

3 「アゾ色素の臭素化と色の変化について」

1. 研究の動機と目標

トマトに含まれるリコペン（またはリコピン）を一定量の臭素と反応させ臭素化すると、色が変わる。これは臭素がリコペンの二重結合を切ってくっつく（付加する）ことで、二重結合が減少し、共役系の長さが変わるからである。そこで、長い共役系を持つアゾ色素を臭素化するとどうなるのかに興味を持ち、反応後の物質の構造決定を目標として研究を始めた。

2. 研究内容

(1)色素の合成

パラメチルアニリン・脱イオン水・塩酸を混ぜた溶液を氷冷し、そこに亜硝酸ナトリウムを加える（①液）。 α -ナフトールを水酸化ナトリウムに溶かし氷冷する（②液）。冷却しながら①液と②液を少しずつ混合すると、色素が生成する。合成した物質はアゾ色素以外の物質も含んでいるため、吸引ろ過によって、水で流してアゾ色素だけを残した。生成した物質は、乾燥させると不安定になることが多い。しかし水分を含むと正確に単離ができないため、デシケーターに入れ保管した。光による反応も起こりうるので、直射日光の当たらない場所で保管した。

(2)色素の単離

生成したアゾ色素はさまざまな物質を含んでいる。そこで、この中から昨年先輩が研究した赤色と紫色の色素をカラムクロマトグラフィーによって単離した。色素が完全に単離できているかを調べるためにTLCにかけて確認した。

図1の物質は赤色であり、図2の物質は紫色である。

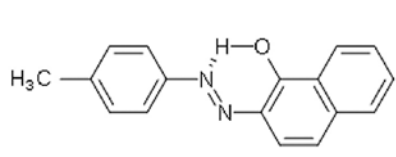


図1 赤色色素
(点線は水素結合)

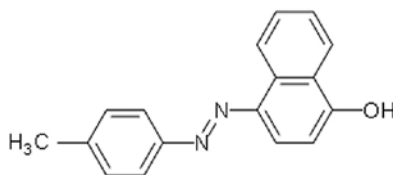


図2 紫色色素



写真1 色素の写真

この二つの色素を集め、臭素化する前に仮説を立てた。

仮説A 『アゾ色素は臭素化するとほとんどが無色の物質になる』

通常、有機化合物は臭素化すると、水素と臭素が入れ替わる（置換反応）よりも、二重結合が切れて臭素がくっつく（付加反応）ほうが起こりやすい。アゾ色素は、 $N=N$ 結合をもつので、この二つの物質も図3のように $N=N$ 結合に Br_2 が付加し、 $N-N$ 結合になって、共役系が短くなり、無色の物質になるはずである。この仮説をもって、実験に取り組んだ。

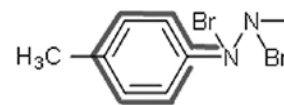


図3

$N=N$ 結合が切れた共役系

(3)仮説Aに対する実験 赤色の臭素化

赤色色素を過剰量の臭素と反応させることにした。

色素を溶媒に溶かし、分液漏斗に入れる。そしてそのなかに臭素を溶かした同じ溶媒（このとき溶媒は臭素と反応しないものを選ぶ【注1】）と、蒸留水を加えて振る。ここで蒸留水を加えるのは、臭素の置換反応によって生じた臭化水素を溶かし、反応をスムーズに進めるためである。その後、臭素を溶かした溶媒をさらに加え、臭素がたくさん残りこれ以上臭素化しないところまでこの動作を続ける。終了後、混合液に硫酸ナトリウムを加え脱水し、残った液をロータリーエバポレーターで蒸発乾固した（このとき臭素も溶媒とともに揮発するため臭素化した色素しか残らない）。濃縮した色素をTLCにかけ反応後の物質を確認した。

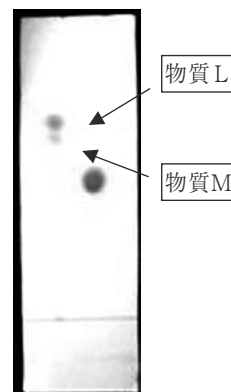
結果

無色の物質しかほとんど残らないという予想は、見事に打ち碎かれた。

反応後の物質はほとんどが赤色の物質になった（以後この物質を物質Lとする）。また物質Lのほかにも、量は少ないが違う赤色の物質Mの一つ見つけた。この結果から赤色の色素はN=N結合が取れず、仮説Aと反することが予想された。

疑問に思ったので、この物質Lの構造解析を行った。

構造解析を行うには純粋な物質Lがある程度の量が取れなければならない。元の赤色色素は合成した色素から単離すると少量しかとれないので、始めに合成した色素混合物（以後元祖と呼ぶ）を臭素化してそこから物質Lを取り出すことにした。



左 赤色色素を臭素化したもの
右 赤色色素

写真2 TLC

(4)仮説Aに対する実験 物質Lの構造解析

物質Lと元祖を臭素化したものをともにTLCにかけ、物質LとRf値が同じ物質があることを確認した。その後その物質をカラムクロマトグラフィーによって単離した。単離に成功した物質を溶媒に溶かし、それを試験管に入れ、一週間ほど静置すると、その試験管から針状結晶が析出した。よって、それを持って静岡大学に行き、X線回折をお願いした。

結果

この方法により、物質Lの構造が分かった。構造は次の図4から図6のとおりである。

また物質Lは化学物質検索データベースで調べたところ、新規物質（初めて化学構造が決定された物質）であった。

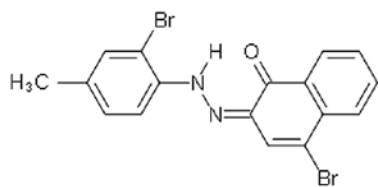


図4 構造式

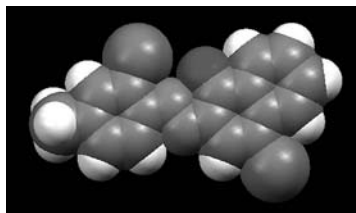


図5 分子モデル

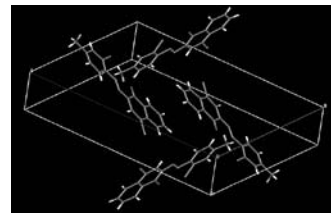
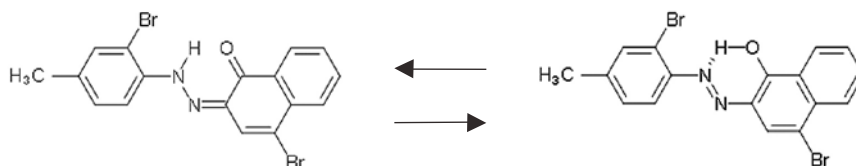


図6 単結晶構造

（灰色の玉が炭素、白が水素、青が窒素、赤が酸素、茶色が臭素）

なお、物質Lは下記のように溶液中で2つの構造をとって安定している。



従ってN=N結合が臭素化後も分子内にそのまま残っていることが分かった。

このことから、赤色色素は臭素化してもN=N結合が切れないことが分かり、仮説Aが打ち破られた。

よって、新たな仮説を立てた。

仮説B 『赤色物質は窒素原子とヒドロキシ基の水素が水素結合をしているため、互換移遷しN=N結合が守られるが、水素結合を持たない他のアゾ色素ではN=N結合が守られておらず、(N=N結合にBr₂が付加した) 無色の物質が生成する』

仮説Bから考えると、図2の紫色色素は水素結合を持たずN=N結合が守られていないのでN=N結合が切れて、無色の物質ができることが予想される。

(5)仮説Bに対する実験 紫色の臭素化

そこで次に、水素結合を持たない紫色色素を用いて前回と同様に臭素化を行った。

結果

TLCにかけて比較したところ、写真3、写真4のように白色光下では見えなかった物質が紫外線下では紫色色素を臭素化したものだけ見え、Rf値0.3あたりに確認できた。よって紫色色素は臭素化すると赤色の物質と無色の物質を生成することが分かった。また生成した赤色の物質は赤色色素のときと同じく二種類あった。そこで、次に紫色色素を臭素化してできた赤色物質が正確にどれくらいできるかを調べた。

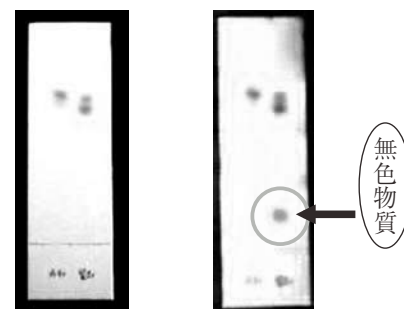


写真3
白色光下
TLC

写真4
紫外線下
TLC

左 赤色色素を臭素化したもの
右 紫色色素を臭素化したもの

(6)仮説Bに対する実験 質量分析

臭素化する紫色色素の質量と、それを臭素化した後の混合物の質量を測った。その後、混合物を溶媒に溶かし、そこから全体の2割をとった。これをカラムクロマトグラフィーにかけて赤色物質を分離し、その質量を測った。測定値を5倍して、混合物に占める赤色物質の質量パーセントを測った。この動作を一回だけ行った。なお、同様にして、赤色色素を臭素化してできる赤色物質の混合物の全体に占める質量パーセントも測った。

結果

表1のように紫色色素は71%の赤色物質ができていた。また赤色色素は93%の赤色物質ができていた。これにより紫色色素は臭素化すると無色物質を3割程度生成するのに対し、赤色色素はほとんど生成しないことが分かった。

よって、構造の違い（水素結合の有無）によって水素結合を持つ赤色色素は臭素化しても無色物質をほとんど作らず、水素結合を持たない紫色色素は無色物質をある程度作るため、仮説Bは支持された。

また仮説Bの確認を取るため、次のような実験を行った。

表1 質量分析結果

	臭素化前 の質量	臭素化後 の質量	臭素化後の 物質中の 赤色物質の 全体質量	臭素化後の 物質中の 赤色物質の 質量パーセント
紫色色素	15mg	28mg	20mg	71%
赤色色素	10mg	15mg	14mg	93%

3. 確認実験 メチルレッドとメチルオレンジの臭素化

分子構造より、水素結合を持つメチルレッド（図7）と、水素結合を持たないメチルオレンジ（図8）を臭素化した。

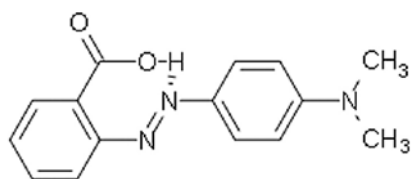


図7 メチルレッド
(点線は水素結合)

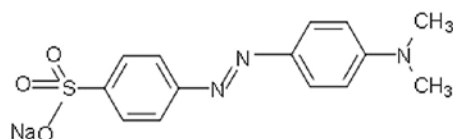


図8 メチルオレンジ

すると、水素結合を持つメチルレッドは色を残し、水素結合を持たないメチルオレンジは色が消えた。よってこれら二つの物質でも仮説Bは支持された。



写真5 臭素化前

臭素化
→

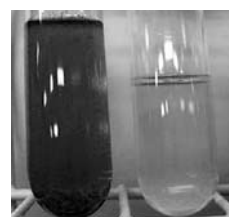


写真6 臭素化後

4. まとめ

- ・水素結合によって赤色色素はN=N結合が守られるため、臭素化してもN=N結合は切れず、大部分が、臭素置換が起こった赤色物質になることがわかった
- ・水素結合を持たない紫色色素は無色の物質をある程度作ることがわかった

5. 今後の課題

- ・紫色色素を臭素化したものに含まれる赤色物質と無色物質の構造決定
- ・無色物質：赤色物質の質量パーセントの測定を繰り返し、より正確なデータを取る
- ・メチルオレンジを臭素化したものに含まれる一番生成量の多かった無色物質の構造決定
- ・紫色色素のX線回折による構造決定

6. 参考文献

平成17、18、19年度課題研究論文（清水東高理数科）

7. 謝辞

終わりに、今回の研究にあたり大変な御助力をいただいた静岡大学の近藤先生、近藤研究室の方々、その他関係者各位に厚く御礼申し上げます。

注1 ベンゼンに臭素を過剰に溶かすと、ベンゼンの一部と臭素が付加反応を起こしてヘキサブロモシクロヘキサン (C₆H₆Br₆) が生成する。

実験前はそのことに気づかずベンゼン溶媒で臭素化していたが、生成した無色物質の結晶の構造分析をしたところ、それがヘキサブロモシクロヘキサンであると判明し、不適切な溶媒を臭素化に使っていたことに気づいた。

そこでベンゼンの代わりに、臭素と反応しない四塩化炭素を溶媒として使用した。