボンは食品・香料産業において様々に利用されているだけでなく、化学の分野でも重宝している。例えばキラルプール法(訳注: キラルな分子を原料にして他のキラ

## 問題26. 香りと香水の化学

ルな分子を合成する手法)に用いられる分子の一つとして、カルボンは複雑な天然物を全合成するうえで魅力的な出発物である。

- 26.7 (一)–カルボン(1)は求核剤と共役付加を起こす。例えば、ジメチル銅(I)リチウムと付加反応を起こして生成物3を与える。この反応で化合物3の立体異性体がいくつ生成するか答えよ。また、(2*R*,3*R*,5*R*)–体の最もエネルギーが低い立体配座の構造を描け。



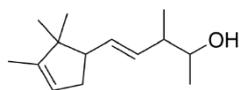
導入:

香水に使われる全ての香り成分が天然由来であるわけではない。実際、エルネスト・ボー(Ernest Beaux)という調香師は『シャネルNo.5』を創作し、『新しい香料を開発するには化学者の力を借りなければならない。香料の未来は主に化学者の手に委ねられている。』という言葉を残した。実際、香りと香水の産業(F&F industry)は数十億ドル規模の産業であり、世界有数の企業がスイスに拠点を置いている。

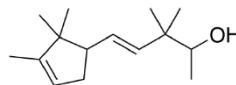
合成香料は通常小さな揮発性の親油性分子で、嗅覚の受容体と相互作用することによってにおいの感覚を誘発する。合成された各分子の香りは柑橘系、ハーブ系、樹木系、スパイス系、樹脂系、オリエンタル系、フローラル系の7酒類に分類される。

樹木系香料の例として、スイスの企業であるジボダン(Givaudan)とフィルメニッヒ(Firmenich)がそれぞれ製造するエバノール®とポリサントール®は、ともに強いビヤクダン(白檀)の香りを持ち、多くの香水に使用されている。

## 問題26. 香りと香水の化学



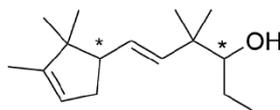
Ebanol<sup>®</sup>



Polysantol<sup>®</sup>

Ebanol: エバノール、Polysantol: ポリサントール

さらに強い香りをもつ可能性のある新しい香料を開発するために、化合物**4**を合成し、それぞれの立体異性体について香りの特性を調べることにした。



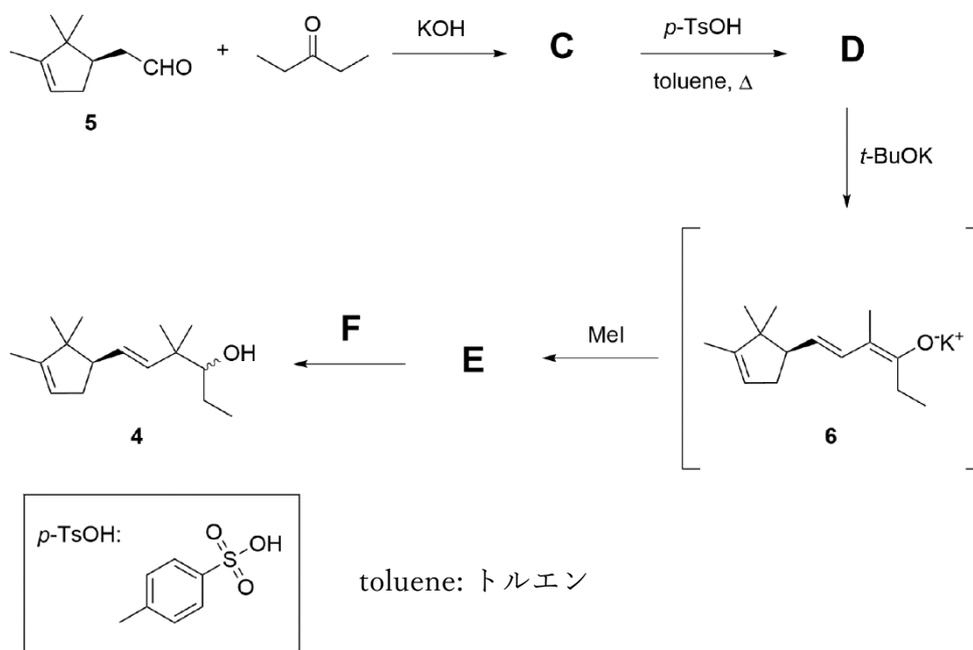
**4**

26.8 化合物**4**の2つの立体異性体の合成は光化学的に純粋な(*R*)-カンホレンアルデヒド(**5**)を出発物とする。**C**から**E**に当てはまる構造を描け。また、**F**として適切な反応条件を選べ。

条件**F**:

- LiAlH<sub>4</sub>
- NaOH
- NaBH<sub>4</sub>
- H<sub>2</sub>, Pd/C

問題26. 香りと香水の化学

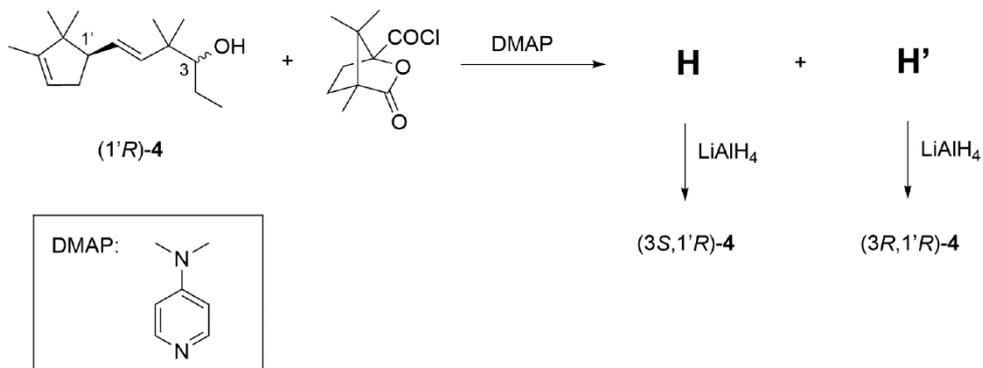


26.9 化合物CからDを合成する際、ディーン・スターク装置を用いて水を取り除き、平衡をDが生成するように傾ける。混合物から水を除去できる他の方法を選べ。

- モレキュラーシーブ3Aを加える
- 垂鉛粉末を加える
- 脱水トルエンを溶媒に用いる
- $\text{MgSO}_4$  (無水)を加える

26.10 生成物(1'*R*)-4は2つのジアステレオマーが55:45の比率の混合物として得られた。2つのジアステレオマーを分離するために、化合物(1'*R*)-4を対応するカンファン酸エステル誘導体に変換し、生成した2つのジアステレオマー(HとH')をカラムクロマトグラフィーで分離した。そしてそれぞれのエステルを還元することで、目的化合物4を純粋なジアステレオマーかつエナンチオマーとして得た。HとH'及び化合物4の両方の異性体の構造を、立体化学を考慮して描け。

## 問題26. 香りと香水の化学



化合物**4**の2つのジアステレオマーを合成した後、最終段階としてそれらの香りを評価した。その結果、異性体(3*S*,1'*R*)-**4**の香りが最も強く、かつ最も実際の白檀に近いことが分かった。