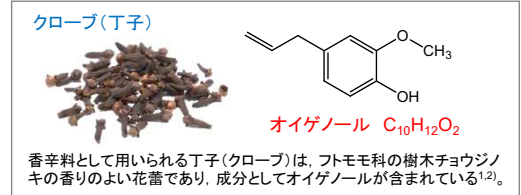


## 香辛料に含まれるオイゲノールの性質

サイエンス研究会化学班 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 $FeL_3(L^-: \text{オイゲノールのアニオン})$ と考えられる。

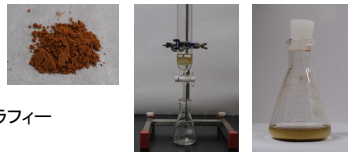


## 実験: クローブからオイゲノールの分離

香辛料クローブ<sup>3)</sup>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<sup>4)</sup>。

クローブ(1.0 g)

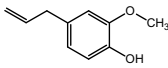
ヘキサン(15 mL)  
 攪拌(30分)  
 シリカゲルカラムクロマトグラフィー  
 展開溶媒: トルエン  
 流出液をエバポレーターで濃縮  
 淡黄色液体



核磁気共鳴スペクトル( $^1H$  NMR)測定も行い、オイゲノールであることを確かめた。


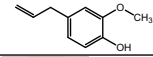
- ・淡黄色液体、甘い香り。
- ・薄層クロマトグラフィー(トルエン)  
 →  $R_f = 0.40$ に無色のスポットが1つ
- ・臭素のクロロホルム溶液を少量添加  
 → 赤褐色( $Br_2$ )が消失(構造中に不飽和結合)

得られた淡黄色液体はオイゲノール



## 実験: オイゲノールと塩化鉄(III)との反応

水に溶かしたフェノール類に $FeCl_3$ 水溶液を加えると、青紫色に呈色する。

物質	フェノール	オイゲノール
操作		
水に懸濁させて $FeCl_3$ 滴下	青紫色溶液	黄褐色懸濁
エタノールに溶解させて $FeCl_3$ 滴下	変化なし	青緑色溶液

- ◇ オイゲノールに $FeCl_3$ 水溶液を加えても青紫色に呈色せず、褐色に懸濁した。オイゲノールに、 $FeCl_3$ のエタノール溶液を加えると、青緑色の溶液となった<sup>6)</sup>。
- 水溶液中では $Fe^{3+}$ に配位している $H_2O$ 分子や $OH^-$ 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る。
- ◇ 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。

考察: オイゲノールが水溶液中で $Fe^{3+}$ 呈色反応が起こらない理由

文献によると、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<sup>7)</sup>。これより、水中よりエタノール中の方が $Fe^{3+}$ に対するフェノール類の配位が安定と考えられる<sup>8,9)</sup>。

## (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<sup>10)</sup>。水中でのフェノールの $Fe^{3+}$ による呈色反応は、フェノールが水に溶けてフェノキシドイオン $C_6H_5O^-$ となり、これが $Fe^{3+}$ 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ので、 $Fe^{3+}$ 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、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あるはず。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 $pK_a = 9.89$ )<sup>11)</sup>。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。

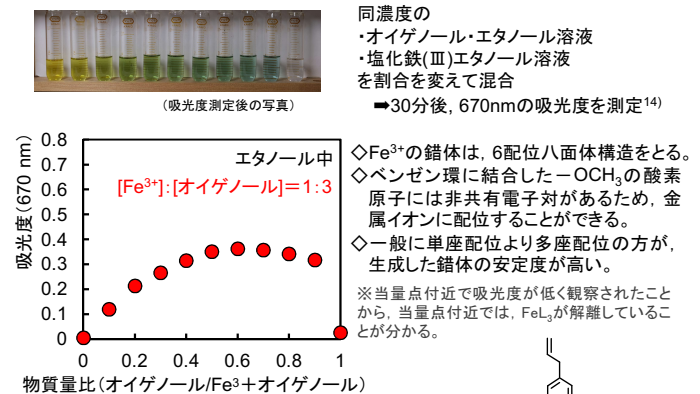
## (2) 電子供与性のメトキシ基の存在のため

オイゲノールは電子供与性の強いメトキシ基 $-OCH_3$ を持つため、他のフェノール類より酸化されやすい<sup>12)</sup>。酸化剤である $FeCl_3$ 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。

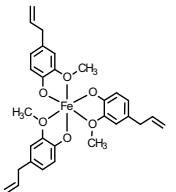
エタノール中でのオイゲノール錯体の生成(呈色)は、この一般論と合致し、むしろフェノールの方が特異な反応ではないのか?

## 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

連続変化法により $Fe^{3+}$ に配位しているオイゲノールの割合を求めた<sup>13)</sup>。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。



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 $FeL_3(L^-: \text{オイゲノールのアニオン})$ <sup>15,16)</sup>



## 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、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 $FeL_3(L^-: \text{オイゲノールのアニオン})$ 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) 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.
- 2) 木村清三, 香料化学増補版, 共立全書, 1969, pp.59-60.
- 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) Edward F. Wesp, Wallace R. Erode, J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 1037.
- 6) 用いた塩化鉄(III)は、六水和物( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )である。
- 7) 大滝仁志, 電気化学 1973, 41, 674.
- 8) 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」
- 9) 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。
- 10) 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)
- 11) 改訂5版化学便覧基礎編 II, 日本化学会編, 丸善, 2004, p.341.
- 12) İlhami Gülçin, Journal of Medicinal Food 2011, 14, 975.
- 13) 柴田村治, 錯体化学入門第3版, 共立出版, 1979, p.70.
- 14) 経時変化測定より、10分後には平衡状態に達していた。
- 15) 調べた限りで、鉄(III)-オイゲノール化合物の詳細な報告例はほとんどない。また、鉄(III)-オイゲノール化合物の結晶構造については、報告例はない(Cambridge Crystallographic Data Centre, 2021年9月現在)。
- 16) 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。