

## 昇華による茶葉からカフェインの単離: 機器分析実験のための教材化

Isolation of Caffeine by Using Sublimation from Tea Leaves  
and the Utilization for Chemical Teaching Material of Instrumental Analytical Experiment

早 川 潤\*・鎌 田 正 喜\*

Jun HAYAKAWA\*・Masaki KAMATA\*

## 1. はじめに

これまで我々は、「発泡性入浴剤の簡便合成」<sup>1,2</sup>や、「アカジソを用いた酸塩基指示薬の作成」<sup>3</sup>,「アルコール飲料の蒸留」<sup>4</sup>,そして「光化学反応実験の教材化」<sup>5,6</sup>など,化学専攻学生のための実験教材の開発を行ってきた。今回,我々は身近な有機化合物の「単離」と「同定」,「定量」に焦点を当てて新しい教材開発に取り組もうと考えた。

大学の学部段階における有機化学実験においては,「合成」や「単離」,「精製」の方法だけでなく,その操作によって得られた生成物の「同定」や「定量」の方法を学ぶ必要があるが,多くの実験書においては,それぞれのテーマに対して,目的物の「合成」や「単離」,「精製」に主眼が置かれており,実験で得られた生成物の「同定」や「定量」の方法についてはあまり深く触れられないのが現状である。一方,機器分析に関しては,化学の進歩に大きく寄与した核磁気共鳴(NMR)や赤外吸収(IR),紫外可視吸収(UV)などのスペクトル分析について,講義や演習によってのみ学習するため,化学実験の一環として利用するものという実感が希薄である。これを改善するために,我々は,有機化学実験において「合成」や「単離」,「精製」と同時に生成物の「同定」や「定量」を包括した実験内容の教材開発に取り組んでいる。すでに我々は,学部3年次の化学実験教材として,*p*-置換ベンズアルデヒドと*p*-置換アセトフェノンを原料に用いたアルドール縮合によってカルコン誘導体を「合成」し,次にカルコン誘導体のエポキシ化反応を行ってカルコンエポキシド誘導体を「合成」というテーマを導入しているが,化合物の「合成」や「単離」,「精製」だけにとどまらず,NMRやIR,UVなどの機器分析実験も合わせて実施し,生成物の「同定」や「定量」も行っている。本研究においては,この種の機器分析実験を包含した実験教材の開発のために,身近な有機化合物の「単離」や「精製」に加えて,「同定」や「定量」にも焦点を当てることにした。

身近な有機化合物に関する実験教材を開発をする上で,我々が着目した化合物は天然物のカフェインである。カフェイン(1,3,7-trimethylxanthine)は,キサンチン類アルカロイドであり,緑茶や紅茶,コーヒー,チョコレートなど多種多様の食品に含まれているだけでなく,興奮剤や鎮痛剤,風邪薬といった医薬品にも添加されている。有機化学の実験書<sup>7,8</sup>では,すでに『茶からカフェインの抽出』に関する実験教材が掲載されているが,その手法は茶葉を湯で煎じてカフェインを水溶液として抽出した後,抽出液からジクロロメタンあるいはクロロホルムなどの有機溶媒でカフェインのみを抽出するというものである<sup>7,8</sup>。しかし,溶媒と乾燥剤(無水硫酸ナトリウム)が多量に使用されるため実験コスト面からの問題があり,さらにハロゲン系溶媒

2014.11.14. 受理

\*新潟大学教育学部化学教室

Department of Chemistry, Faculty of Education, Niigata University, 950-2181 Japan

の使用が環境保全や労働災害の観点から好ましくないとされるため<sup>9</sup>, ハロゲン系溶媒を全く使用しないか,あるいは使用を削減する実験方法の提案も必要である。

ある実験書においては, 茶葉から直接カフェインを昇華させる方法は不可能であるとされてきたが<sup>7</sup>, 広部らは, 茶葉を直接加熱することによりカフェインが昇華法によっても得られることを報告している<sup>10</sup>。彼らは, 既知の実験操作書<sup>11</sup>に記載されている昇華法を改良した方法で茶葉からカフェインの単離を行っているが, カフェインの収量や収率, 茶葉の加熱温度や加熱時間などに関しては全く言及していない<sup>10</sup>。

そこで本研究では, 昇華法により直接に茶葉からカフェインを「単離」し, 機器分析実験を実施することにより, カフェインのスペクトル的な「同定」や「定量」を行う化学専攻学生のための実験教材の開発に着手することにした。カフェインの「単離」方法に関しては, 煎茶, 烏龍茶, 紅茶などの茶葉の選定, 昇華温度や昇華時間の設定について詳細な検討を行うことにした。一方, カフェインの「同定」や「定量」に関しては, 機器分析実験の一環として<sup>1</sup>H NMRおよび<sup>13</sup>C NMRを測定し, そのスペクトル解析により検討することにした。

## 2. 実験方法

### 2.1. 本研究で使用した器具および試薬

表 1 に本研究で使用した器具や試薬の一覧を示した。カフェインの抽出原料として, 煎茶 (co-op: 静岡煎茶深むし緑茶 100g; 参考価格¥410) と烏龍茶 (国太楼: 贅沢な香り烏龍茶ティーバック 40袋入; 参考価格¥600), 紅茶 (日東紅茶: こく味のある紅茶 アッサムブレンド 150g; 参考価格¥450) を使用した。茶葉の粉碎には, 電動ミル (YAMAZEN: ミルミキサー MR-280 (W); 参考価格¥2,345) を使用した。茶葉を加熱する装置として, 蒸発皿 (磁製平皿タイプ: 外径105mm, 容量160mm; 参考価格¥930) とホットプレート (YAMAZEN: 電気ホットプレート KY-H1200[T]; 参考価格¥2,980) を利用し, 加熱によって昇華してくるカフェインを回収する器具として, 角度付き漏斗 (外径90mm, 足外径10mm, 足長90mm; 参考価格¥1,360) を使用した。昇華により得られたカフェインを漏斗から完全に回収する目的でアセトンを溶媒として使用した。アセトンの留去のためにエバポレーター (IWAKI: REN-1) と真空ポンプ (ULVAC: GVD-100) を使用した。NMR測定は, 重クロロホルムを溶媒としてVarian NMR System 700で行った。

### 2.2. 茶葉からのカフェインの直接昇華

本研究で茶葉からカフェインを単離した方法を図1に示した。茶葉30gを1分間ミルミキサーにかけて粉碎し (図1-①), 粉碎した茶葉を5.00gずつ蒸発皿に取り分けて, 足先に綿栓を詰めた漏斗を逆さまにかぶせた (図1-②)。この装置を5セット用意した。保温のための円筒状の保温壁 (厚紙を使って自作) をホットプレートに設置し, 温度を一定にするためホットプレートを10分間予熱した。カフェインの融点が238℃であることを考慮して, ホットプレートの温度設定は, 160℃, 180℃, 200℃の3条件とした。先に準備した「昇華装置」(綿栓を詰めた漏斗を逆さまにかぶせた蒸発皿: 図1-②) 5セットをホットプレート上に設置し, 加熱を行った。加熱時間は1時間, 2時間, 3時間, 4時間, 5時間の5条件とした (図1-③)。加熱した直後に茶葉から水が生じるが, 20分以内にその水すべてが蒸気となり綿栓から抜けていくので, 脱水作業の必要はない。加熱後, 昇華装置をホットプレート上から取り除き, 漏斗が手でさわられる程度まで冷却したことを確認した後, 漏斗の内壁に付着した昇華生成物 (カフェイン) を歯ブラシで擦りながらアセトンで溶かし, 50mlナスフラスコに集めた。アセトンをエバポレーターで減圧留去し, 得られた粗結晶を真空ポンプにより乾燥させた。

### 2.3. カフェイン粗生成物の再結晶による精製

2.2で得られたカフェイン粗生成物の再結晶は, アセトンを溶媒に用いて行った。粗生成物と再結晶後のカフェインの融点は, それぞれ183~185℃と237~238℃であった。なお市販品の融点は237~238℃であった。再結晶後にカフェインの純度が市販品程度まで高くなっていることがわかる。

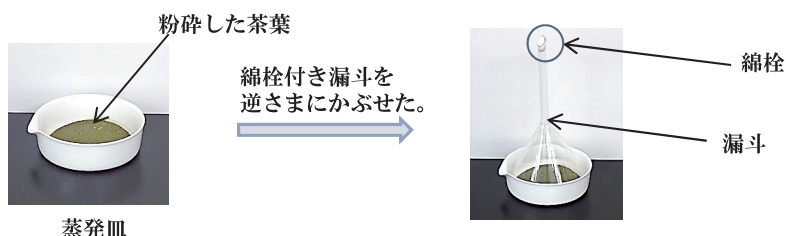
表1 本研究で使用した器具および試薬一覧

		実際に使用した商品名とその型番
カフェインを抽出 するための茶葉	煎茶	co-op 「静岡煎茶 深むし茶緑」 100 g 参考価格¥410
	ウーロン茶	国太楼 「贅沢な香り」 ウーロン茶ティーバック 40 袋入 参考価格¥600
	紅茶	日東紅茶 「こく味のある紅茶」 アッサムブレンド 150 g 参考価格¥450
茶葉の粉碎に使用	電動ミル	YAMAZEN ミルミキサー MR-280(W) 参考価格¥2,345
昇華に使用	漏斗	角度付き漏斗 研究用総合機器カタログ 2013 アズワン, 商品 No. 5-1017-04 (外径: 90 mm; 足外径: 10 mm; 足長: 90 mm) 参考価格¥1,360
	蒸発皿	磁製平皿 研究用総合機器カタログ 2013 アズワン, 商品 No. 6- 563-04 (外径: 105 mm; 容量: 160 mm) 参考価格¥930
	ホットプレート	YAMAZEN 電気ホットプレート KY-H1200[T] 参考価格¥2,980
溶媒	アセトン	純正化学 1 級
昇華したカフェイ ンの回収に使用	50 ml ナスフラスコ	IWAKI
	エバポレーター	IWAKI REN-1
	真空ポンプ	ULVAC GVD-100
NMR 測定装置		Varian NMR System 700
NMR で使用した重 溶媒	重クロロホルム (CDCl <sub>3</sub> )	和光純薬工業 KK
NMR で使用した内 部標準物質	トリフェニルメタン (Ph <sub>3</sub> CH)	東京化成工業 KK
カフェインの標品	カフェイン	東京化成工業 KK

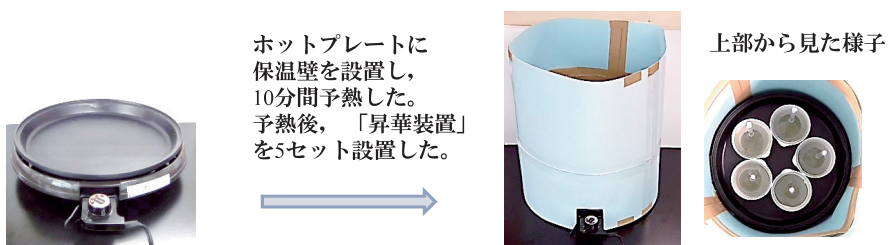
- 1 茶葉30 gを1分間ミキサーにかけて粉碎した。



- 2 粉碎した茶葉を5.00 gずつ蒸発皿に取り分け、綿栓を詰めた漏斗を蒸発皿に逆さまにかぶせた（以後、これを「昇華装置」と呼ぶ）。



- 3 ホットプレートの保温のため、円筒状の保温壁を設置した。次に、ホットプレートの温度を一定にするため、10分間予熱を行った。温度設定を160℃、180℃、200℃の3条件とした。②で準備した「昇華装置」5セットをホットプレートに設置し、加熱を行った。加熱時間は、それぞれ1時間、2時間、3時間、4時間、5時間とした。



- 4 加熱終了後、漏斗に付着した昇華生成物（カフェイン）を歯ブラシで擦りながらアセトン(50ml)で溶解し、ナスフラスコに集めた。エバポレーターでアセトンを留去し、真空ポンプにより昇華生成物を乾燥させた。



図1 実験方法：茶葉の直接加熱によるカフェインの昇華

## 2.4. NMRスペクトルの測定

2.2で得られたカフェイン粗生成物の $^1\text{H}$  NMRスペクトルと $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルの測定を行った。また、2.3の再結晶法で精製したカフェインおよび市販品（東京化成工業KK）のカフェインの $^1\text{H}$  NMRスペクトルと $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルの測定も行い、カフェイン粗生成物のスペクトルとの比較検討を行った。

## 2.5. NMRスペクトルの測定によるカフェインの定量

昇華で得られたカフェイン粗生成物に、トリフェニルメタン（ $\text{Ph}_3\text{CH}$ ）の一定量を内部標準物質として添加して、 $^1\text{H}$  NMRの測定を行った。定量は、トリフェニルメタンの5.54ppm（s, 1H）の吸収ピークの積分値と芳香族領域に出現するカフェインの7.51ppm（s, 1H）の吸収ピークの積分値との比較によって行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 茶葉から得られたカフェインの粗収量、収量および純度

煎茶由来のカフェインの各条件下における粗収量（不純物を含む）を表2.1と図2.1（横軸：時間；縦軸：粗収量）に示し、定量法によって算出した純粋なカフェインの収量を表2.2と図2.2（横軸：時間；縦軸：収量）に示した。その純度は表2.3と図2.3（横軸：時間；縦軸：純度）に示した。また、烏龍茶由来のカフェインの各条件下における粗収量（不純物を含む）を表3.1と図3.1（横軸：時間；縦軸：粗収量）に示し、定量法によって算出した純粋なカフェインの収量を表3.2と図3.2（横軸：時間；縦軸：収量）に示した。その純度は表3.3と図3.3（横軸：時間；縦軸：純度）に示した。さらに、紅茶由来のカフェインの各条件下における粗収量（不純物を含む）を表4.1と図4.1（横軸：時間；縦軸：粗収量）に示し、定量法によって算出した純粋なカフェインの収量を表4.2と図4.2（横軸：時間；縦軸：収量）に示した。また、その純度は表4.3と図4.3（横軸：時間；縦軸：純度）に示した。本研究では、各条件下で同じ実験を5回繰り返し、5点の有効な結果を得た。各表には、その平均と標準偏差を示した。各図には、各条件ごとに5点プロットを示した。

表2.1 煎茶由来のカフェインの粗収量（不純物を含む；加熱温度は、160℃、180℃、200℃）

加熱時間 [hr]	160℃		180℃		200℃	
	粗収量 [mg]	標準偏差 [mg]	粗収量 [mg]	標準偏差 [mg]	粗収量 [mg]	標準偏差 [mg]
1	17.6	1.5	37.3	2.2	90.6	5.6
2	32.5	2.3	62.8	3.2	116.9	6.8
3	45.8	3.2	83.2	5.4	135.4	6.0
4	53.4	5.5	91.8	4.5	137.9	2.2
5	55.3	4.7	91.2	2.1	146.8	2.8

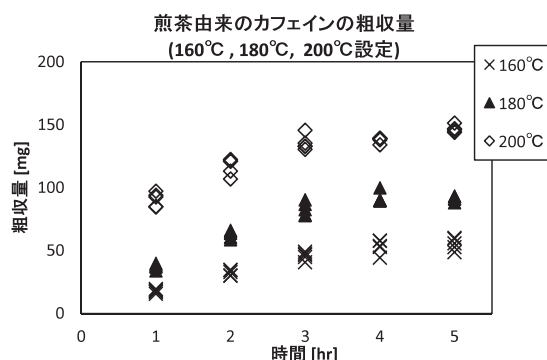


図2.1 煎茶由来のカフェインの粗収量（不純物を含む；加熱温度は、160℃、180℃、200℃）

表2.2 煎茶由来のカフェインの収量（内部標準を用いた定量; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

加熱時間 [hr]	160℃		180℃		200℃	
	収量 [m mol]	標準偏差 [m mol]	収量 [m mol]	標準偏差 [m mol]	収量 [m mol]	標準偏差 [m mol]
1	0.068	0.009	0.120	0.008	0.214	0.010
2	0.107	0.009	0.186	0.008	0.262	0.014
3	0.145	0.011	0.228	0.014	0.280	0.007
4	0.174	0.014	0.234	0.009	0.294	0.011
5	0.159	0.009	0.246	0.007	0.290	0.010

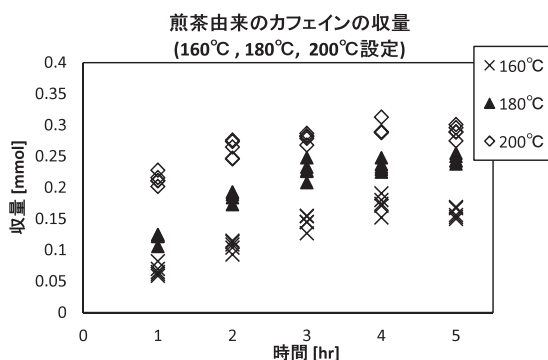


図2.2 煎茶由来のカフェインの収量（内部標準を用いた定量; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

表2.3 煎茶由来の粗生成物中のカフェインの純度（表2.1と表2.2から算出; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

加熱時間 [hr]	160℃		180℃		200℃	
	純度 [%]	標準偏差 [%]	純度 [%]	標準偏差 [%]	純度 [%]	標準偏差 [%]
1	81.1	6.5	68.0	1.8	50.0	2.4
2	69.7	2.7	62.9	2.4	47.5	1.1
3	67.2	1.3	58.3	2.5	43.9	2.8
4	69.1	2.4	54.2	1.3	45.1	1.6
5	61.4	7.1	57.1	1.6	41.9	1.7

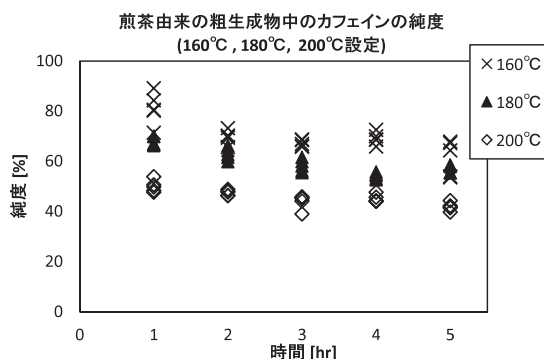


図2.3 煎茶由来の粗生成物中のカフェインの純度（表2.1と表2.2から算出; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

表3.1 烏龍茶由来のカフェインの粗収量（不純物を含む; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

加熱時間 [hr]	160℃		180℃		200℃	
	粗収量 [mg]	標準偏差 [mg]	粗収量 [mg]	標準偏差 [mg]	粗収量 [mg]	標準偏差 [mg]
1	8.4	0.7	23.8	1.6	52.6	2.0
2	15.7	1.0	37.8	1.5	78.0	2.5
3	21.4	1.9	43.2	2.2	90.1	5.1
4	24.0	3.4	47.9	3.7	91.7	4.2
5	24.7	3.1	49.4	1.7	90.9	2.8

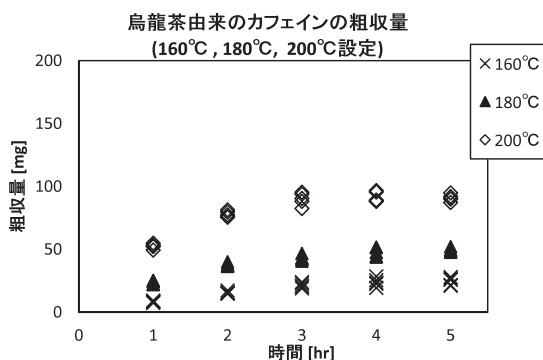


図3.1 烏龍茶由来のカフェインの粗収量（不純物を含む; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

表3.2 烏龍茶由来のカフェインの収量（内部標準を用いた定量; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

加熱時間 [hr]	160℃		180℃		200℃	
	収量 [m mol]	標準偏差 [m mol]	収量 [m mol]	標準偏差 [m mol]	収量 [m mol]	標準偏差 [m mol]
1	0.023	0.003	0.057	0.003	0.121	0.007
2	0.039	0.005	0.057	0.003	0.154	0.004
3	0.051	0.008	0.088	0.006	0.179	0.007
4	0.060	0.009	0.102	0.003	0.177	0.006
5	0.061	0.008	0.108	0.007	0.180	0.007

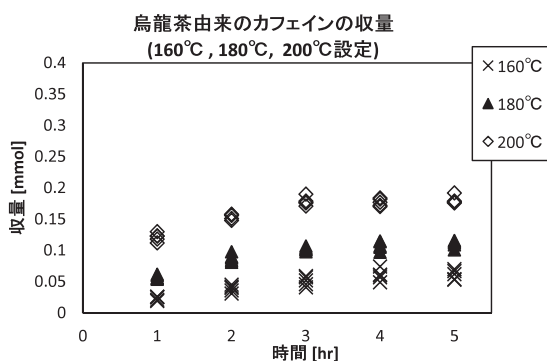


図3.2 烏龍茶由来のカフェインの収量（内部標準を用いた定量; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）



表3.3 烏龍茶由来の粗生成物中のカフェインの純度 (表3.1と表3.2から算出; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃)

加熱時間 [hr]	160℃		180℃		200℃	
	純度	標準偏差	純度	標準偏差	純度	標準偏差
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	58.3	3.7	51.2	3.5	50.0	2.4
2	52.4	5.8	49.4	2.1	47.5	1.1
3	50.4	4.8	50.4	2.4	43.9	2.8
4	53.2	2.9	47.7	1.8	45.1	1.6
5	52.5	0.9	47.4	1.7	41.9	1.7

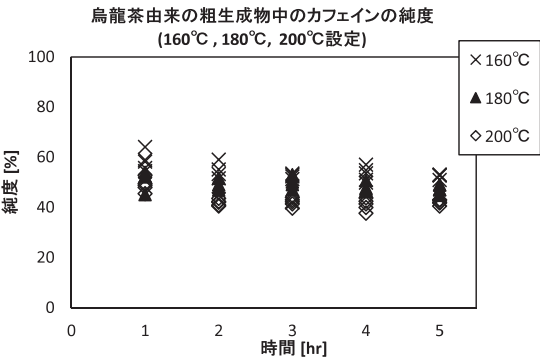


図3.3 烏龍茶由来の粗生成物中のカフェインの純度 (表3.1と表3.2から算出; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃)

表4.1 紅茶由来のカフェインの粗収量 (不純物を含む; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃)

加熱時間 [hr]	160℃		180℃		200℃	
	粗収量	標準偏差	粗収量	標準偏差	粗収量	標準偏差
	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]	[mg]
1	10.8	1.2	31.2	1.9	51.4	2.1
2	17.7	1.0	38.7	1.6	59.6	3.2
3	23.0	1.2	44.9	3.3	64.3	2.4
4	26.0	1.5	49.0	2.6	65.6	1.8
5	25.2	1.8	49.0	1.3	70.9	2.6

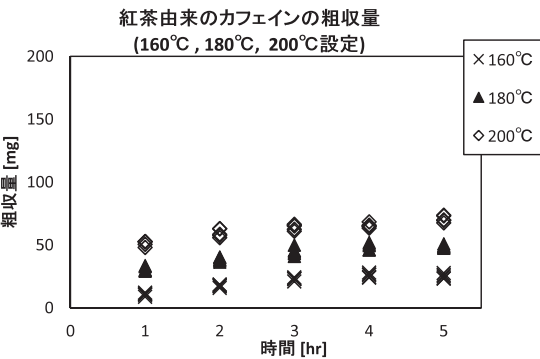


図4.1 紅茶由来のカフェインの粗収量 (不純物を含む; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃)



表4.2 紅茶由来のカフェインの収量（内部標準を用いた定量;加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

加熱時間 [hr]	160℃		180℃		200℃	
	収量 [m mol]	標準偏差 [m mol]	収量 [m mol]	標準偏差 [m mol]	収量 [m mol]	標準偏差 [m mol]
1	0.036	0.004	0.095	0.007	0.125	0.009
2	0.052	0.003	0.113	0.008	0.131	0.015
3	0.068	0.004	0.122	0.004	0.152	0.012
4	0.073	0.005	0.134	0.004	0.171	0.009
5	0.072	0.004	0.131	0.006	0.170	0.007

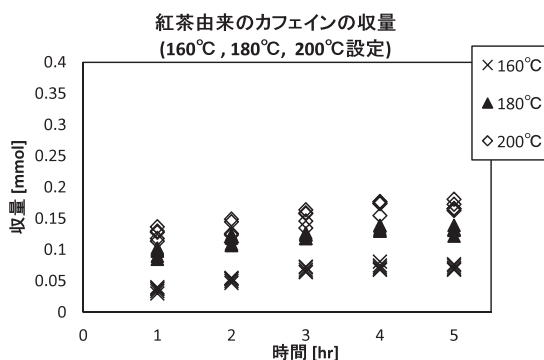


図4.2 紅茶由来のカフェインの収量（内部標準を用いた定量; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

表4.3 紅茶由来の粗生成物中のカフェインの純度（表4.1と表4.2から算出; 加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

加熱時間 [hr]	160℃		180℃		200℃	
	純度 [%]	標準偏差 [%]	純度 [%]	標準偏差 [%]	純度 [%]	標準偏差 [%]
1	70.6	3.3	64.6	2.8	51.7	2.2
2	62.1	1.8	62.0	2.2	46.5	3.0
3	63.0	3.0	57.9	3.5	50.4	5.1
4	59.5	3.1	58.0	1.6	55.4	3.1
5	60.6	1.1	56.9	1.8	50.8	3.6

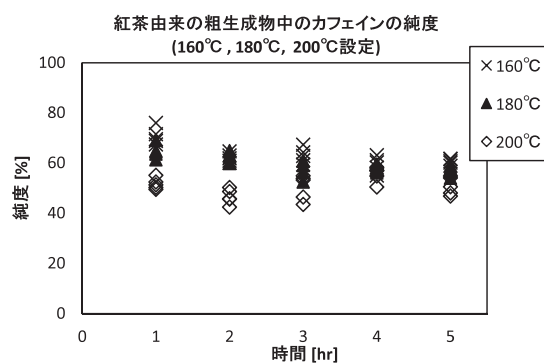


図4.3 紅茶由来の粗生成物中のカフェインの純度（表4.1と表4.2から算出;加熱温度は, 160℃, 180℃, 200℃）

それぞれの茶葉について、各温度条件下において 3 時間までは粗収量と収量がともに増加していたが、3 時間以降はほぼ一定で横ばいとなった。それに対して、3 種類の茶葉の純度は時間とともに減少することが判明した。これらの結果から、各茶葉ともに、加熱は 3 時間が最適な条件であることがわかった。また、各茶葉に関して、160℃、180℃、200℃の加熱条件においては、温度設定が高いほど粗収量と収量は高い値となるが、純度が低下することがわかった。3 時間加熱した段階では、180℃のものは純度が 50% を割らなかったのに対して、200℃のものは煎茶と烏龍茶で純度が 50% を下回り、紅茶も 50% であった。純度の観点から本研究では 180℃での加熱を最適条件とした。

加熱温度 180℃、加熱時間 3 時間という最適条件下の実験で、昇華によって得られたカフェインの純粋量は、煎茶で 0.228 mmol、烏龍茶で 0.088 mmol、紅茶で 0.122 mmol であった。カフェインの収量（純粋量）や純度を考慮すると、茶葉の中では煎茶が最適なものと言えるが、収量が最少の烏龍茶でさえも NMR を用いた機器分析に必要な量をはるかに超えているので、いずれの茶葉を使用しても学生実験の遂行には支障がないと考えられる。

### 3.2. カフェインの NMR スペクトル：粗生成物、精製物および市販品の比較

2.2 で煎茶から得られたカフェイン粗生成物（加熱温度 180℃、加熱時間 3 時間の条件）の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよび、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルをそれぞれ図 5-1、図 5-2 に示した。また、2.3 の再結晶で得られたカフェインの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよび  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルをそれぞれ図 6-1、図 6-2 に示した。さらに、市販品のカフェインの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよび  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを図 7-1、図 7-2 に示した。各スペクトルにおいて、3.42 ppm (s, 3H) の吸収ピークは  $\text{H}_a$  (図 5-1 参照)、3.60 ppm (s, 3H) は  $\text{H}_b$  (図 5-1 参照)、4.00 ppm (s, 3H) は  $\text{H}_c$  (図 5-1 参照)、7.51 ppm (s, 1H) の吸収ピークは  $\text{H}_d$  (図 5-1 参照) の吸収ピークを示している。

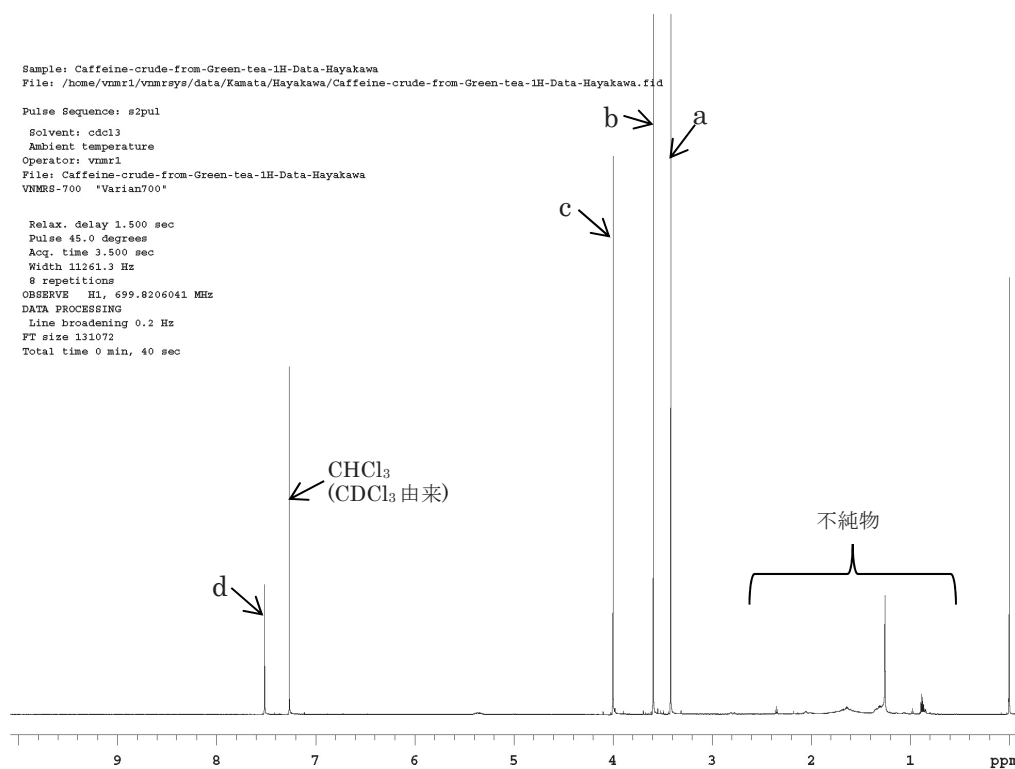
カフェイン粗生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは、標品のスペクトルと比較すると、0.80～2.40 ppm の領域に不純物の吸収ピークが存在するのに対して、再結晶したカフェインの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルは、不純物の吸収ピークが消えている。カフェイン粗生成物中には、0.80～2.40 ppm の領域に吸収ピークを示す不純物が 50% 程度含まれていることがわかる。

一方、カフェイン粗生成物の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルにおいても、標品のスペクトルと比較すると、15～30 ppm の領域に不純物の吸収ピークが存在するのに対して、再結晶したカフェインでは、その領域に吸収ピークが見られない。カフェイン粗生成物中には、15～30 ppm に吸収ピークを示す不純物（ $^1\text{H}$  NMR では 0.80～2.40 ppm に対応）が含まれていることがわかる。

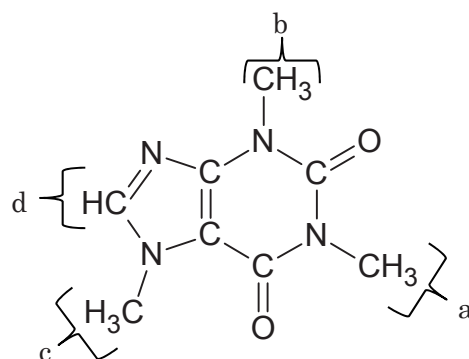
しかし、カフェインの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて、2.40 ppm よりも低磁場、すなわち 3.42, 3.60, 4.00, 7.51 ppm のシャープな吸収ピークの周辺には不純物の吸収ピークが見られない。不純物の吸収ピークに明瞭でシャープな吸収ピークがないことから、カフェイン粗生成物に含まれる不純物は、分子量の比較的大きな炭化水素系の化合物と考えられる。したがって、カフェインの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルに現れる吸収は、いずれの吸収ピークを用いても  $^1\text{H}$  NMR で定量するには支障がないことがわかる。

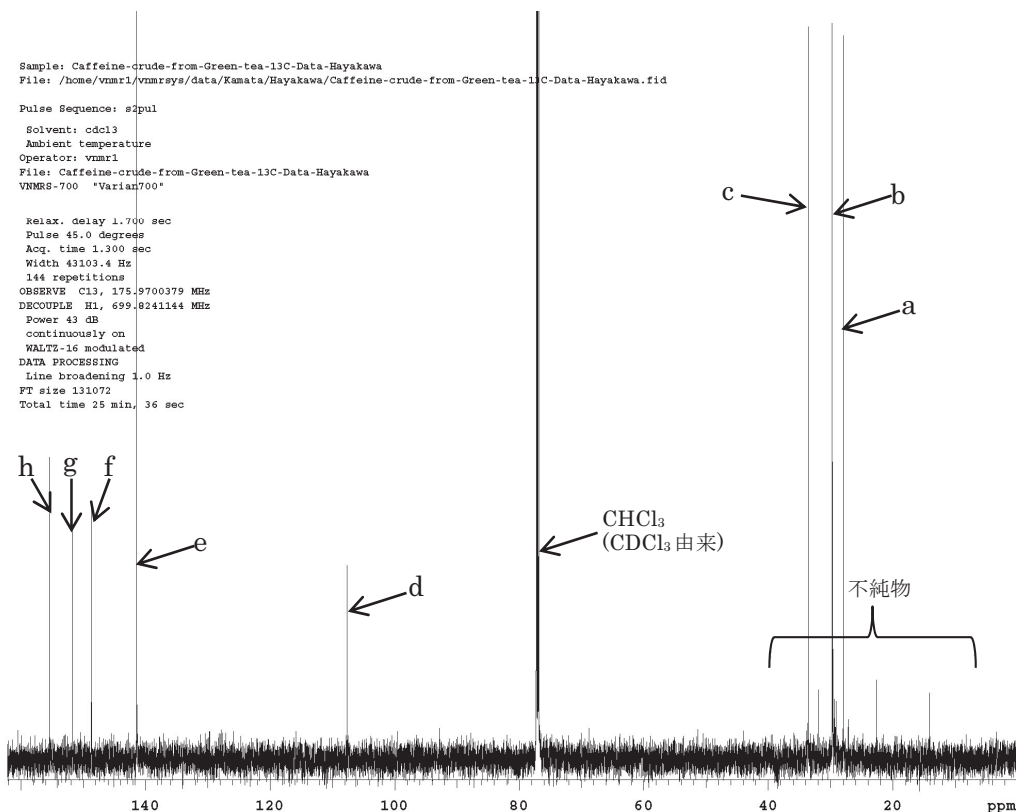
### 3.3. 学生実験への導入

学部段階の化学実験授業において、茶葉は煎茶、烏龍茶、紅茶の 3 種類、加熱温度は 180℃、加熱時間は 3 時間をカフェインの昇華の条件として教材を作成することができた。来年度以降、3 年次の化学実験に導入を計画して行きたいと考えている。



水素原子	ppm( $\sigma$ )	カップリング
H <sub>a</sub>	3.42	s
H <sub>b</sub>	3.60	s
H <sub>c</sub>	4.00	s
H <sub>d</sub>	7.51	s

図5-1 煎茶の180℃, 3時間加熱による昇華で生成したカフェイン粗生成物の<sup>1</sup>H NMRスペクトル



炭素原子	ppm
C <sub>a</sub>	27.90
C <sub>b</sub>	29.73
C <sub>c</sub>	33.58
C <sub>d</sub>	107.56
C <sub>e</sub>	141.38
C <sub>f</sub>	148.62
C <sub>g</sub>	151.68
C <sub>h</sub>	155.39

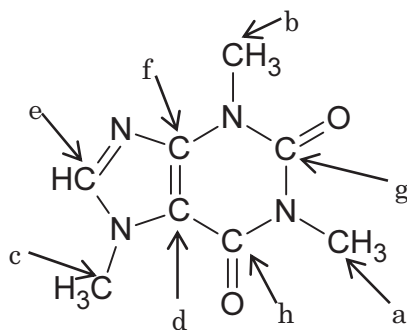
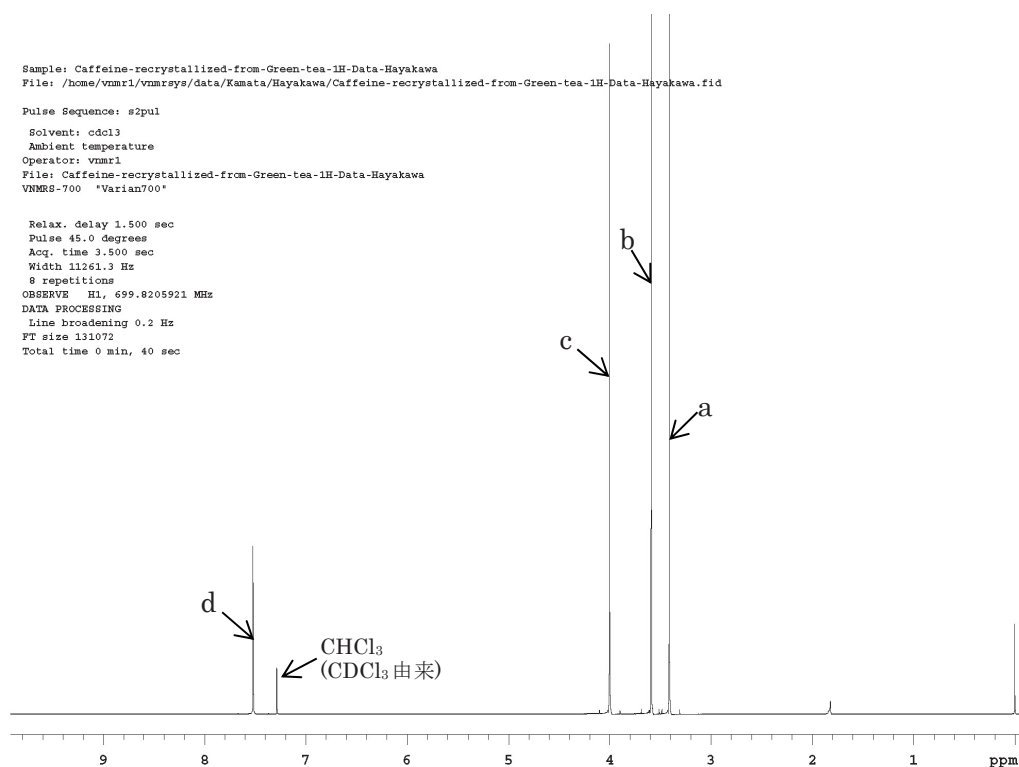
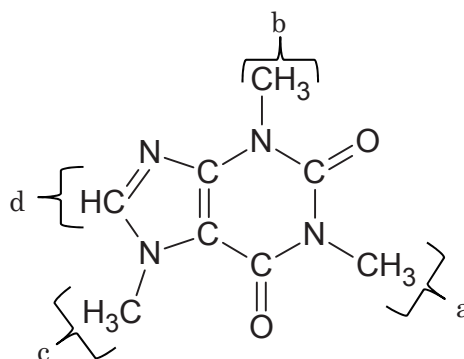
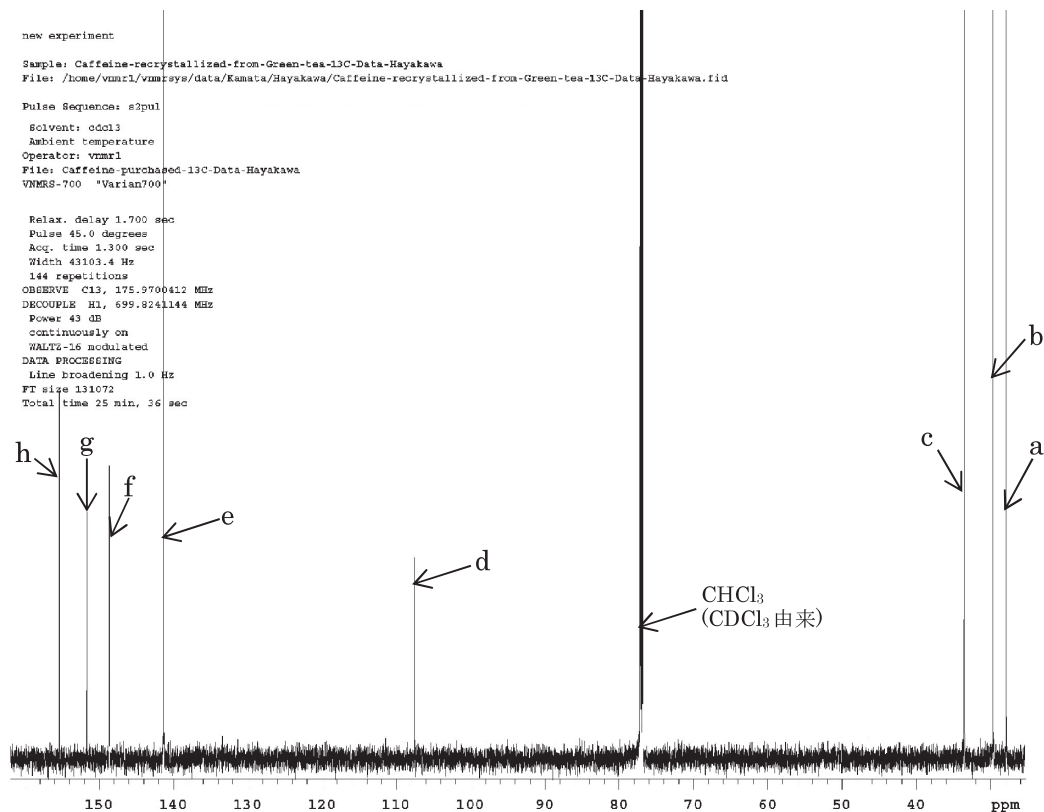


図5-2 煎茶の180℃, 3時間加熱による昇華で生成したカフェイン粗生成物の<sup>13</sup>C NMRスペクトル



水素原子	ppm( $\sigma$ )	カップリング
H <sub>a</sub>	3.42	s
H <sub>b</sub>	3.60	s
H <sub>c</sub>	4.00	s
H <sub>d</sub>	7.51	s

図6-1 再結晶により精製したカフェインの<sup>1</sup>H NMRスペクトル



炭素原子	ppm
C <sub>a</sub>	27.90
C <sub>b</sub>	29.73
C <sub>c</sub>	33.58
C <sub>d</sub>	107.56
C <sub>e</sub>	141.38
C <sub>f</sub>	148.62
C <sub>g</sub>	151.68
C <sub>h</sub>	155.39

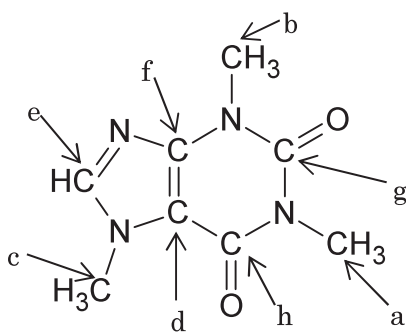
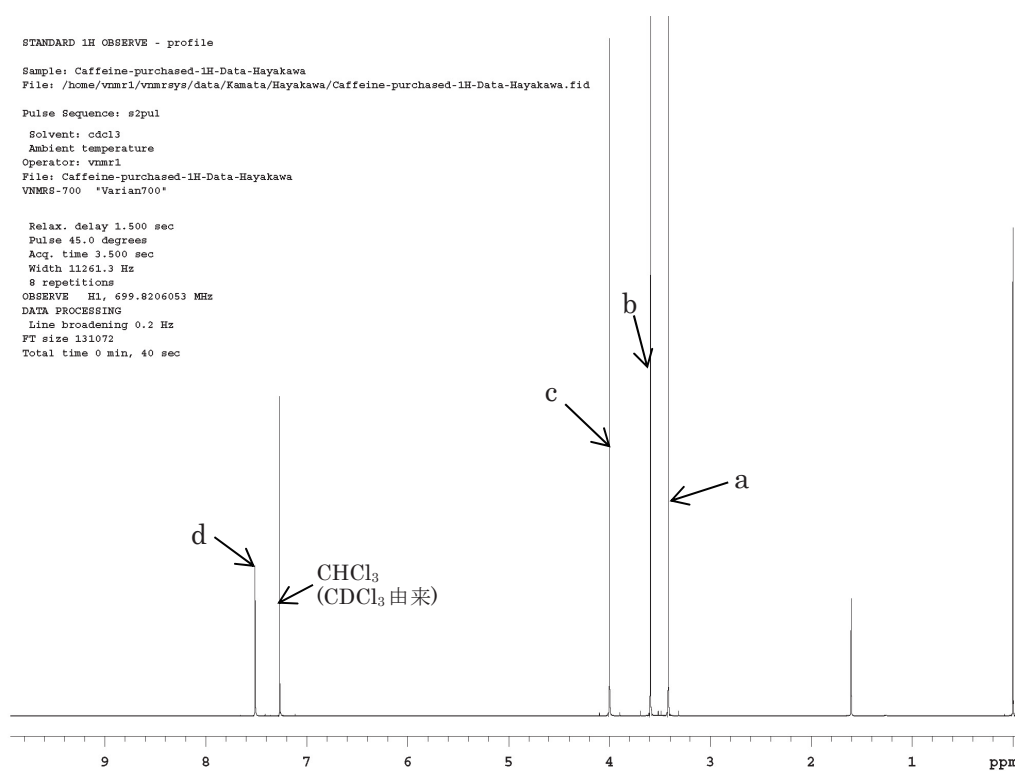
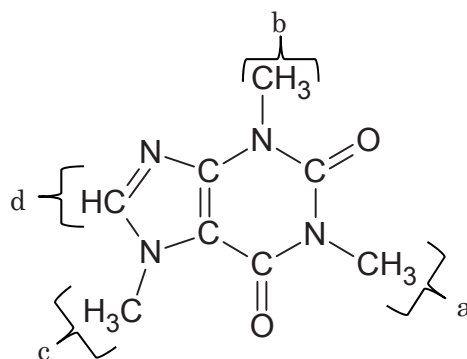


図6-2 再結晶により精製したカフェインの<sup>13</sup>C NMRスペクトル



水素原子	ppm( $\sigma$ )	カップリング
H <sub>a</sub>	3.42	s
H <sub>b</sub>	3.60	s
H <sub>c</sub>	4.00	s
H <sub>d</sub>	7.51	s

図7-1 カフェイン標品の<sup>1</sup>H NMRスペクトル



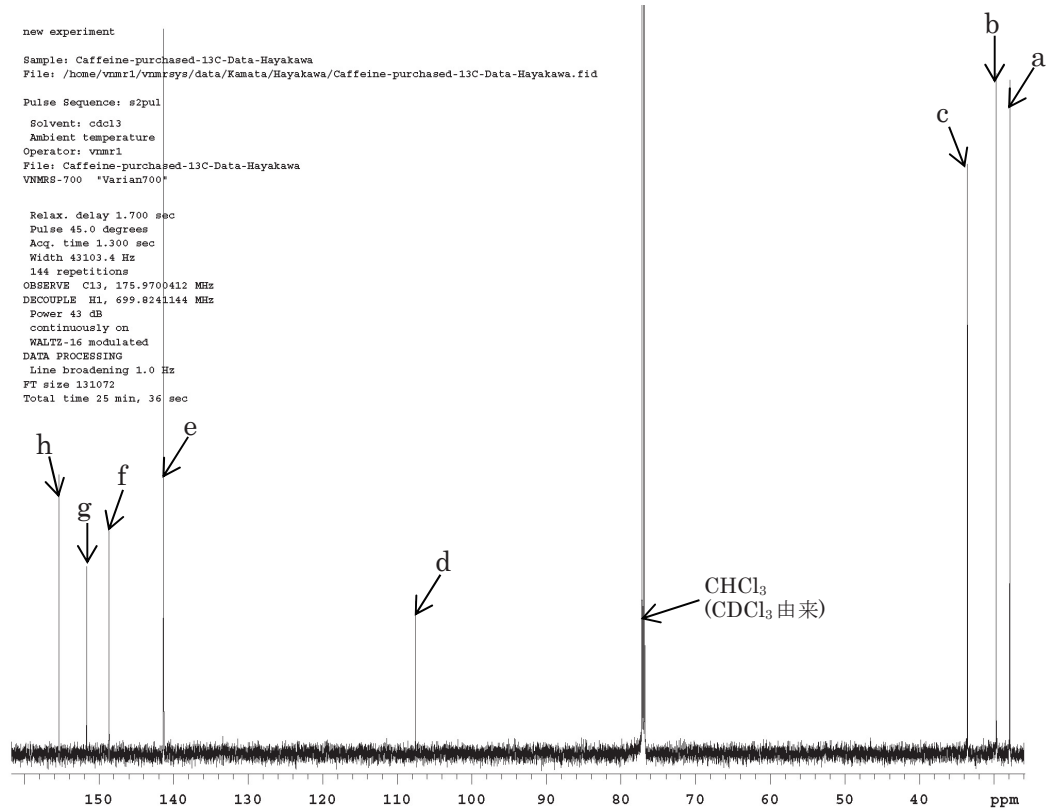


図7-2 カフェイン標品の<sup>13</sup>C NMRスペクトル

#### 4. まとめ

本研究において、茶葉から直接昇華によってカフェインを単離する条件や方法を検討し、その教材化を可能にした。煎茶を用いて、加熱温度は180℃、加熱時間は3時間で昇華する条件が最も収量と純度が良いことがわかった。また、烏龍茶、紅茶においても、加熱温度180℃、加熱時間3時間で昇華する条件が、最も収量と純度が良いことがわかった。本手法によって得られたカフェインの<sup>1</sup>H NMRによる同定および定量法を確立するとともに、市販のカフェインのNMRスペクトルとの比較検討も行った。本手法によって得られたカフェインの<sup>1</sup>H NMRスペクトルは、低磁場側に不純物由来の吸収ピークが確認できるが、比較的きれいなスペクトルを与えることがわかった。本手法で単離したカフェインは、再結晶などの精製を行わずとも、NMRスペクトル測定に供するサンプルとしては十分な純度を持っており、内部標準を添加して<sup>1</sup>H NMR測定を行えば、粗生成物のカフェインの純度も決定できることがわかった。また、再結晶による精製法やIRスペクトル測定を実験教材に加えることで、実験技術のさらなる習得が可能である。

本研究では、有機化学実験の「単離」や「精製」に加えて、生成物の「同定」や「定量」が一連の実験（学習）となるよう新たな教材の開発と提案を行うことができた。有機化学実験に不慣れな学生にとって、比較的簡便なこの実験を通して、化学実験とはどのようなものであるのか学ぶ良いきっかけとなれば幸いである。

#### 5. 文献

- [1] “発泡性入浴剤の簡便合成法の開発と化学実験教材としての活用”，鎌田正喜，新潟大学教育人間科学部教育実践総合センター研究紀要，**2008**, 7, pp.57-68.
- [2] “発泡性入浴剤の簡便合成法の開発と化学実験教材としての活用（2）：簡易錠剤成型器の制作とそれを用いた発泡性入浴剤の合成”，早川 潤，鎌田正喜，新潟大学教育学部紀要，自然科学編，**2013**, 6（1），pp.37-48.
- [3] “アカジソ由来の酸塩基指示薬の作成と小中学校理科教材への応用”，早川 潤，鎌田正喜，新潟大学教育学部研究紀要，自然科学編，**2012**, 4（2），pp.59-66.
- [4] “アルコール飲料の蒸留：密度を利用するエタノールの濃度決定と化学実験教材としての活用”，鎌田正喜，早川 潤，新潟大学教育学部教育実践総合センター研究紀要，**2009**, 8, pp.61-79.
- [5] “光化学反応実験の教材化：環状チオアセタールの光脱保護反応”，鎌田正喜，加藤光昭，永井哲，長谷川英悦，新潟大学教育学部研究紀要，自然科学編，**1996**, 38（1），pp.7-12.
- [6] “光化学反応実験の教材化（2）：スチルベン類の光異性化反応”，鎌田正喜，加藤光昭，早川 潤，新潟大学教育学部研究紀要，自然科学編，**2010**, 3（1），pp.17-29.
- [7] 「フィーザー／ウィリアムソン有機化学実験 原書8版」，丸善，**2000**, pp.101-118.
- [8] 「ウィリアムソンマイクロスケール有機化学実験」，丸善，**1990**, pp.81-95.
- [9] 「産業保健21：産業医・産業看護職・衛生管理者の情報ニーズに応える」，2012年10月，18（2），pp 1-4.
- [10] 広部千恵子，功刀彰，田部井克己，化学と教育，**1993**, 41, pp.470-473.
- [11] 化学研究会編，「化学実験操作書 修正版」，広川書店，**1990**, pp.101-103.