

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 サイエンス研究会化学班 上山 遥香
【キーワード】オイゲノール 鉄(III)イオン フェノール類 錯体 連続変化法

1. はじめに

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)。オイゲノールの特異な性質を見出したので報告する。

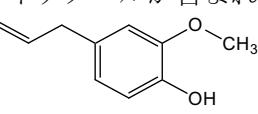


図1. オイゲノール

2. 実験

0.1 mL のオイゲノールに 5.0 mL の純水を入れ、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。

3. 結果と考察

一般に、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。しかし、オイゲノールを水に溶かし、これに FeCl_3 水溶液を加えると、青紫色に呈色せず褐色に懸濁した。一方、オイゲノールをエタノールに溶かし、 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(表1)。これより、水溶液中では Fe^{3+} に配位している水分子や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、エタノール中では交換が起こり、 Fe^{3+} にオイゲノールが配位したことが分かる。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。この褐色物質はエタノールに溶解しなかつた。

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¹⁾。また、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²⁾。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。そこで、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について考察した。(1) オイゲノールの水に対する溶解度は、フェノールに比べとても小さい³⁾。水中でのフェノールの Fe^{3+} 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 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ため、 Fe^{3+} の呈色限

表1. フェノール類と FeCl_3 との反応

操作	フェノール	オイゲノール
水中で FeCl_3 を加える		
エタノール中で FeCl_3 を加える		

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と考えた。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) 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⁴⁾。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と考えた。

さらに、連続変化法⁵⁾による実験の結果より、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) と考えた。

4. 今後の展望

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。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。

引用文献・注釈

- 長谷川正, 白井豊和, 化学と教育 1992, 40, 780.
- 大滝仁志, 電気化学 1973, 41, 674.
- 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)
- Ilhami Gülcin, Journal of Medicinal Food 2011, 14, 975.
- 柴田村治, 錯体化学入門第3版, 共立出版, 1979, p.70.