

## 大学生のための天然物有機化学実験 (第1報) 茶葉からのカフェイン抽出の改良法

戸谷 義明, 中田 尚男

(化学教室)

### Organic Experiment of Natural Products for the University Students. I. An Improved Method of Caffeine Extraction from Tea Leaves

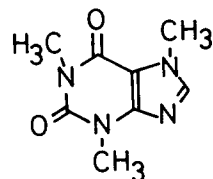
Yoshiaki TOYA and Hisao NAKATA  
(Department of Chemistry)

#### ABSTRACT

As no experiments of organic natural products have so far been scheduled for sophomores of the chemistry class of the Aichi University of Education, an improved method to extract caffeine from tea leaves was developed, which is applicable to chemical laboratory courses. The new method is briefer than conventional ones and can be performed without causing any environmental pollution. Caffeine is so much familiar to the students as one of the nerve stimulating substances in tea and coffee that the laboratory experiment of its extraction would arouse their interest and should make them have a deeper understanding in chemistry of organic natural products. The results of the laboratory are also reported.

#### 1 はじめに

本学では化学教室の学生を対象に, 2年次の有機化学実験を6~7回, 延べ14~16時間(時間割上, 実際の所要時間は30~35時間)実施している。内容としては, 従来, 芳香族化合物のニトロ化や Sandmeyer 反応等の官能基変換を中心とした有機合成を行ってきたが, 有機合成と対をなして重要な分野である天然物有機化学に関する実験は, ほとんど行われていなかった。これを補うべく, 身近な材料から純粋な天然有機化合物を取り出す実験を計画し, 題材を探索した。その結果, カフェイン(I)は, コーヒー, カカオ, 茶に含まれる興奮・利尿・強心作用を持つ物質として学生周知の化合物であり, 学生に興味を持たせやすく, また, 実験材料の入手や価格の点からも手頃な題材であることがわかった。



Caffeine (I)

カフェイン(I)に関する既存の教材は, いくつかの例<sup>1)-5)</sup>があるが, 大別すると, 茶葉をそのまま蒸し焼きにしてカフェイン(I)を昇華させて得る方法<sup>5)</sup>と, 茶葉を熱湯で抽出した後, この溶液からカフェイン(I)を有機溶媒で抽出する方法<sup>1)-4)</sup>に分けられる。

このうち、後者の方法からは、有機実験の基本である、抽出、濃縮、再結晶という操作を学生が修得することが期待され、極めて教育的であるといえる。しかし既存の例には、i) 熱湯抽出後の茶葉のろ別に幾分困難があり、再抽出まで行くと相当の時間が必要である、<sup>1)3)4)</sup> ii) 抽出液濃縮の際、タンニンによりニカワ状になるのを防ぐために酢酸鉛を使ってタンニンを沈殿させており、鉛の廃液が出る、<sup>1)2)3)</sup> iii) 熱炭酸ナトリウム水溶液で茶葉を抽出する方法<sup>2)</sup>では、後のジクロロメタン抽出の段階でエマルジョンが形成されやすい、という難点があった。

そこで、今回、これらの難点の解決を目ざし、主に三橋<sup>1)</sup>と Durst<sup>2)</sup>らの方法を参考にして改良を加えた結果、約5時間で、紅茶ティーバッグよりカフェイン(I)を得ることができ、簡便な学生実験の指導法を開発し、実践したので報告する。また、得られたカフェイン(I)の純度をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで調べた結果についても述べる。

## 2 実 験

### 2.1 使用器材

以下に1組(2名)あたりに必要な器材の型式と数(表示のないものは1)を示した。三脚、ガスバーナー、セラミック板(石綿付金あみの代用品,<sup>6)</sup> 15cm×15cm)、ビーカー(容量500ml, 2, 以後A, Bとして区別)、スタンド(2)、ムッフ付クランプ(2)、ステンレス製葉さじ(全長約20cm)、ガラス棒(全長約20cm, 太さ8~6mm)、メスシリンダー(容量100ml, 20ml, 各1)、ろ過びん(容量500ml, 小倉硝子製)、プフナーろうと(ろ紙直径7cmまたは9cm, ろ過びんに合うゴム栓をつけたもの)、アルミボウル(直径21cm)、分液ろうと(容量500~300ml)、ムッフ付カットリング(直径6cm)、ろうと(上径約7cm, 足の太さ8mm以上)、三角フラスコ(容量200ml, 100ml, 各1)、枝つき丸底フラスコ(容量100ml)、温度計(0~100℃)、リービッヒ冷却管(全長約50cm, 冷却水部約30cm)、アダプター(蒸留装置用)、黒ゴム管(蒸留冷却水用, 2)、ゴム栓(穴あき、蒸留装置に合ったもの, 3)、駒込ピペット(容量5ml, ゴム止め付)、ホットプレート(ヤマト製 HM-11型、家庭用ホットプレートで代用可)、ガラス吸引管(内径6mmのガラス曲管, 全長約10cm)、水流ポンプ(水道じゃ口)に常時取り付け、全長約1m、内径6mmのポアロンチューブ付)、ヒルシュろうと(ろ紙直径21mm, 桐山ロートS-21も使用、ろ過びんに合うゴム栓をつけたもの)、プラスチックカップ(カフェイン風乾用, 直径6.5cm, 深さ4cm, 市販のアイスクリームカップ)。

以上の他、共用として電子天秤(0.01gまで秤量可)、脱脂綿、ろ紙(直径9cm, 7cm, 21mm)、薬包紙、沸とう石(フナコシ薬品製)を用意した。また、融点測定は、後日、他の試料と同時にを行ったが、各組当たり、融点測定装置、紙ヤスリ小片(毛細管切断用)、スライドガラス(結晶粉末化用)、スパーテル(全長約15cm)、ガスバーナーを、共用としてガラス管(内径6mm, 毛細管作成用)、ヤスリを用意した。

### 2.2 使用材料・薬品

以下に1組あたりに必要な材料・薬品と量を示した。

紅茶ティーバッグ(10袋茶葉約20g, 生協製を用いたが、他のブランドでも可)、硫酸(5ml)、活性炭(粉末状, 約6g)、ジクロロメタン(約170ml)、無水硫酸ナトリウム(約15g)、リグロイン(約40ml)、トルエン(0~20ml)。

### 2.3 実験操作

以下に示した操作は、学生に配布した指導用プリントと、ほぼ同じものである。

(1) ビーカー A に水約 300 ml と沸とう石 2 個を入れ、ガスバーナーで加熱して沸とうさせる。


(2) これにティーバッグ 10 袋を入れ、ときどき葉さじを用いて混ぜながら、10 分間ふきこぼれない程度に煮沸する。ティーバッグのひもは、ビーカー A の上にクランプをセットし、ひっかけておくとよい。

(3) ビーカー A を火からおろし、火傷に注意しながら抽出液を別のビーカー B に移す。残ったティーバッグは袋を破らぬように気をつけて、一袋ずつビーカー A の壁に葉さじで押さえつけて液を絞り出し、この液をビーカー B へ加える。

(4) ビーカー A に、新たに水または湯、約 200 ml と、上記のティーバッグおよび新しい沸とう石 2 個を入れ、前と同様に 10 分間煮沸し、再抽出する。2 回の抽出の結果、ビーカー B 中には約 400 ml の抽出液が得られる。抽出後の紅茶ティーバッグは一か所にまとめてビニール袋に入れ、廃棄する。

(5) 抽出液をガラス棒でかくはんしながら、濃硫酸 5 ml をメスシリンダー（容量 20 ml）からビーカー B の壁をつたわせて、少量ずつ加える。この硫酸を加える操作はドラフト中で行った方がよい。これに沸とう石 2 個を入れ、ガスバーナーで加熱、沸とうさせ、約 200 ml になるまで濃縮する。約 1 時間を要する。

(6) ビーカー B を火からおろした後、直ちに濃縮液に活性炭（粉末状）を葉さじ 2 杯（約 6 g）加えてかくはんし、熱いうちにブフナーろとを用いて吸引ろ過する。残渣に 5～10 ml の水をかけて洗い、洗液はろ液に合わせる。ろ紙と残渣は一か所にまとめてビニール袋に入れて廃棄する。硫酸を含んだ液が衣服につくと、後で穴があくので注意する。

(7) ろ液をろ過びんのままアルミボウルの水の中で冷却した後、分液ろとに移し、ジクロロメタン各 30 ml で 5 回抽出する。但し、冷却時に再び固体が析出した場合は、すぐに分液ろとには移さず、ジクロロメタン 30 ml を加えて振とうしてからビーカー A または B に移し、新しいろ紙を用いて再び吸引ろ過を行い、固体を除いた後、このろ液を分液ろとに移して抽出を続ける。固体が入ったままで抽出を行うと、うまく 2 層に分離しない。なお、2 層を分ける場合、完全に 2 層になるまで待つよりも、一部分離してきた下層を順次出していった方が短い時間で済む場合が多い。スキープ型の分液ろとを用いるのも有効である。下層のジクロロメタン溶液は、 1 に示したように、少量の綿で、やわらかく栓をしたろとに無水硫酸ナトリウム約 15 g

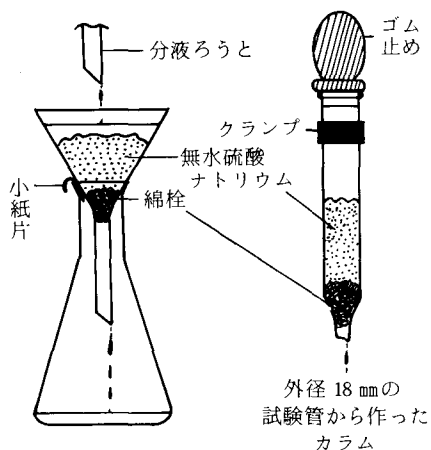


図 1 ジクロロメタン層の乾燥

を載せたものを通して乾燥し、三角フラスコ（容量 200 ml）に受ける。ろとの上に手のひらを当て、かるく押してやると、硫酸ナトリウムに保持されているジクロロメタン溶液

を下に流し出すことができる。ろうとの代わりに、図1に示したような、試験管から作ったガラスカラムを用いると便利である。流出速度が遅い場合には、カラム上部のリムにゴム止めを当てて、かるく加圧する。抽出終了後の水層は、ビーカーAまたはB中に保存し、カフェイン(I)が最終的に得られたことを確認してから捨てる。

(8) このジクロロメタン溶液からジクロロメタンを蒸留して除く。図2に示したような

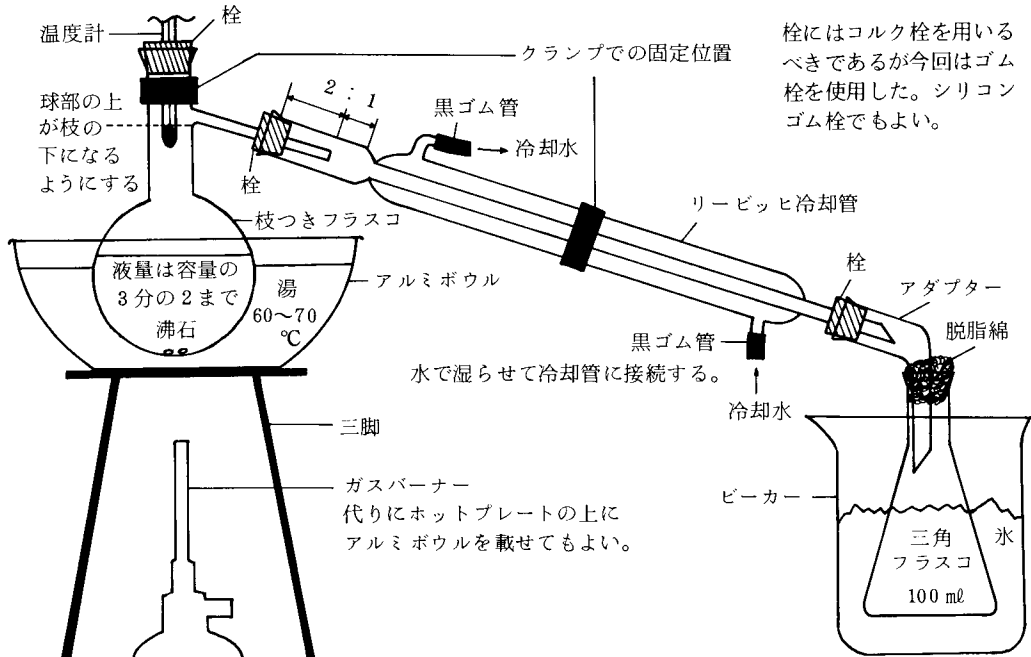


図2 蒸留装置

蒸留装置を組み立てた後、枝つき丸底フラスコ部をはずし、枝の向きを上にして、フラスコの口からジクロロメタン溶液を、フラスコの容量の約3分の2まで注ぎ入れる。沸とう石2個を加えた後、枝つき丸底フラスコを再び蒸留装置に組み込み、蒸留を開始する。なお、ジクロロメタンは低沸点(39℃)であるので、冷却管にはジムロードを用いた方がよいが、リービヒでも十分に役を果たす。

(9) 通常、蒸留においては1滴/秒または3滴/2秒程度の速さで留出するように火力を調節し、前留、本留、後留と分けて集めていくが、今回は、ジクロロメタンを除くのが目的であるので、少し速く留出させてもかまわない。ジクロロメタンの沸点範囲を記録しておく。

(10) フラスコの中の液量が、底から10mm程度になったら、アルミボウル湯浴を取り去り、一旦、ガスバーナーの火を消して蒸留を止める。すぐに沸とうが治まるが、その後、前と同様に枝つき丸底フラスコを装置からはずし、残りのジクロロメタン溶液を注ぎ足して、新たに沸とう石2個を加え直して再び蒸留を開始する。この操作をくり返し、最終的に溶液が数mlになるまで濃縮する。枝つき丸底フラスコの壁に、カフェイン(I)粗結晶が一部析出する場合もある。留出したジクロロメタンは若干の水を含み、白く濁っているこ

とが多いが、このものは、蒸留を止めた時に、適宜、回収容器に入れる。

(11) 濃縮液を駒込ピペットで三角フラスコ（容量100 ml、留出ジクロロメタンの受器にしたものをそのまま使用）に移す。沸とう石は枝つき丸底フラスコの中に残す。枝つき丸底フラスコをジクロロメタン各3～4 mlで3回洗い、洗液も三角フラスコに加える。この時、濃縮液と洗液を図1のような綿栓ろ過（乾燥剤は不要）を行って、ごみや沸とう石を除いてもよい。

(12) 三角フラスコ（容量100 ml）の溶液をホットプレート上で振とうしながら緩やかに加熱する。図3に示したように、三角フラスコの口に吸引管（ガラス曲管）を差し込み、水流ポンプで吸引しながら、ジクロロメタンを完全に蒸発させて除く。吸引管はスタンド、ムッフ、クランプを用いて固定する。白から淡黄緑色のカフェイン（I）粗結晶が出てくるが、加熱が強すぎると、結晶がはねるので注意する。

(13) 粗結晶をリグロイン—トルエンから再結晶する。水を再結晶溶媒に用いた例<sup>1) 3) 4)</sup>が多いが、粗結晶の量が少ない場合は、うまくいかない。粗結晶のはいった三角フラスコ（容量100 ml）にリグロイン約10 mlを加え、ホットプレート上で振とうしながら加熱する。葉さじで断えずかくはんしても突沸を防ぐことができる。沸とうした状態で、粗結晶が完全に溶解するまでリグロインを加えていった後、放冷する。溶液の量が約40 mlを越えても粗結晶が完全に溶けきらぬ場合には、溶けるまでトルエンを少量ずつ加えていった後、放冷する。カフェイン（I）の針状晶が析出するが、室温まで冷却後、さらに氷冷して結晶の析出を促す。結晶をヒルシュロトを用いた吸引ろ過で集め、これにリグロイン約1 mlかけて洗う。ろ液は有機廃液の容器に入れる。

(14) 結晶を、空体を電子天秤で秤量したプラスチックカップに移し、風乾する。乾燥後、収量と融点を測定するが、融点測定は他の化合物とまとめて一度に行う。

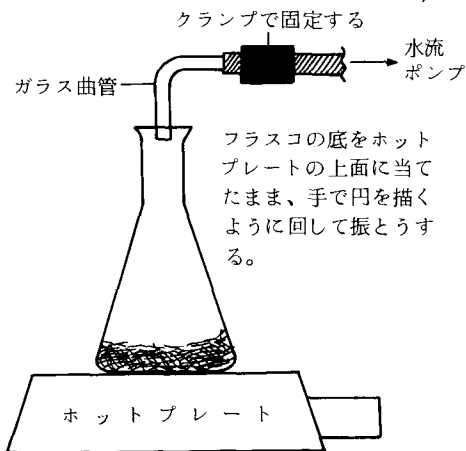


図3 蒸発乾固

### 3 結果と考察

今回開発したカフェイン（I）抽出実験法の第一の特長は、材料として通常のカフェイン抽出には、Durstら<sup>2)</sup>と同様に、紅茶ティーバッグを用いたことである。実際に茶葉を用いて実験を行い、茶葉のろ別を試みたが、吸引ろ過ではろ紙の目づまりを起こし、綿栓ろ過では非常に時間がかかった。ティーバッグの採用により、ろ別の手間を完全に省くことができたが、要点はティーバッグの袋を破らないようにすることである。

第二の特長は、濃縮中にニカワ状になるのを防ぐために、鉛塩を用いてタンニンを沈殿させるのではなく、三橋の方法<sup>1)</sup>に従い、硫酸を加えて加熱し、タンニンやタンパク質を糖、タンニン酸、アミノ酸等の水溶性化合物へ加水分解してしまう方法をとったことである。この方法では有害で後処理の厄介な鉛塩を用いずに済み、さらに、後のジクロロメタンによる抽出の際に、Durstらの炭酸ナトリウムを用いる方法<sup>2)</sup>のようなエマルジョンの形

成に苦しむことがない。但し、硫酸を用いると、多くの着色物質が生成し、活性炭を用いて脱色する必要があるが、この時の粉末状活性炭は、吸引ろ過助剤にもなり、一挙兩得であった。なお、活性炭は必ず粉末状のものをを用いなければならない。粒状のものをを用いたところ、ろ紙の目づまりを起こしてしまったが、粉末状のものを加えてやり直すと、速やかにろ過が進行した。

第三の特長として、ジクロロメタンを除くために蒸留操作を導入したことである。ジクロロメタンの簡単な除去法としては、図4に示したような、ナス型フラスコと、ゴム栓をつけた吸引管を用い、減圧して濃縮する方法がある。ナス型フラスコの中に少量ずつ溶液を入れて振とうし、湯で加熱しながら水流ポンプで吸引、減圧してジクロロメタンを除いていくのであるが、時間的には蒸留を行う場合の半分から3分の1程度(約30分)の時間で済む。しかし、この方法では、使用したジクロロメタンを全て、流しに捨てたことになり、環境汚染との関連からも道義的に許されるべきでなく、教育上も、学生に悪影響を与える。蒸留を行うことにより、有機実験の基本操作を学生に修得、再確認させることができ、かつ、使用したジクロロメタンの8~9割が回収され、抽出に再使用できる。さらに、公害防止に努力していることを学生に理解させることにもなり、極めて教育的な効果が大きいといえる。

以上のような特長を持つ本法は、詳細な予備実験による検討の後に完成したものである。実際に本学化学教室2年次の学生35名(男22名, 女13名)を対象に、この方法を用いた実習を行った結果を以下に述べる。

実験は2名1組(男11組, 女6組)で行い、女子学生1名のみ単独で行った。所要時間は、30分程度の説明を含め、約5時間、最も遅い組(男2名)でも6時間強であり、男女差はあまり感じられなかった。

実験は2名1組(男11組, 女6組)で行い、女子学生1名のみ単独で行った。所要時間は、30分程度の説明を含め、約5時間、最も遅い組(男2名)でも6時間強であり、男女差はあまり感じられなかった。

得られたカフェイン(I)の形状は、わずかに黄緑色を帯びた針状晶で、収量は0.03~0.20 gの間であった。紅茶に含まれるカフェイン(I)の含有量<sup>7)</sup>は2~4%付近の値が報告されており、従って回収率は10~30%程度である。融点(文献値<sup>2)</sup>233~235℃)は、温度計が未補正のこともあり、215~237℃の間に分布していたが、融点巾は、18例のうち15例までが1~3℃の間であった。

時間の都合上、学生実験としては行わなかったが、実験で得られたカフェイン(I)を試料として、シリカゲル薄層クロマトグラフィーで調べた結果を以下に示す。

標品として、カフェイン(I)の他、同様に茶に含まれている類似化合物のテオブロミン(II)およびテオフィリン(III)を用意した。Merck社製のArt. 5715シリカゲルプレート(15mm×66mm)に、試料および各標品のメタノール溶液をスポットし、乾燥後、2%(V/V)メタノール・ジクロロメタンで展開した。検出には紫外線ランプ(254 nm)を

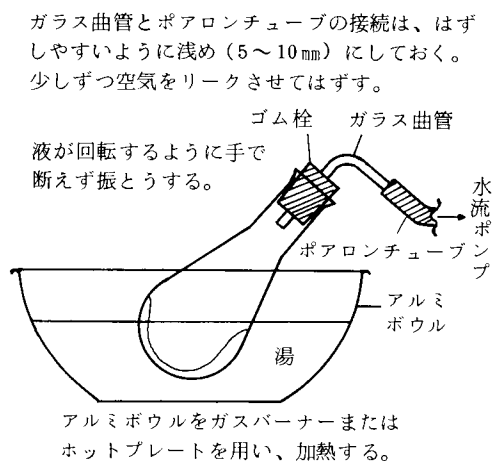
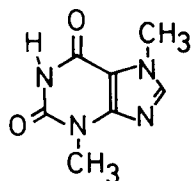
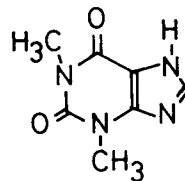


図4 簡易な減圧濃縮

用いた。試料はカフェイン（I）の標品とRf値（0.40）が一致したが、ごく微量のテオブロミン（II）とRf値（0.20）が一致する物質を含んでいることが判明した。テオフィリン（III）とRf値（0.19）が一致する物質は検出されなかったが、テオフィリン（III）とテオブロミン（II）のRf値は近く、多重展開することにより両者の判別が可能となった。得られたカフェイン（I）の純度の確認法として、融点測定以外に、この薄層クロマトグラフィーを学生実験に取り入れれば、一層充実したものとなり、教育効果も上がると考えている。



Theobromine (II)



Theophylline (III)

#### 4 おわりに

ここに示した実験は、周知のカフェイン（I）を、紅茶ティーバッグより実際に結晶として取り出して目の前に見るといふ、非常に身近な題材で、効果的な天然物有機実験である。従来の方法を改良し、簡便に行え、かつ教育的で、環境汚染にも充分配慮した有用な方法となっている。実習を受けた学生からは、出発物質が試薬でないところが珍しく、極めて印象的であったという感想を得た。この実験が、有機物がまさに天然に存在するという学生の認識を深め、有機化学に対する興味をそそることを期待している。

（昭和63年9月10日 受理）

#### 引用文献

- 1) 三橋達雄, “有機化学実験法”, 培風館 (1971), p. 114.
- 2) H.D. Durst and G.W. Gokel, “*Experimental Organic Chemistry*”, McGraw-Hill, Inc. (1980), p. 463.
- 3) W.M. Cumming, I.V. Hopper and T.S. Wheeler, “*Systematic Organic Chemistry*”, 4th Ed., Constable & Co., Ltd. (1950), p. 409.
- 4) 漆原義之編, “有機化学実験”, 東京大学出版会 (1961), p. 201.
- 5) 都築洋次郎, 薩摩林紘子, “有機化学実験集”, 裳華房 (1976), p. 91.
- 6) 石綿の発ガン性が近年問題となっている。詳しくは次の文献を参照されたい。石弘之, 現代化学, **194**, 25 (1987)。
- 7) 細貝祐太郎, 直井家壽太, 岡田太郎共編, “食品衛生 化学物質マニュアル”, 中央法規出版 (1983), p. 32.