

香辛料クローブに含まれるオイゲノールの性質

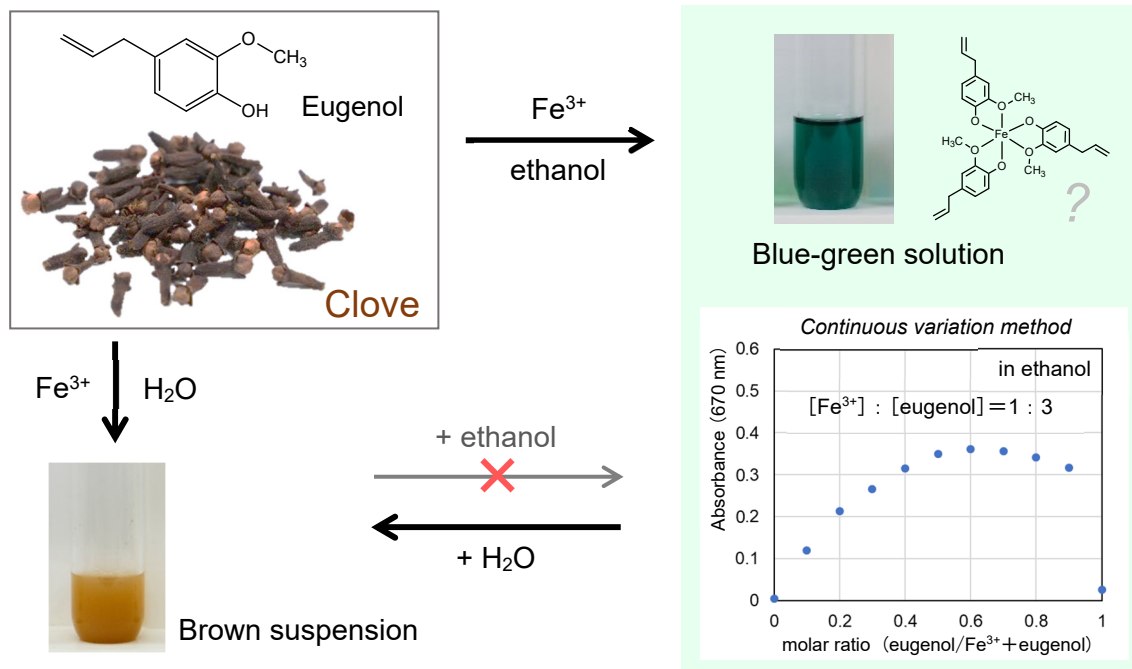
奈良女子大学附属中等教育学校

上山 遥香

指導教員：松浦 紀之

研究概要

香辛料クローブに含まれる精油成分オイゲノールを抽出し、その性質を確かめた。得られたオイゲノールを水に溶かして塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると褐色に懸濁し、一般的なフェノール類の特徴である青紫色の呈色反応は見られなかった。一方、オイゲノールのエタノール溶液に塩化鉄(Ⅲ)のエタノール溶液を加えると青緑色を呈したことから、オイゲノールはエタノール中で鉄(Ⅲ)イオンと安定な錯体を形成することが分かった。連続変化法による測定の結果、エタノール中で生じた錯体は、3分子のオイゲノールが Fe^{3+} にキレート配位した無電荷の構造 FeL_3 (L: オイゲノールのアニオン) と考えられる。



1. 研究目的

香辛料として用いられる丁子（クローブ）は、フトモモ科の樹木チョウジノキの香りのよい花蕾であり、成分としてオイゲノールが含まれる（図1）¹⁻²⁾。そこで、クローブからオイゲノールを取り出して、その性質を確認する実験を行った。

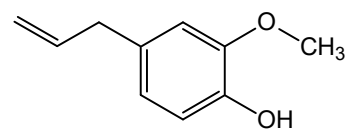


図1. オイゲノールの構造

2. 実験操作

試薬は、市販のものをそのまま用いた。溶液の吸収スペクトル測定は、分光光度計 Shimadzu UVmini1240 を用いた。溶液の pH 測定は、pH メーターHORIBA B-711 を用いた。

実験1. クローブ中に含まれる成分の分離

50 mL フラスコに粉末クローブ³⁾ 1.0 g とヘキサン 15 mL を入れ、栓をして室温で 30 分攪拌した。ヘキサンの湿潤させたシリカゲル (Silica gel 60, 70-230 mesh) をクロマト管に充填し、抽出液をシリカゲル上部に吸着させてからヘキサンで展開した。展開溶媒をトルエンに代えて、集めたトルエン流出液をロータリーエバポレーターで濃縮すると、淡黄色の液体が得られた（収量 0.170 g）。

実験2. クローブ抽出物と塩化鉄(III)との反応

クローブから抽出した淡黄色液体、および、市販のオイゲノールをそれぞれ 5.0 mL の純水に入れ、これに 0.10 mol/L の塩化鉄(III)水溶液を 0.10 mL 加えて、色の変化を観察した。

実験3. 連続変化法による鉄(III)－オイゲノール錯体の分光学的組成決定

2.0×10^{-2} mol/L の塩化鉄(III)のエタノール溶液と同濃度のオイゲノールのエタノール溶液とを割合を変えて混合し、30 分後に分光光度計を用いて 670 nm の吸光度を測定した。

3. 結果と考察

実験1. クローブ中に含まれる成分の分離

化学の授業では混合物から純物質を取り出す方法について、分液ろうとによる抽出やクロマトグラフィーによる分離などを学んだ。さらに、植物から精油成分を取り出す方法には、水蒸気蒸留もある。そこで、オイゲノールの化学的性質や操作の手軽さから、文献を参考に実験した⁴⁾。


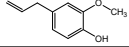




クローブから得られた淡黄色液体と市販のオイゲノールは、いずれも甘い香りだった。薄層クロマトグラフィー (Silica gel 60, 展開溶媒トルエン) により淡黄色液体の成分を調べた結果、 $R_f = 0.40$ に無色のスポットが 1 つ現れ、これは市販のオイゲノールと一致した。淡黄色液体のトルエン溶液に、臭素のクロロホルム溶液を少量加えると、赤褐色の臭素の色が消えたことから、構造中に不飽和結合が含まれることが分かる。これらの結果より、得られた溶液はオイゲノールであると考えた⁵⁾。

実験2. クローブ抽出物と塩化鉄(III)の反応

一般に、水に溶かしたフェノール類に塩化鉄(III) FeCl_3 水溶液⁶⁾を加えると、青紫色に呈色する⁷⁾。天然物から抽出されるフェノール類、例えば、ポリフェノールの一種である没食子酸やタンニン酸と鉄(III)イオン Fe^{3+} との反応では濃青～黒色を呈色し、これは万年筆のブルーブラックインク、お歯黒、柿渋染めに利用されている。そこで、クローブから抽出したオイゲノールでも同様の呈色反応が起こると予想した。

得られた淡黄色液体と市販のオイゲノールをそれぞれ水に溶かし⁸⁾、これにFeCl₃水溶液を加えた。すると、これらは青紫色に呈色せず、どちらも褐色に懸濁した。一方、淡黄色液体と市販のオイゲノールをそれぞれエタノールに溶かし、FeCl₃のエタノール溶液を加えると、いずれも青緑色の溶液となった⁹⁾(表1)。これより、水溶液中ではFe³⁺に配位している水分子あるいは水酸化物イオンとオイゲノールとの間で配位子交換が起こらないが、エタノール中では配位子交換が起こり、Fe³⁺にオイゲノールが配位したと考えた。

表1. フェノール類とFeCl₃との反応

物質 操作	フェノール 	オイゲノール 
水中でFeCl ₃ を加える	 青紫色溶液	 褐色懸濁
エタノール中でFeCl ₃ を加える	 変化なし	 青緑色溶液

割合を変えた水-エタノール混合溶媒中では、水の割合が5%以上で退色し始め、60%以上では完全に退色し褐色に懸濁した。この褐色物質を取り出し、エタノールを加えても溶解しなかった。

一般にエタノールはフェノール類の呈色の阻害物質になると言われている¹⁰⁾。なぜ、オイゲノールはエタノール溶液中で呈色するのだろうか。

文献によると、一般にカルボン酸やフェノール類の金属錯体の安定度定数は、溶媒の誘電率の低下とともに増大するとある¹¹⁾。これより、水中よりエタノール中の方がFe³⁺に対するフェノール類の配位が安定と考えられる¹²⁻¹³⁾。エタノール中でのオイゲノール錯体の生成(呈色)は、この一般論と合致し、むしろフェノールの方が特異であるように思える。

そこで、オイゲノールが水溶液中でFe³⁺呈色反応が起こらない理由について、考察した。

(1) オイゲノールの水に対する溶解度が小さいため：オイゲノールの水に対する溶解度は、フェノールに比べてとても小さい⁸⁾。水中でのフェノールのFe³⁺呈色反応は、フェノールが水に溶けてフェノキシドイオンC₆H₅O⁻となり、これがFe³⁺に配位することで起こる。オイゲノールは水に溶けにくいいため、Fe³⁺の呈色限界以下の濃度の脱プロトン化したオイゲノールしか存在しないのではないかと。しかし、水溶液中でオイゲノールが配位していないなら、褐色に懸濁せずに溶液のままでははずだ(比較実験より、この褐色物質は水酸化鉄(III)Fe(OH)₃ではない)。なお、フェノールとオイゲノールの酸解離定数pK_aは同程度である(フェノールpK_a=9.8, オイゲノールpK_a=9.89)。これより、溶液中の錯体の安定性は、配位子の立体効果に依存することも考えられる。

(2) 電子供与性のメトキシ基の存在のため：オイゲノールは電子供与性の強いメトキシ基-OCH₃を持つため、他のフェノール類より酸化されやすい¹⁴⁾。酸化剤であるFeCl₃によりオイゲノールが酸化され、安定な錯体が形成されないのではないかと。

実験3. 連続変化法による鉄(III)-オイゲノール錯体の分光学的組成決定

Fe³⁺にオイゲノールが配位することで生じた化学種(鉄(III)-オイゲノール錯体)は、どのような構造をしているのだろうか。

そこで、連続変化法によりFe³⁺に配位しているオイゲノールの割合を求めることにした¹⁵⁾。連続変化法は、溶液中の金属イオンと配位子の濃度の和を一定にして、こ

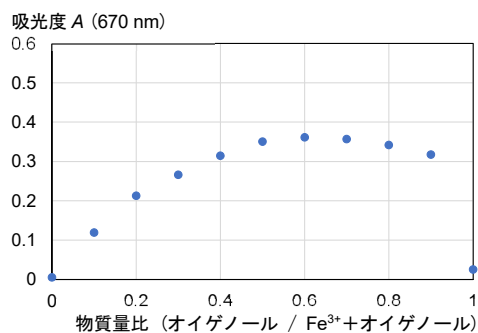


図2. Fe³⁺とオイゲノールの混合比と吸光度の関係(エタノール中)¹⁷⁾

これらの混合比を変えて吸光度を測定し、その吸光度変化から錯体の成分比を求めるものである。

実験の結果、 $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{オイゲノール}] = 1 : 3$ のとき、吸光度が最大となることが分かった¹⁶⁾ (図2)。 Fe^{3+} の錯体は、6配位八面体構造をとる。ベンゼン環に結合した $-\text{OCH}_3$ の酸素原子には非共有電子対があるため、金属イオンに配位することができる。一般に単座配位より多座配位の方が、生成した錯体の安定度が高い。これらより、エタノール中で生じた錯体は、3分子のオイゲノールが Fe^{3+} にキレート配位した無電荷の構造 FeL_3 (L^- : オイゲノールのアニオン) と考えられる¹⁸⁾。

4. まとめ・今後の展望

香辛料として用いられるクローブ粉末から、オイゲノールの淡黄色液体を取り出すことができた。オイゲノールは一般的なフェノール類とは異なり、水溶液中で Fe^{3+} による呈色反応は起こらずに、エタノール中で青緑色を呈した。理由は検討中であるが、おそらく、メトキシ基のためにオイゲノールが酸化されやすく、安定な錯体が形成されないと予想した。連続変化法による実験の結果、3分子のオイゲノールが Fe^{3+} にキレート配位した構造 FeL_3 (L^- : オイゲノールのアニオン) と考えられる。現在、 Fe^{3+} に配位したフェノール類の酸化還元電位の測定を行っているところである。本研究の成果より、エタノール中でオイゲノールが Fe^{3+} と敏感に反応する性質を利用することで、アルコールセンサーなどへの活用が期待できる。

参考文献・注釈

- 1) 木村清三, 香料化学増補版, 共立全書, 1969, pp.59-60.
- 2) 黒柳正典, 人の暮らしを変えた植物の化学戦略, 菊地書館, 2020, pp.99-100.
- 3) 粉末クローブは, 市販のクローブパウダー (エスビー食品) を用いた。
- 4) 長谷川正, 臼井豊和, 化学と教育 1992, 40, 118.
- 5) ソックスレー抽出法でも粉末クローブからオイゲノールを取り出すことができた。
- 6) 用いた塩化鉄(III)は, 六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) である。
- 7) Edward F. Wesp, Wallace R. Erode, J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 1037.
- 8) 水に対する溶解度: オイゲノール 2.43 g/L (25°C), フェノール 8.3 g/100 mL (20°C)
- 9) 青緑色のエタノール溶液を密閉容器で, 室温で3カ月放置しても色の変化はなかった。
- 10) 長谷川正, 臼井豊和, 化学と教育 1992, 40, 780.
- 11) 大滝仁志, 電気化学 1973, 41, 674.
- 12) 第十七改正日本薬局方(平成28年3月)では, 丁子の確認試験として次のように規定している。
「精油含量で得た精油とキシレンとの混液 0.1 mL をとり, エタノール(95)2 mL を加えて振り混ぜた後, 塩化鉄(III)溶液 1~2 滴加えるとき, 液は緑色~青色を呈する」
- 13) オイゲノールの FeCl_3 による呈色反応は, 低級アルコールであるメタノール, エタノール, プロパノール, ブタノール, ペンタノールでも確認できた。
- 14) Ilhami Gülçin, Journal of Medicinal Food 2011, 14, 975.
- 15) 柴田村治, 錯体化学入門第3版, 共立出版, 1979, p.70.
- 16) 経時変化測定より, 10分後には平衡状態に達していた。
- 17) 図2は2本の直線にならず, ゆるやかな曲線を描いた。当量点付近で吸光度が低く観察されたことから, 当量点付近では, FeL_3 が解離していることが分かる。
- 18) オイゲノールの単座配位, エタノールやオイゲノール架橋の二核・多核錯体などの可能性もある。