

オイゲノールの塩化鉄(Ⅲ)による呈色反応の溶媒依存

松浦 紀之 (奈良女子大学附属中等教育学校)

あらまし

フェノール類の一種である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。

キーワード

オイゲノール 鉄(Ⅲ)イオン フェノール類 呈色反応 鉄錯体 連続変化法

1. はじめに

一般に、水に溶かしたフェノール類に塩化鉄(Ⅲ) FeCl_3 水溶液を加えると、青～赤紫色に呈色する¹⁾。この反応は、高等学校「化学」の芳香族化合物において、フェノール類の検出反応として学習する²⁾。また、天然物から抽出される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～黒色に呈色し、これは万年筆のブルーブラックインク³⁾、お歯黒⁴⁾、柿渋染め⁵⁾に利用される等、生活にも関連している。

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)^{6,7)}。本報では、オイゲノールの FeCl_3 による特異な呈色反応について、本校生徒とともに取り組んだ研究について報告する。

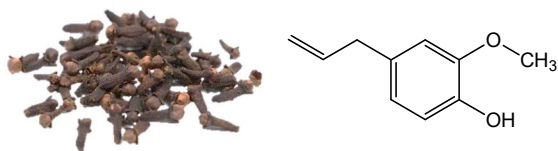


図1. 丁子の花蕾(左), オイゲノールの構造(右)

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。

(1) クローブ中に含まれる成分の分離

50 mL 三角フラスコに粉末クローブ⁸⁾ 1.0 g とヘキサン 15 mL を入れ、栓をして室温で 30 分

攪拌して成分を抽出した。ヘキサンで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たあと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)。

(2) クローブ抽出物と塩化鉄(Ⅲ)との反応

5.0 mL の純水が入った 2 本の試験管に、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 2 滴 (約 0.1 mL) 入れた。これに 0.10 mol/L の塩化鉄(Ⅲ)水溶液 0.10 mL をそれぞれ加えて、色の変化を観察した。

純水の代わりにエタノールを用いて、同様の実験を行った⁹⁾。

(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た。容器に活栓をした状態で 30 分放置し、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

(1) クローブ中に含まれる成分の分離

物質の分離や精製については、高等学校「化学基礎」の学習内容であり、生徒はろ過、蒸留、抽出、再結晶及びクロマトグラフィーを学んでいる。植物から精油成分を取り出す方法には、水蒸気蒸留が知られているが、今回は文献を参考にクロマトグラフィーによる分離実験を行った¹⁰⁾。

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) により淡黄色液体を展開した結果, $R_f = 0.40$ 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。得られた淡黄色液体と市販のオイゲノールの $^1\text{H NMR}$ (クロロホルム- d) の測定の結果, これらのケミカルシフトは一致し, さらに淡黄色液体はオイゲノールに相当するスペクトル以外に観測されなかった。これらのことから, 純度が高いオイゲノールが得られていたことが分かった¹¹⁾。

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失したことから, 構造中に不飽和結合が含まれることが分かった。

(2) クローブ抽出物と塩化鉄(III)の反応

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¹²⁾, これに FeCl_3 水溶液を加えたところ, どちらも青紫色に呈色せず褐色の懸濁が生じた。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, これに FeCl_3 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¹³⁾ (表1)。これより, 水溶液中では Fe^{3+} に配位している水分子とオイゲノールとの間では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, Fe^{3+} にオイゲノールが配位することが分かる。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。この褐色物質を取り出し, エタノールを加えても溶解しなかった。

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¹⁴⁾。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¹⁵⁾。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^{16, 17)}。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。


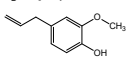




そこで, オイゲノールが水溶液中で Fe^{3+} 呈色反応が起こらない理由について考察した。

(a) 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, フェノールに比べ非常に小さい¹²⁾。水中でのフェノールの FeCl_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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 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いため, 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。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ある (比較実験より, この褐色物質は水酸化鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ではない)。なお, フェノールとオイゲノールの酸解離定数 $\text{p}K_a$ は同程度である (フェノール $\text{p}K_a = 9.8$, オイゲノール $\text{p}K_a = 9.89$)。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。

(b) 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 $-\text{OCH}_3$ を持つため, 他のフェノール類より酸化されやすい¹⁸⁾。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られる¹⁹⁾。

表1. フェノール類と FeCl_3 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

(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

連続変化法とは, 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することで, その吸光度変化から錯体の成分比を求めるものである。そこで, この方法により Fe^{3+} に配位しているオイゲノールの割合を求めた²⁰⁾。

実験の結果, $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{オイゲノール}] = 1 : 3$ のとき, 吸光度が最大となった (図2)^{21, 22)}。

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 (図3)²³⁾。

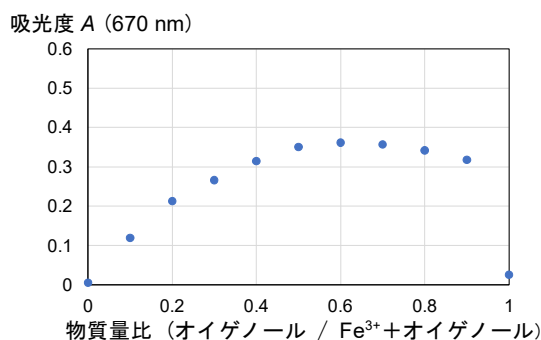


図2. Fe³⁺とオイゲノールの混合比と吸光度の関係(エタノール中)²²⁾

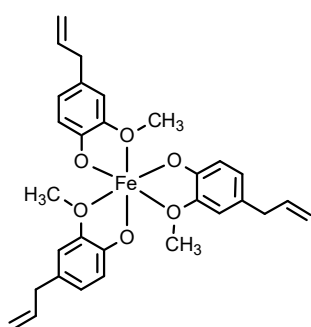


図3. エタノール中で生じた錯体の予想構造²³⁾

4. まとめ

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 FeCl₃ 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、水中ではオイゲノールが酸化されやすく、Fe³⁺と安定な錯体が形成されないと考えられる。

連続変化法による実験の結果、エタノール中では3分子のオイゲノールが Fe³⁺にキレート配位した構造 FeL₃ (L⁻: オイゲノールのアニオン)と考えられる。現在、Fe³⁺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。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人武田科学振興財団「2021年度高等学校理科教育振興助成」により行われました。感謝申し上げます。

参考文献・注釈

- 1) Edward F. Wesp, Wallace R. Erode, *J. Am. Chem. Soc.* 1934, 56, 1037.
- 2) 高等学校学習指導要領(平成30年告示)解説 理科編理数編, 2018, pp.107-110.
- 3) 黒瀬雄士, *化学と教育* 2006, 54, 196.

- 4) 窪田蔵郎, *鉄の文明史*, 雄山閣出版, 1991, pp.187-189.
- 5) 山村陽子, 鳥本昇, *化学と教育* 2000, 48, 402.
- 6) 木村清三, *香料化学増補版*, 共立全書, 1969, pp.59-60.
- 7) 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.
- 8) 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。
- 9) 用いた塩化鉄(III)は, 六水和物(FeCl₃・6H₂O)である。
- 10) 長谷川正, 臼井豊和, *化学と教育* 1992, 40, 118.
- 11) 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。
- 12) 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)
- 13) 青緑色のエタノール溶液を密閉容器で, 室温で3ヶ月放置しても色の変化はなかった。
- 14) 長谷川正, 臼井豊和, *化学と教育* 1992, 40, 780.
- 15) 大滝仁志, *電気化学* 1973, 41, 674.
- 16) 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」
- 17) オイゲノールの FeCl₃ 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。
- 18) Ilhami Gülçin, *Journal of Medicinal Food* 2011, 14, 975.
- 19) 褐色懸濁が生じた水溶液に, 1,10-フェナントロリンの水-エタノール溶液を加えると, 赤色を呈した。これより, 水溶液中に鉄(II)イオン Fe²⁺が含まれていることが分かる。
- 20) 柴田村治, *錯体化学入門*第3版, 共立出版, 1979, p.70.
- 21) 経時変化測定より, 10分後には平衡状態に達していた。
- 22) 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, FeL₃が解離していることが分かる。
- 23) オイゲノールが単座配位した構造, エタノールやオイゲノールによって架橋された二核・多核の構造の可能性もある。