

アゾ色素の臭素化と色素の変化について (第 8 報)

静岡県立清水東高等学校

3年 山下明日香 一ノ宮未来 大畑美乃里 幸地美有 鈴木充喜 外山陽一

1 はじめに

アゾ色素とは、構造式中にアゾ基 ($-N=N-$) をもつ有機化合物の総称であり、工業用染料の 60% を占めている。また、単結合二重結合の繰り返しを「共役系」といい、この長さで色が決まる。長さが短いと無色となる。図 1 は昨年度構造が明らかになった赤橙色色素の構造式で、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。

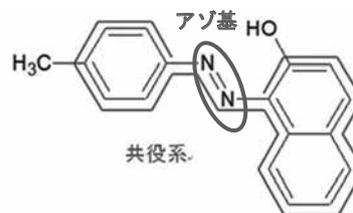


図 1 赤橙色色素の構造式

2 研究目的

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。27 年度から 1-ナフトールに代わり 2-ナフトールを用いて研究が行われている。今年度は、サクランボ黄色同士のカップリング反応により合成される、サクランボ赤の構造推定を目的として実験を行った。

3 実験方法

(1) アゾ色素の合成

パラメチルアニリンに塩酸と、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った (①)。2-ナフトールに水酸化ナトリウムを加え、ナトリウム 2-ナフトキシド溶液を作った (②)。①・②を氷冷下でカップリング反応させ、アゾ色素を合成した。

(2) 色素の単離

合成した色素の大部分は赤橙色色素であることが TLC (薄層クロマトグラフィー) により分かったため、合成した色素をヘキサンに溶かし、赤橙色色素のみを再結晶法を用いて単離した。赤橙色色素の NMR の測定、X 線回折を行ったところ、昨年と同じ物質が合成できたことを確認した。

(3) 色素の臭素化

単離した赤橙色色素を臭素化した。臭素化は、単離した色素 0.020g、四塩化炭素 70mL、臭素水 20mL を加え、分液漏斗に入れ 30 分間よく振り、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、褐色瓶に入れ 3 日間静置して行った。

(4) サクランボ黄色の単離

臭素化後の色素で TLC を行ったところ、昨年度と同様にサクランボ黄色が生成されたことが確認された。そこで、カラムクロマトグラフィーでサクランボ黄色の単離を試みた。しかし、サクランボ黄色はほとんど得られなかった。

(5) サクランボ黄色の単離方法の検討

臭素化によって得られた色素は、溶媒中で黄橙色に見える。しかし、その色素をシリカゲルにのせると、濃赤色へと変色する様子が観察された。このことから、臭素化によって分解された物質が、シリカゲルに含まれる水分により、カラムクロマトグラフィーを行う間にカップリング反応を起こしていると考えた。そこで私たちは「サクランボ黄色が塩基性であるシリカゲル上でカップリング反応を起こし、サクランボ赤になっている」と仮説を立て実験を行い、検証した。

(6) 単離方法の改良

臭素化色素をヘキサンに溶かしたものにシリカゲルを入れ、色の変化を観察したところ、カラムクロマトグラフィーの実験時と同様に、濃赤色へ変色する様子が確認できた。

(7) サクランボ赤の単離

(6)で変色した色素を用いて、カラムクロマトグラフィーによるサクランボ赤の単離を試みた。しかし、色素同士のRf値が近すぎるため、単離できなかった。そこで、TLCを用いた掻き取り法に変更した。掻き取り法では、10 cm×10 cmのTLC板を用意し、臭素化後の色素混合物を帯状にスポットしてヘキサン：ベンゼン3：1の溶媒を用いて展開した。これを80回行い、帯状の色素入りシリカゲルを、ミクロスパーテルを用いて掻き取り、ベンゼンを用いて色素を抽出し、4色の色素の単離に成功した。

(8) 臭素化色素の分析

静岡大学理学部近藤満教授及び近藤研究室の皆様にご協力いただき、ガスマスS(質量分析計)、NMR、X線回折、ChemBioDraw(NMRシミュレーション)を用いて、構造推定、構造決定を行った。

4 研究結果及び考察

臭素化した色素を単離した結果、写真1のような4種類の色素を確認できた。これらの色素を、TLC上でのRf値の高いものから、モミジ1、モミジ2、モミジ3、モミジ4と命名した。

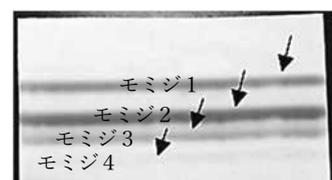


写真1 採取できた4つの色素

(1) 各色素の単離と構造推定

モミジ1は、ガスマスSの結果から、赤橙色色素の臭素2置換体であることが分かる。またNMRの結果から、メチル基、ヒドロキシ基を持ち、ピークの形はトリプレット2、ダブルレット4、シングレット2であることが分かる。昨年度の臭素化赤のNMRチャートと比較し、同じ物質であることがわかった。しかし、臭素化して切れた色素が再びカップリングしてできたものも含まれていると考えられるので、昨年度の臭素化赤とは区別する必要がある。以下同様にして、得られた4つの色素の構造推定を行い各色素は図2から図5までの推定構造を持つことがわかった。

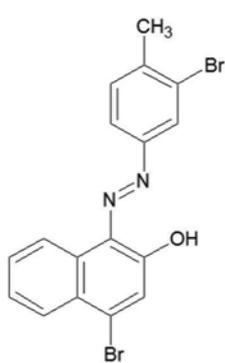


図2 モミジ1の推定構造

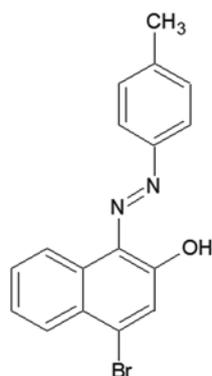


図3 モミジ2の推定構造

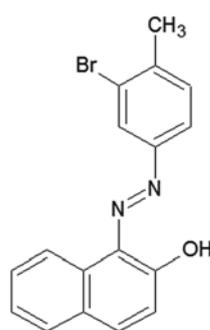


図4 モミジ3の推定構造

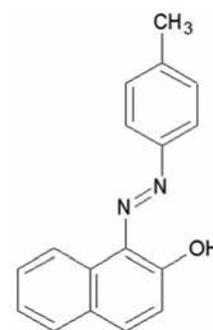


図5 モミジ4の推定構造

(2) 仮説の検証について

昨年度、一昨年度のNMRチャートと比較すると、今回採取した全ての物質は、メチル基を持っていることが分かった。そのため、サクランボ黄色同士がTLC上でカップリング反応を起こしてできたサクランボ赤ではないことが分かる。また、今回のカラムクロマトグラフィーの様子から、サクランボ赤は、今回単離できた4つの色素よりRf値が小さいためにカラム内に残って

いると考察する。

(3)アゾ色素について

ア 色素の色の变化について

今回の実験では、図6のように、一度臭素化によって切断された、黄色または無色になった色素の断片が、ヒドロキシ基などの存在により再びカップリング反応を起こして新たなアゾ色素を作るという現象が観察された。私たちは、この現象が一定の割合で起きているのではないかと考える。

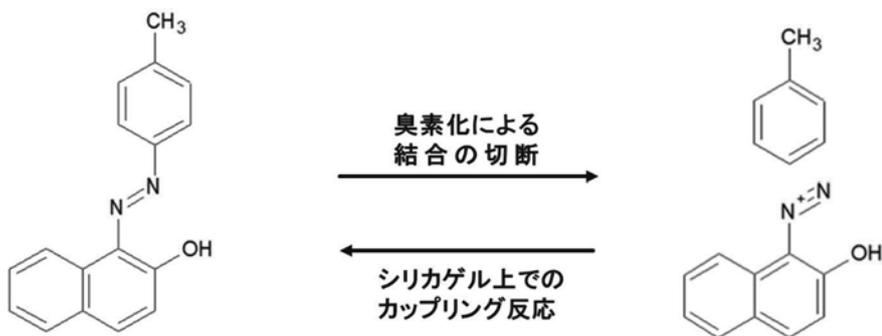


図6 アゾ色素の結合と再カップリング

イ アゾ色素の変化の全容について

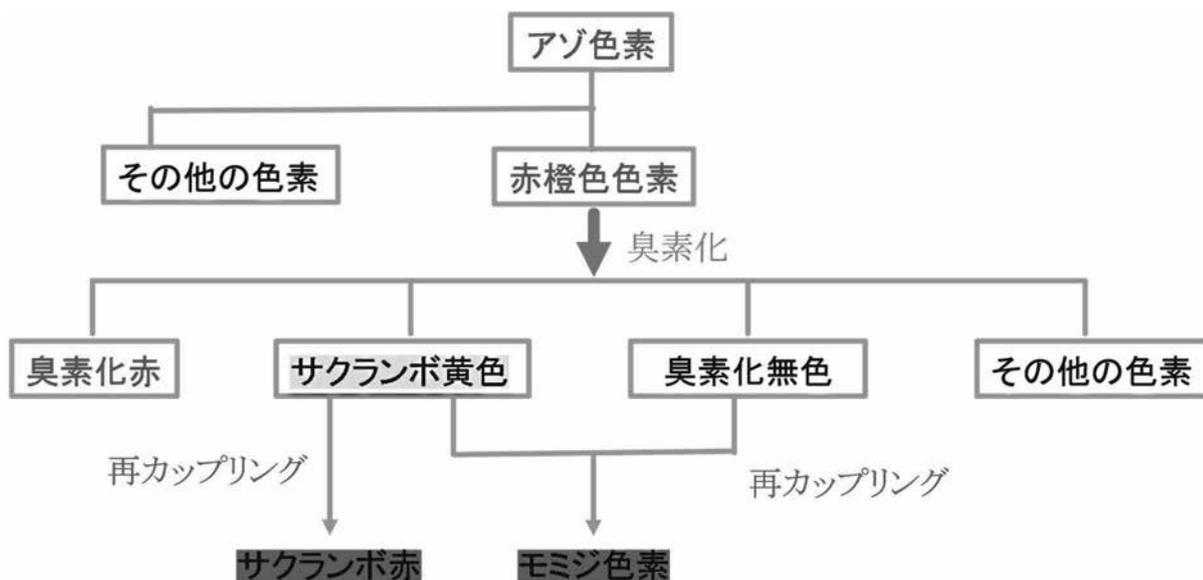


図7 アゾ色素の変化の全容

2-ナフトールを用いて作成したアゾ色素は、大別すると、図7のようになると考えられる。今年度の実験結果より、サクランボ黄色同士以外でも、臭素化によって分解された物質同士でカップリング反応が起きているとわかった。これが、今年度構造決定を行った4種類の物質を含む、モミジ色素のカップリング反応である。

サクランボ赤とモミジ色素は、ともに赤色の色素であるが、サクランボ黄色同士から生成されたか、サクランボ黄色と臭素化無色から生成されたかの違いがある。また、モミジ色素はその構造から、一度臭素化によって切断された赤橙色色素の断片が、再びカップリング反応を起こした、赤橙色色素と基本骨格が同じ物質である。

このことから、アゾ色素は何らかの条件下でその構造が持つ結合が切断されたとしても、再びカップリング反応が起こるので、その色を失いにくいと考察される。これが、アゾ色素が工業用染料として多くの用途で用いられる理由であると考えられる。

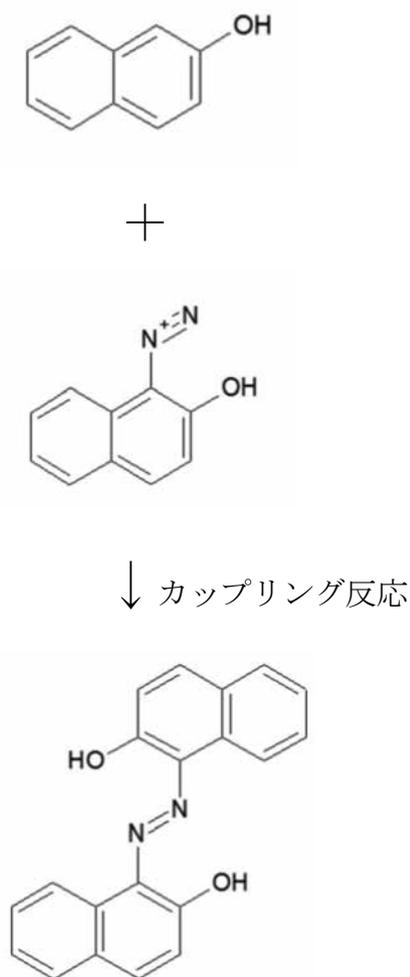


図 20 サクランボ赤ができる過程

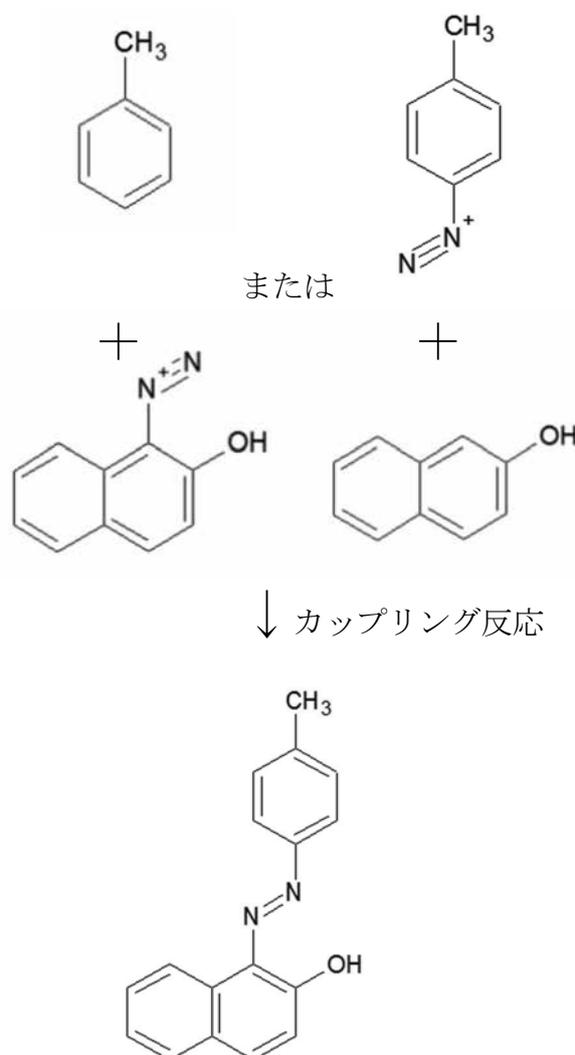


図 21 モミジ色素ができる過程

ただし、任意の位置に Br が置換している。

6 今後の課題

- アセトンなどの極性の大きい溶媒を使用し、サクランボ赤の単離を試みる
- サクランボ赤の構造決定

7 謝辞

この度分析にご協力いただいた、静岡大学理学部近藤満教授及び近藤研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

8 参考文献

- 平成 19～29 年静岡県立清水東高等学校理数科課題研究発表論文
- 化学の新研究 ト部 吉庸 (著)