

1. アゾ色素の臭素化と色素の変化について (第 4 報)

静岡県立清水東高等学校理数科課題研究
3 年 豊島萌生 他 6 名

1 はじめに

アゾ色素とは、構造中に $N=N$ をもつ有機化合物の総称である。単結合二重結合の繰り返しを「共役系」といい、この長さで色素の色が決まる。図 1 のアゾ色素は、アゾ基を通してナフトール環とベンゼン環で共役系をなしている。

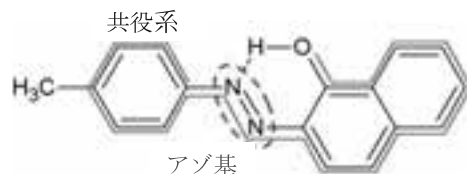


図 1 赤色色素の構造と共役系

2 動機

この研究テーマは、数年にわたって先輩方が代替わりで引き継いで取り組んできたものである。昨年度までの研究で、ジアゾ化したパラメチルアニリンと 1-ナフトールを用いて合成したアゾ色素のうち、紫色色素を臭素化した際の反応の過程がほぼ明らかになった。そこで、今年度は赤色色素を臭素化した際の反応過程について解明したいと思ったためこの研究を行った。

3 仮説

前年度の研究より、異なる二つの条件で臭素化を行うと、条件 1 では図 2 のような構造に、条件 2 では図 3 のような構造になると予想した。

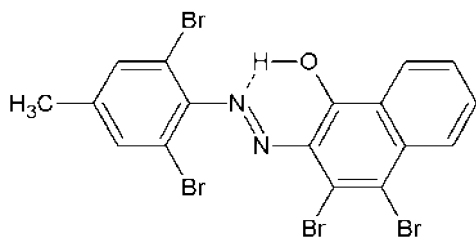


図 2 条件 1 での予想構造

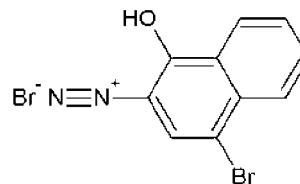


図 3 条件 2 での予想構造

4 方法

(1) アゾ色素の合成

パラメチルアニリンに塩酸を加え、氷冷下 ($0 \sim 5^{\circ}\text{C}$) で亜硝酸ナトリウム水溶液を加えることでジアゾ化し、ジアゾニウム塩を作る。1-ナフトールに水酸化ナトリウムを加え、ナトリウム 1-ナフトキシド溶液を作る。これら 2 つの物質を氷冷下でカップリング反応させ、アゾ色素を合成する。

(2) 赤色色素の単離

合成した色素を、シリカゲルと溶媒を用いてカラムクロマトグラフィーで単離した(写真1)。このとき、溶媒はヘキサンとベンゼンの混合液をヘキサン:ベンゼン=5:1、3:1、1:3の順に使用した。

(3) 赤色色素の臭素化

ア 条件 1

単離した色素 20mL をロータリーエバポレーターで乾固して溶媒をとばし、そこに四塩化炭素 70mL、臭素水 40mL を加えて分液ロートで 15 分間よく振った後、水層を取り除き、四塩化炭素層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、酸化防止のためにヘリウム置換した保存びんの中で 3 日間静置した。

イ 条件2

臭素の量を倍の80m Lに増やし、それ以外は条件1と同じ方法で臭素化を行った。

(4) 臭素化した色素の確認

展開溶媒を用意し、TLCを用いて目的の物質が生成しているかを確認した。



写真2 赤色色素 TLC

(5) 臭素化した色素の単離

臭素化した色素をカラムクロマトグラフィーを用いて単離する。このとき展開溶媒はヘキサンとベンゼンの混合液をヘキサン:ベンゼン=10:1、7:1、5:1の順に使用した。条件2で生成した物質(以下赤光無色とする)は溶媒中では無色のため、試験管に少量ずつ取り、それぞれをTLCを用いて調べることで、単離できているかを確認しながら単離を行った。またこのとき、非常に不安定な赤光無色の構造を保つため、保存ビンやナスフラスコをアルミホイルで包んで光を完全に遮断し、また無水硫酸ナトリウムによる脱水作業も更に厳密に行うようにした。

(6) 分析

臭素化後、単離に成功した色素をNMRとMASSを用いて分析した。

5 結果と考察

(1) 条件1で生成した色素について

赤色色素を条件1の方法で臭素化した結果、もとの赤色色素とはRf値の異なる赤色の色素の単離に成功した。NMRの測定結果は以下の通りである。

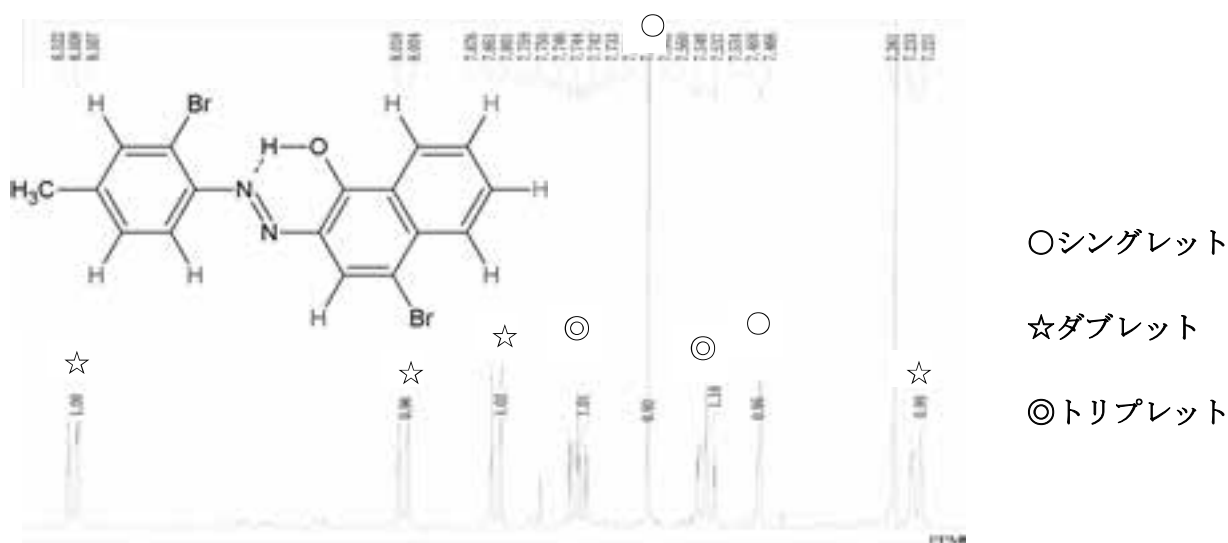


図4 条件1で生成した色素のNMR測定結果及び推定構造

NMRでは構造中に水素をいくつ含むかを測定する。それぞれのピークは水素を表し、積分面積はそのピークに存在する水素の数を示す。水素ピークは、その水素がついている炭素原子の隣にある炭素原子に水素が存在すると分裂する。一般にn個の等価な水素によって、NMRピークはn+1個のピークに分裂する。つまり、隣に水素が2つあればピークは3つに(トリプレット)、隣に水素が1つあればピークは2つに分裂し(ダブレット)、隣に水素が1つもなければピークは分裂しない(シングレット)。図4より積分面積の等しいピークが8つあるため、この構造には水素が8つ含まれることが分かる。更に、シングレットが2つ、ダブレットが4つ、トリプレットが2つあることから、図4のような推定構造になる。これは、平成21年度に先輩方が結晶化、構造決定に成功した既知物質(以下赤赤Aとする)であった。

(2) 仮説の再考察

(1)で構造決定した物質は、臭素二置換体であり、私達が予想した四置換体と比べると明らかに臭素化が足りないことが原因と考えられた。そこで更に4の(3)の条件1で再度臭素化し、単離した色素について分析を行うことにした。

(3) 再度臭素化して得た色素について

再度臭素化した結果、R_f値の更に異なる赤色の色素の単離に成功した(以下赤赤Bとする)。しかし、単離できた量はわずかで、NMRでの測定は不可能だった。そこで、ガスMASSを用いて測定を行った。得られた主要なピークの測定結果は以下の通りである。



図5 分子量329付近のMASS



図6 分子量250付近のMASS

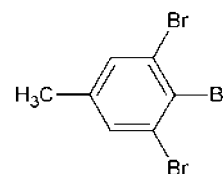


図7 分子量329の推定構造

図5では分子量の2ずつ異なるピークが1:3:3:1で確認できる。臭素は分子量79と81の同位体が約1:1の比で存在することから考えると、図5の物質には臭素が3つ置換していると考えられる。そのことと分子量から推定した構造は図7の通りである。

図6は、分子量の2ずつ異なるピークが1:2:1で確認できる。このことから図6の物質には臭素が2つ置換していると考えられる。同様の方法で推定した構造は図8の通りである。

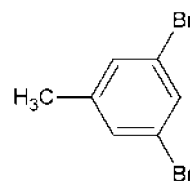


図8 分子量250の推定構造

図9では分子量の2ずつ異なるピークが1:2:1で確認できる。よって図9の物質には臭素が2つ置換していると考えられる。このことと分子量から推定した構造は図11の通りである。

図10では分子量の2ずつ異なるピークが1:1で確認できる。

よって図10の物質には臭素が1つ置換していると考えられる。

このことと分子量から推定した構造は図12の通りである。

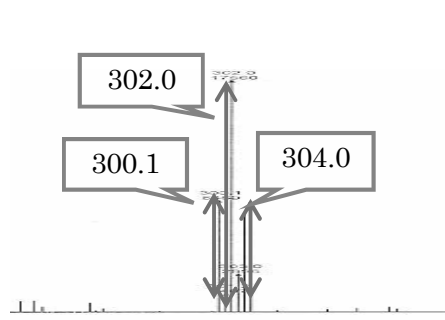


図9 分子量302付近のMASS

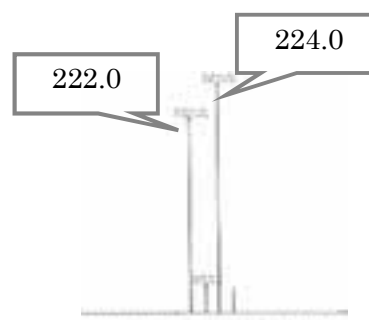


図10 分子量223付近のMASS

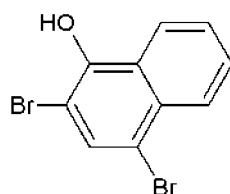


図11 分子量302の推定構造

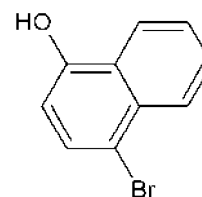


図12 分子量223の推定構造

以上のことを考慮すると、赤赤Bは、赤色色素のベンゼン環部分に2つ、ナフトール環部分に1つ、計3つの臭素が置換した物質であると考えられる。推定構造は図13の通りである。

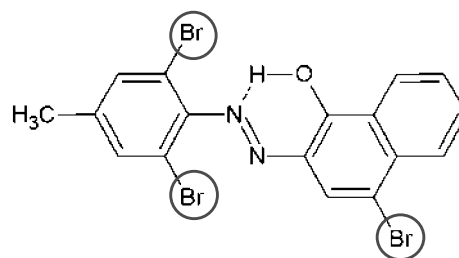


図 13 赤赤B推定構造

仮説では四置換体を予想したが、実際にできたのは三置換体であるということが分かった。

(4) 条件2で生成した色素について

条件2ではTLC上で無色から青色に変化する物質が生成された(写真3)。このことから、この物質は平成24年度の研究で先輩方が構造決定した紫光無色と類似した構造であることが示唆された。私達はこれを赤光無色と名づけた。



写真3 赤光無色 TLC

ア NMRでの測定結果と考察

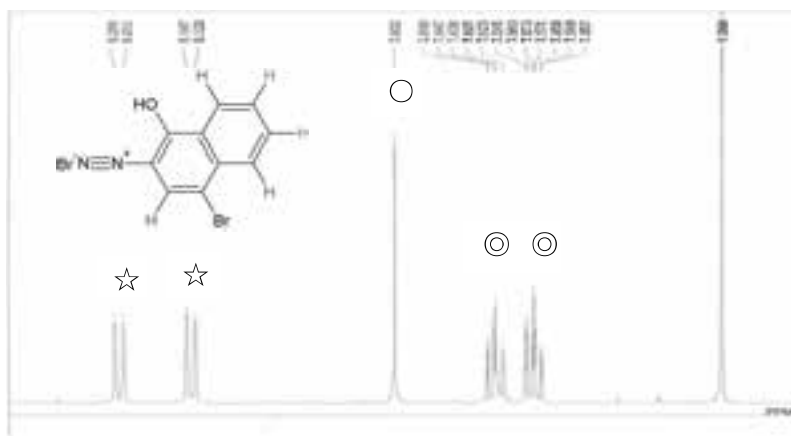


図 14 赤光無色NMR測定結果と推定構造

○シングレット

☆ダブルット

◎トリプレット

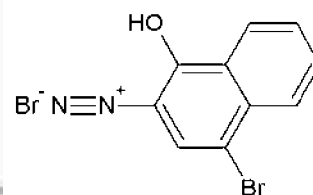


図 15 赤光無色 推定構造

図14より積分面積の等しいピークが5つあることから、この構造中には水素が5つ含まれることが分かる。更に、シングレットが1つ、ダブルットが2つ、トリプレットが2つあることと元の赤色色素の構造から、図15のような構造が推定される。これは赤光無色と同様の性質をもつ紫光無色(図16)と類似した構造である。

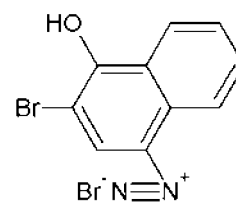


図 16 紫光無色 構造

イ MASSでの測定結果と考察

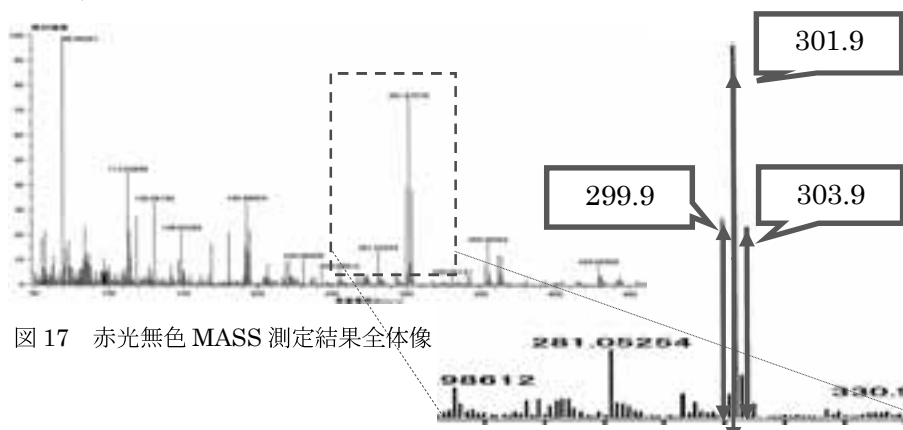


図 17 赤光無色 MASS 測定結果全体像

図 18 赤光無色MASS主要ピーク拡大

分子量 302 付近のピークを見ると、分子量の 2 ずつ異なる 3 つのピークが 1 : 2 : 1 で観測された。このことから赤光無色は構造中に臭素を 2 つ含んでいることが分かる。MASS の測定結果の分子量と一致する構造は図 18 の通りである。これは赤光無色の推定構造からアゾ基が外れた構造である。MASS は熱を伴う測定であるため、非常に不安定な赤光無色は、紫光無色と同様、測定中にその構造が壊れてしまったと考えられる。

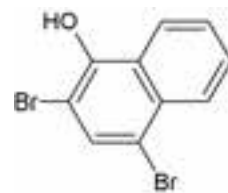


図 18 赤光無色熱分解推定構造

ウ 二次元クロマトグラフィーによる考察

赤光無色を TLC 上で単離したものを向きを 90 度回転して再展開した(写真 4)。すると、TLC 上に現れた物質のうち、約 2 日後に色が褪せてしまった物質(濃い青色の部分)と、約 1 ヶ月間色がほとんど褪せなかった物質(薄い青色の部分)が確認された。この薄い青色の物質は安定であると考えられる。また TLC で単離された状態でできた物質であることから赤光無色の二量体であると考えられる。このことから予想した構造は図 19 の通りである。

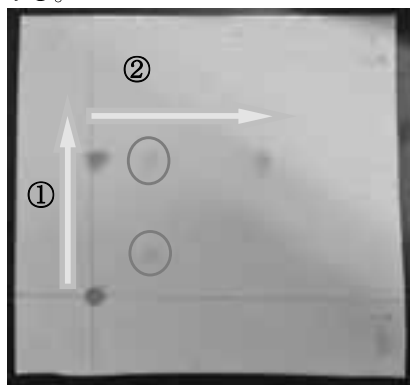


写真 4 二次元クロマトグラフィー

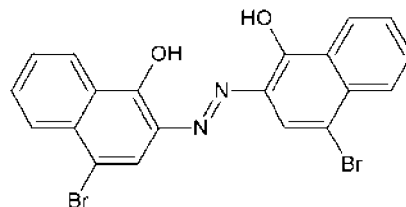


図 19 赤光無色二量体 予想構造

エ 赤色色素の反応過程

以上の結果から赤色色素が臭素化により構造が変化する過程が明らかになった。赤色色素(①)を臭素化すると、まず二箇所に臭素が置換し、赤赤 A になる(②)。それを穏やかな条件で臭素化すると、更に一箇所に臭素が置換し、臭素三置換体の赤赤 B になる(③)。臭素濃度の高い条件で臭素化を行うと、C-N 結合が切れ、赤光無色になる(④)。光無色は非常に不安定な物質であるため、熱により分解するとアゾ基が外れる(⑤)。

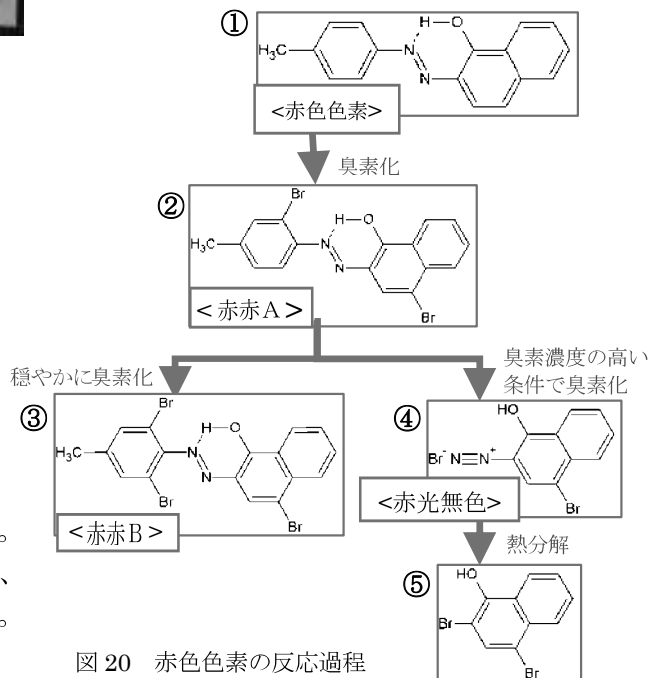


図 20 赤色色素の反応過程

6 参考文献

- ・平成 20 年度～平成 25 年度 課題研究論文(清水東高校理数科)
- ・化学の新研究 (三省堂)

7 謝辞

分析にご協力いただいた静岡大学理学部の近藤満教授また近藤研究室の皆様、本校 OB の白岩大裕さん、静岡県環境衛生科学研究所の皆様には厚く御礼申し上げます。