

# カフェイン・茶カテキン類錯体の化学的性質の基づいた クリーミングダウンのメカニズム

石津 隆、堤 広之、佐藤 隆

*Chem. Pharm. Bull.*, **64**(7), 676-686 (2016)

## Mechanism of Creaming Down Based on Chemical Characterization of a Complex of Caffeine and Tea Catechins

Takashi Ishizu, Hiroyuki Tsutsumi, and Takashi Sato

**ABSTRACT:** The component of a precipitate resulted by creaming down, which was made from caffeine and a catechin mixture, was determined by an integrated value of H<sub>2</sub> proton signals of tea catechins in the quantitative <sup>1</sup>H NMR spectrum. The results showed that gallate-type catechins formed a precipitate by creaming down more predominantly than non-gallate-type catechins. X-ray crystallographic analysis showed that the gallate-type catechin (-)-epigallocatechin-3-*O*-gallate (EGCg), (-)-epicatechin-3-*O*-gallate (ECg) formed 2:2 and 2:4 complexes with caffeine, respectively, and the non-gallate-type catechin (-)-epicatechin (EC) and caffeine formed a 1:1 complex. The 2:2, 2:4 complexes of caffeine and EGCg, ECg formed a hydrophobic space by three aromatic A, B, and B' rings of two EGCg, ECg molecules, and one caffeine molecule was captured in the hydrophobic space. However, such a hydrophobic space in the 1:1 complex of caffeine and EC did not form. It was thought that the hydrophobicity of the 2:2, 2:4 complexes of caffeine and EGCg, ECg was stronger than that of the 1:1 complex of caffeine and EC, with the result that the 2:2, 2:4 complexes of caffeine and EGCg, ECg precipitated by creaming down more predominantly than the 1:1 complex of caffeine and EC in an aqueous solution. Furthermore, the molecular capture of various heterocyclic compounds by a formation of the 2:2 complex of EGCg from the aqueous solution was investigated by the quantitative <sup>1</sup>H NMR spectrum.

**抄録** カフェインとカテキン Mixture から生じるクリーミングダウンの沈殿の成分は、定量 <sup>1</sup>H NMR においてカテキン類の H<sub>2</sub> プロトンの積分値によって決定された。その沈殿は非ガレート型カテキン類よりもガレート型カテキン類によって形成されていた。X線結晶構造解析により、ガレート型カテキン類である (-)-エピガロカテキン-3-*O*-ガレート (EGCg) と (-)-エピカテキン-3-*O*-ガレート (ECg) はカフェインと 2:2 と 2:4 の錯体を形成し、また非ガレート型カテキン類である (-)-エピカテキン (EC) はカフェインと 1:1 の錯体を形成していることが分かった。2:2EGCg・カフェイン錯体と 2:4ECg・カフェイン錯体はそれぞれの A、B、B' 環によって疎水性空間を形成し、その空間にカフェイン 1 分子を取り込んでいた。しかし、1:1EC・カフェイン錯体においてそのような疎水性空間は形成されていなかった。2:2EGCg・カフェイン錯体と 2:

4ECg・カフェイン錯体の疎水性は、1：1EC・カフェイン錯体よりの強いため、水溶液中において2：2EGCg・カフェイン錯体と2：4ECg・カフェイン錯体は1：1EC・カフェイン錯体よりも多くクリーミングダウンによる沈殿を生じた。さらに、水溶液中において2：2EGCg錯体の形成による様々なヘテロ環化合物の分子捕捉が定量 $^1\text{H}$  NMRによって調べられた。