

2. アゾ色素の臭素化と色素の変化について

静岡県立清水東高等学校理数科課題研究アゾ班
3年 杉本光輝 他5名

1 はじめに

アゾ色素は分子中にアゾ基 $\text{N}=\text{N}$ 二重結合を持つ物質で、工業用染料の 60% を占めている。構造中で単結合と二重結合を繰り返す部分を共役系と呼ぶ。共役系の長さによって色素の発する色が決まり、短ければ無色となる。図のアゾ色素は、アゾ基を通じてナフトール環とベンゼン環で共役系をなしている。

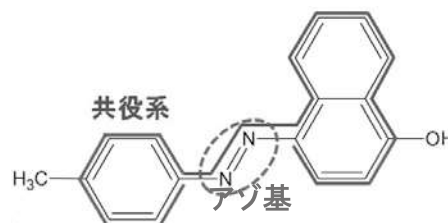


図1 紫色色素

染料として使用されたアゾ色素は、時間と共にその色は褪せてくる。しかし、この退色のメカニズムは明らかにされていない。そこで、単離したアゾ色素に臭素を作用させ、その反応生成物を調べることで退色のメカニズム解明ができないかと思い、研究を開始した。

2 研究の目的

昨年度先輩の研究において TLC 上で無色から青紫色に変わる物質（以後「光無色」）が発見されたが、その構造については解明に至らなかった。そこで、この光無色を単離、構造決定し、どのような構造の変化によって色が変化しているのか、その謎に迫った。

今回の研究の目的は、

- (1) 単離した紫色アゾ色素を臭素化する際にできる光無色の最適な生成条件（臭素化時間、臭素水や紫色色素、四塩化炭素の量など）を決定する。
- (2) さらに多くの光無色を生成し、その構造を決定する。
- (3) これらのことより臭素化がどのように起こり、どのように構造が変化するのかというメカニズムを解明し、アゾ色素の退色の仕組みを明らかにする。

3 研究の方法

(1) 色素の合成と単離

パラメチルアニリンに塩酸を加え、氷冷下 ($0^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$) で亜硝酸ナトリウムを加えることでジアゾニウム塩を作る。これを「ジアゾ化」という。さらに、1-ナフトールに水酸化ナトリウムを加えてナフトールのヒドロキシ基の水素をナトリウムに換える。これらの2物質を氷冷下でカップリング反応させることでアゾ色素が生成される。

(2) 色素の単離

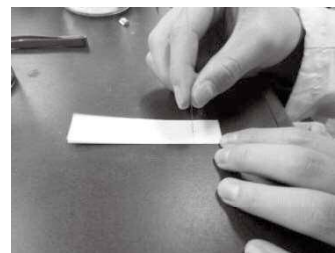
生成された色素は、さまざまなアゾ色素が混ざった混合物の状態であるので、カラムクロマトグラフィーを用いて単離を行う。カラムクロマトグラフィーとは、シリカゲルへの吸着度や溶媒への溶解やすさが物質によって異なることを利用して有機化合物を単離する方法の一つである。ここでは単離をスムーズに行うため、展開溶媒をヘキサン：ベンゼン = 5 : 1 → 3 : 1 → 1 : 3 の順に流す。単離した物質をロータリーエバポレーターにて乾固させる際、酸化するのを防ぐため、ヘリウムガスをあてる。以下の物質も同様にする。乾固した物質は溶媒保存する。



写真1 単離

(3) 臭素化

単離した色素のうち、光無色の素となる紫色色素を臭素化する。臭素化とは、色素に臭素を反応させ意図的に酸化させることを言う。まずは、紫色色素を四塩化炭素に溶かし、分液漏斗内で臭素水を加えて 15 分間振る。分液漏斗内の水層のみを捨てて、四塩化炭素層をビーカーに出し、無水硫酸ナトリウムを加えて残った水分を完全に取り除く。こうして水を抜いた溶液を褐色瓶に入れて 3 日間静置する。静置した物質の TLC をとり光無色が生成していることを確認する。



(4) 光無色の単離

臭素化後の色素の中に見つかった光無色を単離する際、光無色は TLC 上で別の色素と近い位置に見られるため、ヘキサン：ベンゼン=7：1 を用いてゆっくりと色素を落としていく。その後落ちてくる溶液は一定量ごとに試験管に量り、順に TLC をとる。光無色の現れた試験管はその後溶媒をとばし、四塩化炭素に溶かして保存用ビンに入れ保管する。

写真 2 TLC の様子

4 研究の結果と考察

(1) 光無色の生成条件の決定

前年度の結果を元に今年度実験を行った結果、紫色色素 20ml、四塩化炭素 40ml、臭素水 80ml を混ぜ、分液ロートで水層を除いた後四塩化炭素層を取り、その中に無水硫酸ナトリウムを入れて水を抜き、3 日間静置することが最適であると分かった。この際はじめは水を抜かずに実験を行っていたが、光無色は生成されなかった。そのため、光無色は水によって変化した。またはその生成が阻害されたと推測できる。

(2) 光無色の単離、保存条件の決定

光無色は前年度の推定構造から不安定で分解しやすい物質とわかる。そのため、単離の際にカラム管の写真 5 の位置に展開溶媒を入れ、空気に触れるのを防いだ。また、単離した色素を保存する際、褐色瓶にアルミホイルを巻き、瓶の中の空気はヘリウムで満たしておく、と、分解されにくくなり、光無色を保存することが出来た。

(3) 光無色の構造解析

ア MASS による分析

図 3 において分子量 301.93 にピークが確認された。このとき、この分子量より 2 小さい 299.93、2 大きい 303.93 の比が 1：2：1 で確認される。このことから、光無色は Br が 2 個分子内に存在している事がわかった。また、MASS 分析による分子式は $C_{10}H_6OBr_2$ となった。

イ NMR による分析

図 4 の水素 NMR において 7.6ppm 付近に 2 つのトリプレット、7.8ppm 付近に 1 つのシングレット、8.2ppm 付近に 2 つのダブレット、5.9 付近に 1 つのシングレット

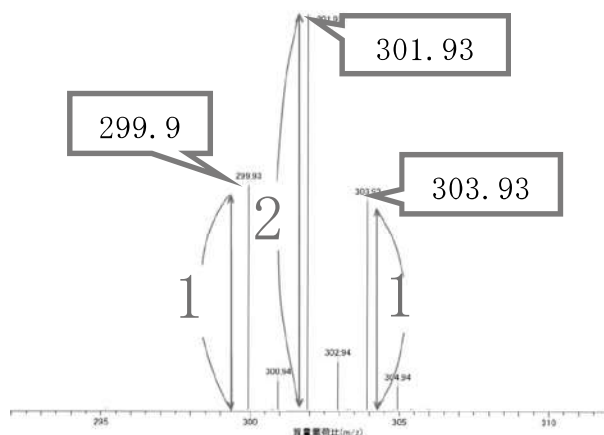


図 3 光無色 MASS

が観測された。

図 4 において、積分面積の等しい水素のピークは 6 つ確認できる。このことから、光無色には水素原子が 6 つあると言える。ベンゼン環やナフタレン環に直接結合している水素原子は、7.0 ～ 8.5ppm 付近にピークが来ることが分かっている。

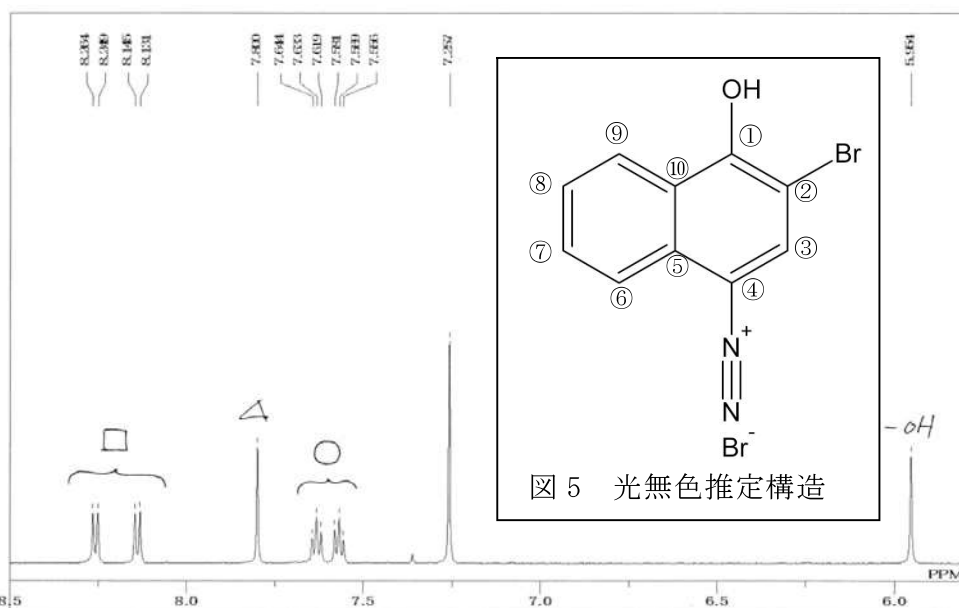


図 4 光無色 NMR

よって、5.9ppm 付近のシングレットはナフトールのヒドロキシ基の水素だと考えられる。水素 NMR において、ピークの形は、隣り合う炭素原子に何個の水素原子が付いているかで変わる。ここで、図 6 の推定構造の炭素に番号をつけてみる。まず、この①～⑩の中で、7.8ppm 付近のシングレットは、③の水素と考えられる。なぜなら③の隣の②、④には、水素がないのでピークはシングルになるからである。同様に、8.2ppm 付近の 2 つのダブルレットは、⑥と⑨の水素であると考えられる。⑥の隣の⑦には水素があるが、⑤にはないからである。⑨に関して、隣の⑧には水素があるが⑩には水素がないからである。7.6ppm 付近にある 2 つのトリプレットは、⑦と⑧であると考えられる。⑦の場合は⑥と⑧、⑧の場合は⑦と⑨に水素があるからである。これによりナフトール環の部分構造が正しいことが示唆された。

ウ アゾ基の確認

光無色がアゾ基を持たないと仮定すると、TLC 上で起こる色の変化は説明できない。そこで、アンモニア水で塩基性にしたフェノールを加えると写真 7 のように青紫色に呈色したことから、この物質は不安定な構造、つまりアゾ基を含むことが示唆された。

写真 7



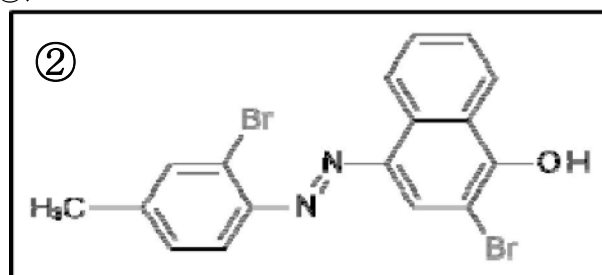
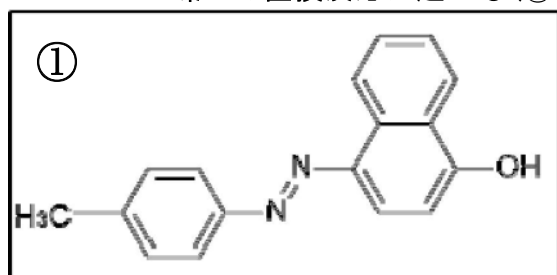
フェノールを加えた様子

5 まとめ

(1) 反応順序について

これまでの継続した研究結果から、紫色色素に関する臭素の反応機作は以下のようなものであると分かった。

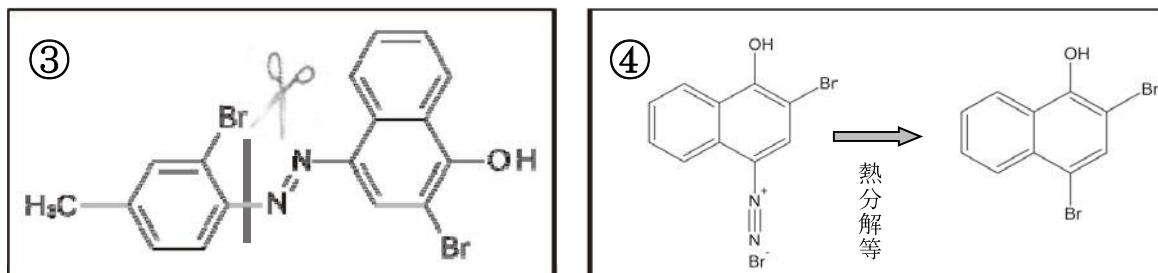
ア ベンゼン環への置換反応が起こる (①→②)



※②は平成 24 年度に構造決定した新規物質

イ 臭素化が進むと、臭素の酸化力によって③のように窒素とベンゼン環との結合が切れ、光無色(④左図)ができる。

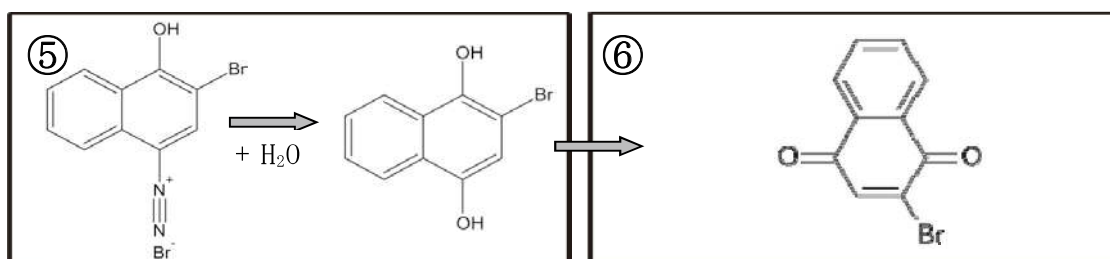
ウ 解析時に熱分解したと考えられ、N=N 二重結合がとれる。(④左図から右図)



エ 一般的にジアゾニウム塩を含むベンゼン環やナフタレン環では、5℃以上において水と反応し、ジアゾニウム塩がヒドロキシ基に変わる。(⑤左図から右図)

オ 酸化が進むと最終的に⑥のようになる。

なお、⑥は平成 23 年度に構造決定した物質 (2-ブロモナフトキノン) である。



6 今後の課題

- (1) 光無色のアゾ基の部分構造が間接的にしか確認できなかったことから、別の確認方法を確立し、光無色の構造を確定する。
- (2) 赤色色素を用いて光無色と類似の化合物が得られるかを検証する。もし作ることが出来れば、光無色と同じような発色反応が起こるかの確認をし、同じようであれば、その類似の化合物の構造決定をする。

7 参考文献

平成 18 年～24 年度課題研究論文(清水東高校理数科)
化学 I・II の新研究(三省堂)

8 謝辞

分析にご協力いただいた静岡大学理学部近藤研究室の皆様方に厚く御礼申し上げます。