

フロンティアサイエンスⅢ

色の不思議

～紫外可視吸収スペクトルと置換基効果～

9月 8日 (火) 6～7限

9月15日 (火) 3～4限

今回は「化学」分野を学習する。

私たちの周りにある物体は「いろいろな色」をしている。そしてその大部分は、物体がそれ自身光を出していなくても「ある色」に見えている。それは物体が外の光源から受けた光と何らかの相互作用をして、当たった光の性質を変えているからである。

光の性質はどのようなしくみによって変えられるのであろうか。そしてその性質を変えることのできる物質というのはどんな構造を持っているのであろうか。想像力豊かに考えてみてほしい。

全2時間の講義・実習では、

- ① 光の吸収と見える色との関係を学ぶ
- ② 共役系 (昨年のFSⅡで既習) について復習する
- ③ さまざまな色素を合成する
- ④ 合成した色素の吸収スペクトルから構造を推定するを行う。

番号

氏名

第1講目

各問に答えながら下の文章を読みなさい。

私たちが色を感じるしくみについて考えてみましょう。可視光線はおおよそ400nm～800nmの波長領域にあります(図1)。これらの波長の光が全て混じった光が白色光です。自ら発光できない物質が白色光の下で「ある色」に見えるということは、その色の「補色」に相当する光が抜けてしまった残りを見ているということになります。例えば、黄色い物体は主に黄色の補色である青色の光(480nm以下)を吸収する物質(色素)を含んでいます。白色光から青色の光が吸収されると、それ以外の残った光が私たちの目に入ります。この残った光が青色の補色の黄色として認識されるのです。(図2)

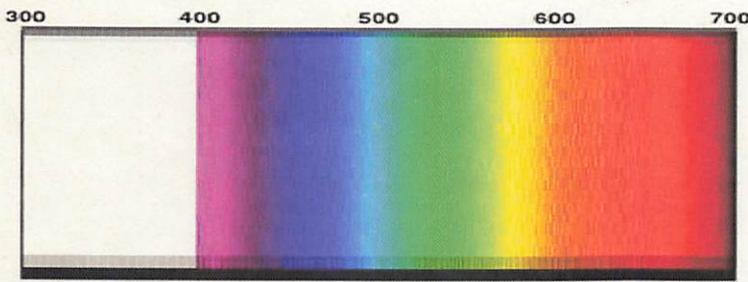


図1

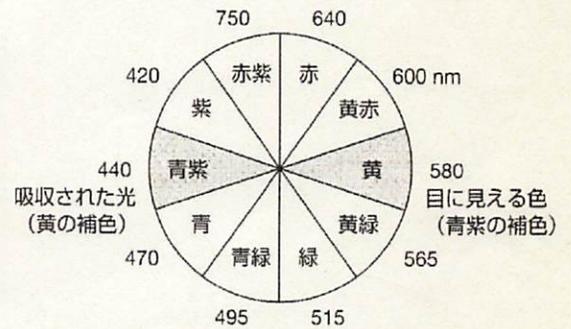


図2

問1 下の表中の空欄を埋めなさい。

吸収光の波長 (nm)	吸収される色	物質の色	吸収光の波長 (nm)	吸収される色	物質の色
400～430	紫	黄緑	530～560	黄緑	紫
430～490	青	黄～橙	560～590	黄	青
490～510	青緑	赤	590～610	橙	緑青
510～530	緑	赤紫	610～730	赤	青緑

このように考えると、物質が吸収する光によって物体の色が変わって見えることも理解できますね。

次に、吸収光の測定方法について学んでみましょう。

紫外可視吸収スペクトル (Ultraviolet and Visible Absorption) は紫外線 (200~400nm), 可視光 (400~800nm) のどの波長の光を吸収しているか測定するものです。図3・図4 は食用色素 I (○色102号) と食用色素 II (□色1号) の吸収スペクトルを表したものです。

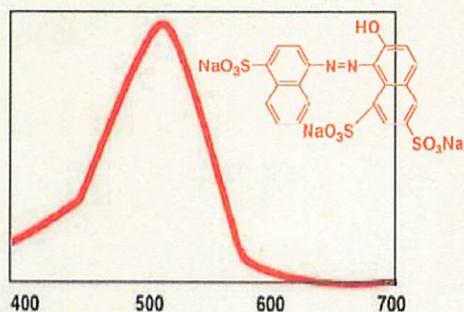


図3 : 食用色素 I (○色102号)

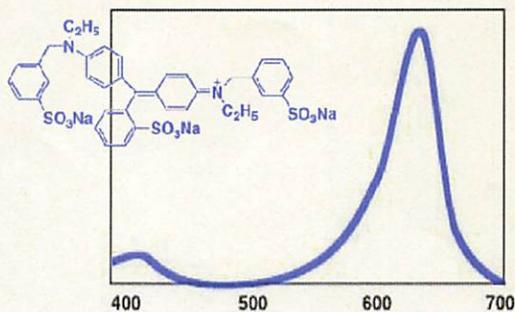


図4 : 食用色素 II (□色1号)

横軸は波長 λ (ラムダ) を表します。縦軸はモル吸光係数 ϵ (イプシロン) を表し、吸収の強度を表します。最大のモル吸光係数に対応する波長を極大吸収波長 λ_{max} といいます。

問2 食用色素 I・II のそれぞれの極大吸収波長を答えなさい。

食用色素 I 450~550 nm

食用色素 II 560~650 nm

問3 食用色素 I・II がそれぞれ何色に見えるか推定し、それぞれの名称中の ○・□にあてはまる色を答えなさい。

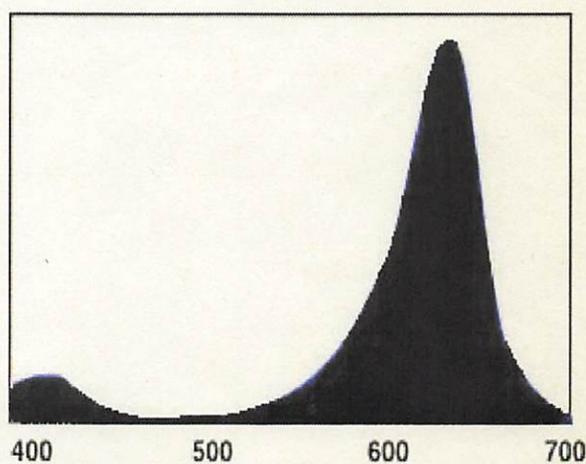
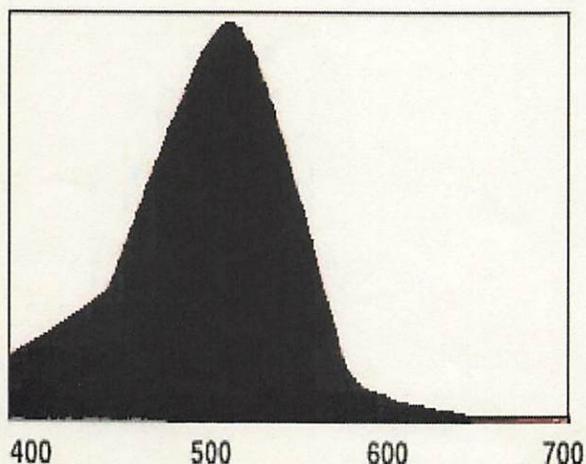
食用色素 I 赤 色102号

食用色素 II 青 色1号

問4 ノーベル賞を受賞された白川先生の研究はポリアセチレンです。この物質は、波長の短い光から長い光まで色んな波長の光を吸収しています。ポリアセチレンは何色ですか。

黒 色

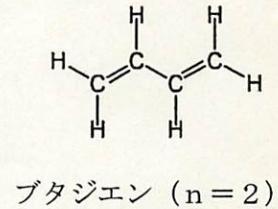
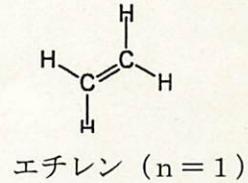
下の吸収スペクトルの図を切り取って図1に重ねてみよう。物体の色がはっきりわかるぞ!



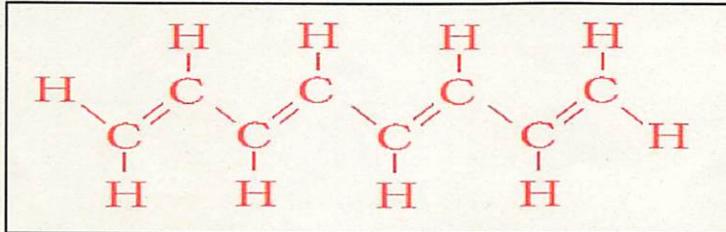
分子がどのような波長の光を吸収するかは、分子の構造に密接に関係があります。ブタジエン（表1の構造式：二重結合（=エン）を二つ（=ジ）持ったC4化合物（=ブタン））のように炭素-炭素間の二重結合を一つおきにもつ分子（ポリエン：多くの（=ポリ）エン）を考えてみましょう。いくつかの二重結合が単結合を一つずつ隔ててつながった結合の集まり（系）は「共役系」とよばれ、ブタジエンはその最小単位です。表1に、ブタジエンに代表される共役ポリエン $H(CH=CH)_nH$ の最も長波長側に存在する吸収帯（第一吸収帯）の吸収極大波長（ λ_{max} ）を示します。

表1：共役ポリエンの第一吸収帯の吸収極大波長

n	共役ポリエン	$\lambda_{max}(nm)$
1	エチレン	165
2	ブタジエン	217
3	ヘキサトリエン	268
4	A	304
5	デカペンタエン	334
6	ドデカヘキサエン	364
10	イコサデカエン	450



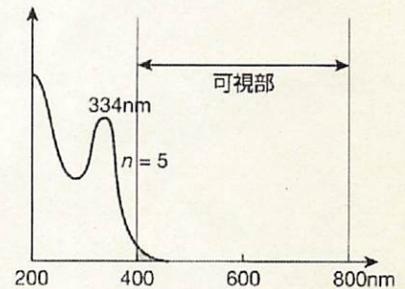
問5 表1中の共役ポリエンAの構造式を書き、名称を答えなさい。



名称 オクタテトラエン

問6 次の文中の空欄に当てはまる適当な語句を記入しなさい。

デカペンタエンの吸収極大波長は 334 nm
 であり、これは紫外線の領域である。これより長波長側には吸収帯が存在しないことから、デカペンタエンは可視光を吸収しないことがわかる。つまり、白 色である。以上のことを考えると、表1に示された物質のうち、色がついているのは イコサデカエン であると予想できる。



エタンのC-C結合は σ (シグマ) 結合といい、とても強く切断するのに高いエネルギーが必要な結合です (図5)。一方、エチレンのC=C結合はどうでしょう。エチレンを構成する炭素原子の4つの荷電子のうち3つは隣の原子と結合をつくりませんが、1個はひょうたん形の軌道 (p軌道という) に残ったままです (図6)。このp軌道はとなりのp軌道と重なり新しい結合をつくります。この結合を π (パイ) 結合といいます。このように、エチレンの二重結合は強い σ 結合と弱い π 結合でできているのです。

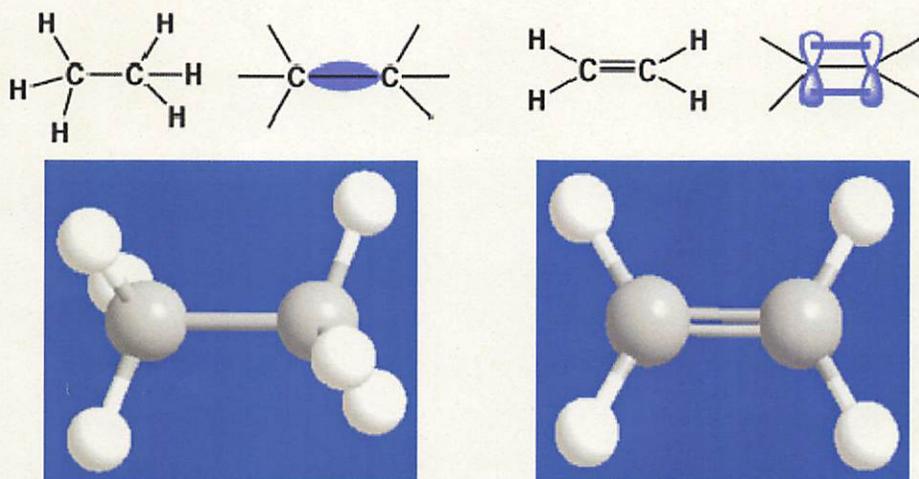


図5 : エタン分子

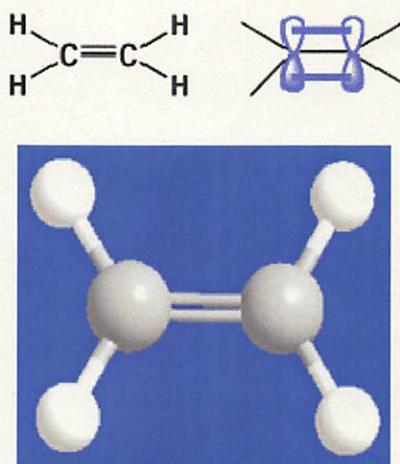


図6 : エチレン分子

さきほどのポリエンの関係を考えてみましょう。 π 電子を持った炭素原子が長くつながると、となりどうしで π 結合をつくり、結果として二重結合と単結合が交互に並んだ構造 (共役系) ができあがります (図7)。

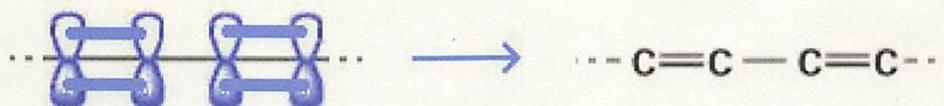


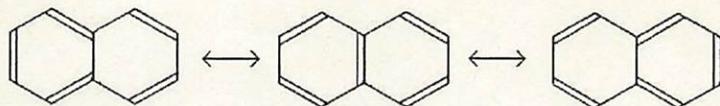
図7 : 共役系

問7 ベンゼンでは、どの原子間に π 結合ができるかによって次の2通りの共役系の形成が考えられます。下の図のベンゼン環に二重結合を書き入れ構造式を完成させなさい。



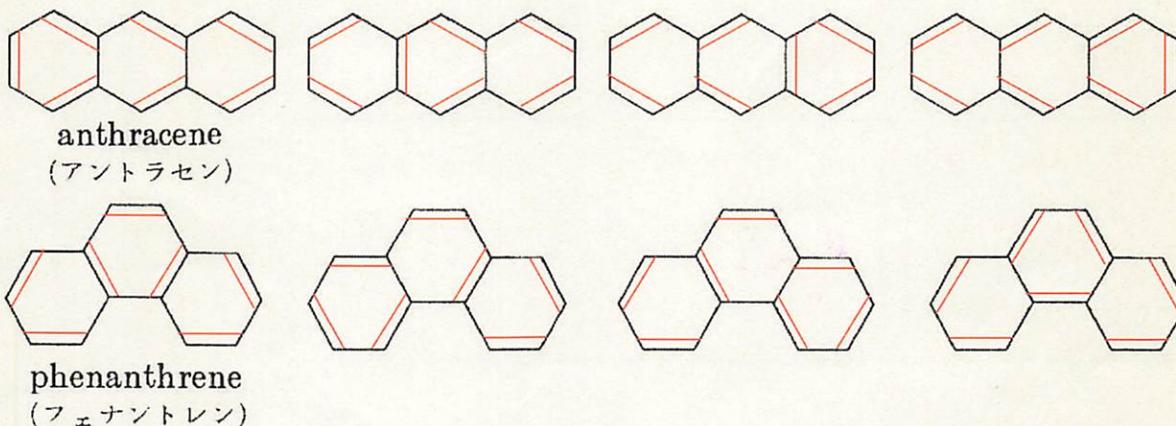
ベンゼン間の二重結合は固定されたものではなく、両方の構造を行ったり来たりしています。これを共鳴といいます。これにより、ベンゼンの炭素間距離は、単結合と二重結合の間となっています。

ナフタレンなどのように、ベンゼン環が多数連なった化合物も共鳴をします。



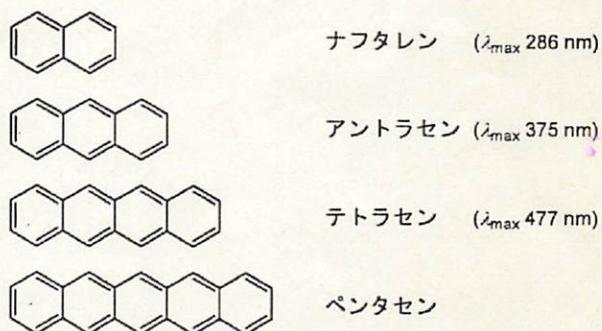
このとき、まん中の構造は、二つの環ともにπ電子を6個持っていて完全なベンゼン環に近く、3つの中では最も安定な構造であるといえます。

問8 次の化合物について、何種類の共鳴構造が考えられるか、二重結合を書き入れなさい。

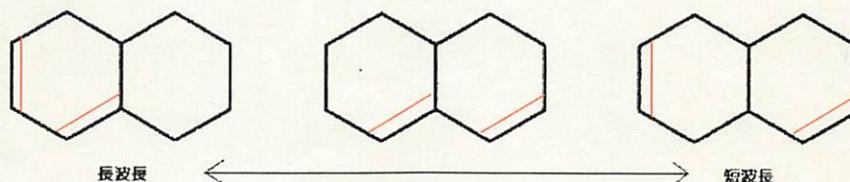
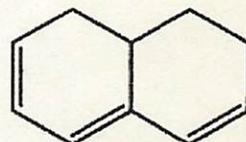


問9 ベンゼン環を含む化合物も、共役系の長さと第一吸収帯の吸収極大波長には深い関係があります。次の文中の空欄に当てはまる適当な語句または数値を記入しなさい。

右図のように、ベンゼン環を複数含む化合物を見ると環がひとつ増えるごとに λ_{\max} が約 100 nmずつ長波長側へずれていくのがわかる。このことから、ペンタセンの λ_{\max} はおおよそ 575 nm、色は 青 色であろうと予測できる。



問10 右に示した化合物に1分子の水素を付加させたところ、3種類の化合物が得られました。得られた化合物を吸収最大波長が長波長のものから短波長のものへと順に構造式を示しなさい。ただし、共役系が1つの環内にあるものは、ふたつの環にまたがって存在するものより長波長側に吸収をもつことがわかっている。

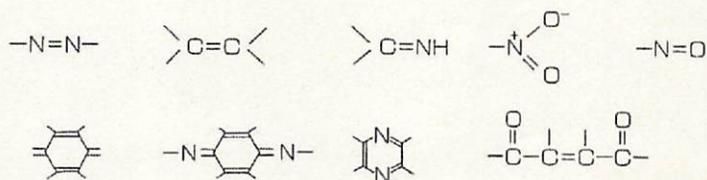


共役系と色には密接な関係があることはわかりましたね。では、どんな構造の有機化合物が色を持つのか、具体的に見ていきましょう。今では※量子力学的な結合理論がありますが、1876年にドイツのウィットが染料を合成しているうちに発色する化合物の特徴をまとめた発色理論が非常にシンプルでわかりやすいので、まずその理論について学んでみましょう。

※原子や電子を扱う非常に小さなスケールでの物理学

I. 発色団

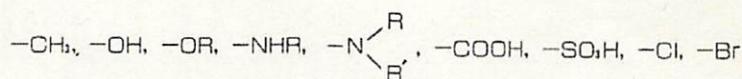
分子内に**発色団**といわれる二重結合を含む原子団をもたなければならないが、これが単独のときは発色せず、**共役**して初めて発色する。この共役系が伸びるにつれて吸収する光の波長は長波長側に移って可視光が吸収されるようになり、色が濃くなる。



発色団の例

II. 助色団

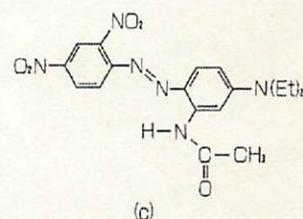
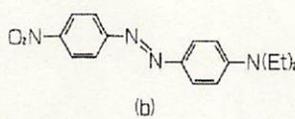
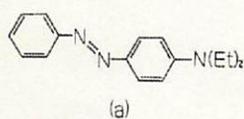
発色団の他に**助色団**を適当な位置につけると、基本構造は同じでも吸収する光の波長が変わり、色を変えることができる。



助色団の例

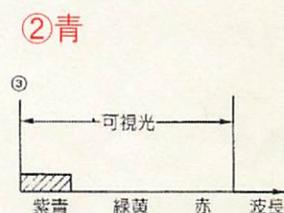
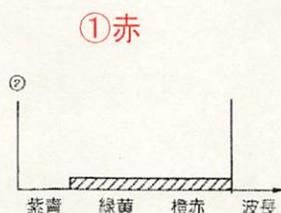
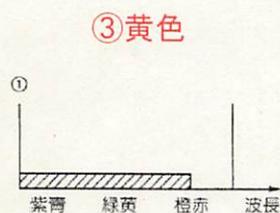
問 11 下図〔A〕に示した化合物の吸収光を、〔B〕からそれぞれに当てはまるものを選び、さらに化合物の色を考えなさい。

〔A〕



Et はエチル基を示す

〔B〕



斜線部分は吸収される光

もっと詳しく・・・

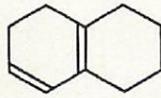
ジエン構造と吸収極大波長との関係を示す Woodward-Fieser 則という法則がある。

次のルールに従って、与えられた波長を合計していくと吸収極大波長にほぼ一致する。

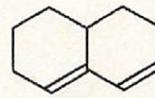
I. A. ひとつの環の中に共役二重結合が存在する場合・・・253 nm (図A)

B. ひとつの環の中には共役二重結合がなく、ふたつの環にまたがって存在する場合・・・214 nm (図B)

上記のいずれかが基本値となり (Aを優先)、以下、加算していく。

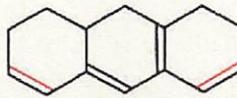


図A



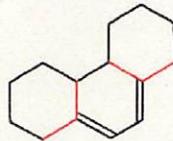
図B

II. Iの共役二重結合がさらに他の二重結合へ共役している場合・・・1つにつき30 nm (図C)



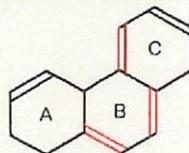
図C

III. 共役二重結合を構成する炭素原子に結合しているアルキル置換基 (環残基)・・・1つにつき5 nm (図D)



図D

IV. 環の外に直接結合している二重結合 (それぞれの環について数える)・・・1つにつき5 nm (図E)

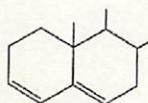


図E

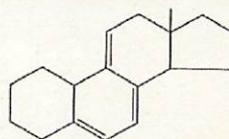
V. 以下の基が共役二重結合を構成している炭素に結合している場合 (1つにつき)

-OR (Rはアルキル基) 6 nm -SR 30 nm -Cl, -Br 5 nm

問題： 以上の法則に従って、下に示した構造の物質の吸収極大波長を計算して、実測値と比較してみなさい。



実測値 234 nm



実測値 324 nm

第2講目

実験1. 色素Iの合成

～ジアゾカップリング反応を利用して色素を合成する～

実験の流れ

- ・ ジアゾ化とカップリング反応を用いて色素を合成する。
- ・ 合成した色素に酸・塩基を加え、色の変化を見る。
- ・ 合成した色素は何か、考察する。

準備する薬品

- ・ ジメチルアニリン ・ 亜硝酸ナトリウム
- ・ 炭酸ナトリウム ・ スルファニル酸
- ・ 3.0mol/L 塩酸
- ・ 2.0mol/L 水酸化ナトリウム水溶液

必要な器具

- ・ ビーカー (200mL) ・ 試験管 3
- ・ ピペット 2 ・ スポーテル 2 ・ 葉さじ
- ・ 蒸留水 ・ 氷 ・ ガラス棒 ・ 温度計
- ・ 試験管立て

(1) ジメチルアニリン塩酸塩溶液をつくる

・ 試験管中で、3 mol/L塩酸1mLに、ジメチルアニリンを2～3滴混ぜ、氷冷しておく。

(2) 亜硝酸ナトリウム水溶液をつくる

・ 試験管中で、1 mLの水に、スポーテル1～2杯の亜硝酸ナトリウムを溶かし、氷冷しておく。

(3) スルファニル酸溶液をつくる

- ・ 試験管に2mLの水を入れる。これにスポーテル2杯の炭酸ナトリウムを入れ溶解させる。
- ・ さらに小さじ1杯のスルファニル酸を加え、手で暖めながらガラス棒でかき混ぜ、溶解させる。

(4) スルファニル酸ジアゾニウム塩をつくる

- ・ (3)の溶液を氷水で0～5℃に冷やしながら (2)の亜硝酸ナトリウム水溶液を加え、溶けるまでかき混ぜる。
- ・ さらに、3.0 mol/L塩酸 2 mLを攪拌しながらゆっくり加える。赤っぽい溶液になる。

(5) カップリングさせる

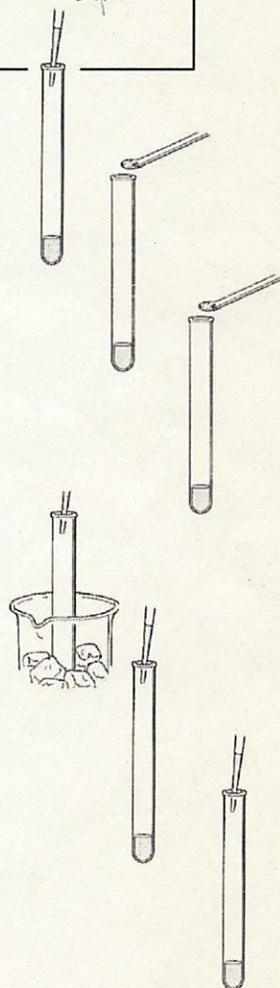
・ (4)のスルファニル酸ジアゾニウム塩に、(1)のジメチルアニリン塩酸塩溶液をかき混ぜながら加える。

(6) 結晶を析出させる

- ・ 2mol/L 水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり加えてナトリウム塩をつくる。
(完全にオレンジ色の塩になるまで十分に加える)

(7) 性質を調べる

・ (6)で得られた結晶を少量マイクロプレートにとり(2カ所)、水に溶かす。塩酸と水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ加え、色の変化を見る。



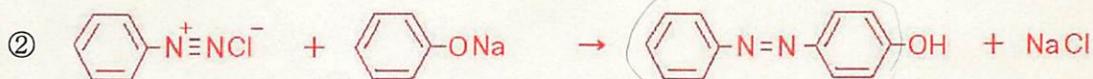
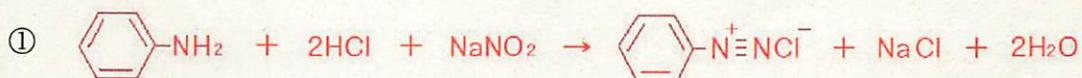
考察1: 色素 I について考えてみよう

～実験 I で合成した色素について、以下の空欄を埋めながら考察しなさい～

復習: ジアゾカップリング反応

- ① アニリンを塩酸に溶かしたのち、氷冷しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、
塩化ベンゼンジアゾニウム が生成する。この反応は ジアゾ化 と呼ばれる。
- ② フェノールを水酸化ナトリウム水溶液に溶かし加えると カップリング が
 進行し、橙色の p-ヒドロキシアゾベンゼン が生成する。

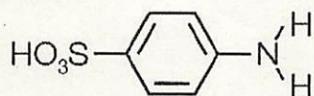
これらの反応を、化学反応式で表しなさい。



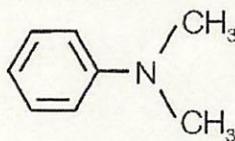
①の反応を氷冷しながら行うのはなぜですか。

分解してフェノールと窒素になるため

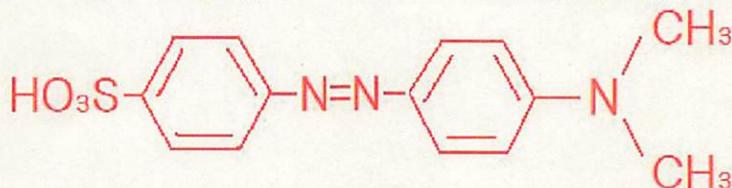
実験 I で合成した色素の構造式を書きなさい。使用した試薬の構造式は次のとおりです。



スルファニル酸



ジメチルアニリン

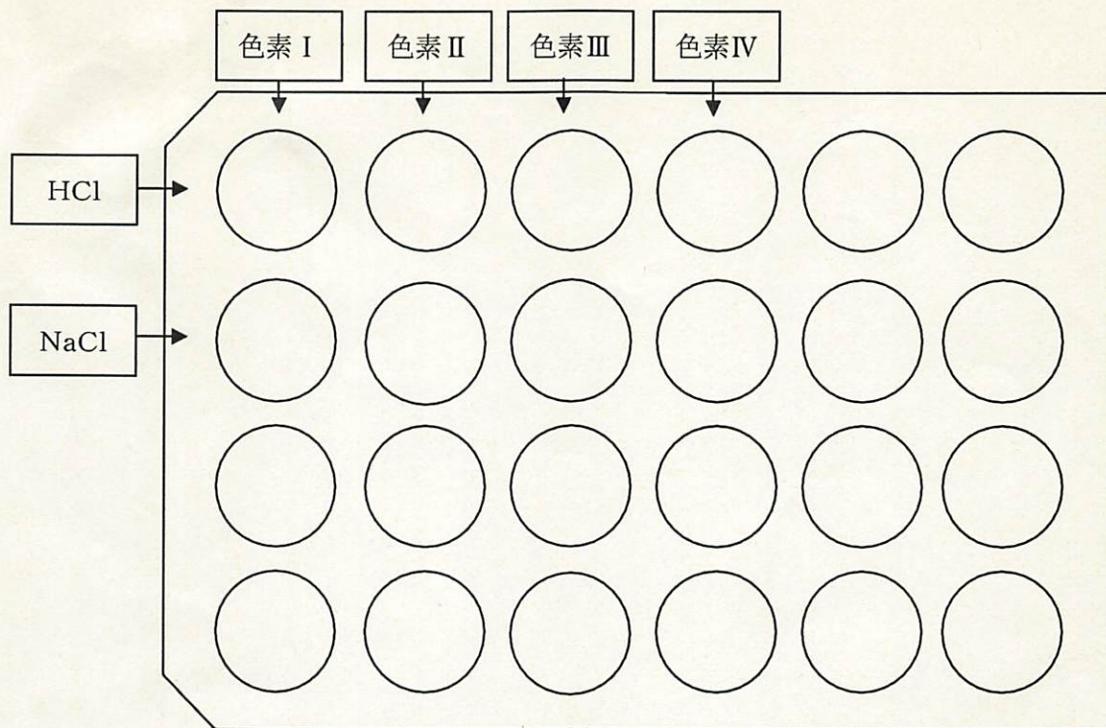


実験で得られた色素を少量ずつマイクロプレートにとり、水で薄めなさい。
 その後、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を加えて色の変化を確認しなさい。

この溶液は、酸性では 赤 色に、塩基性では 黄 色に変わった。

これまで学習した中で、このような物質はありませんでしたか？

メチルオレンジ



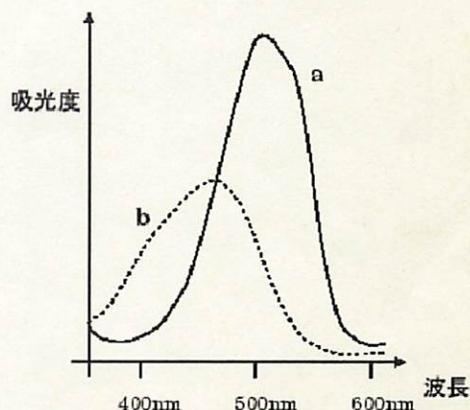
問 12 問 1 の表を参考にして、メチルオレンジに関して、次の文中の空欄に当てはまる語句を補いながら考察しなさい。

メチルオレンジは pH ~ を境目にして、それより塩基性側では 色に見える。つまり 色の光 (吸収極大 nm) を吸収している。

それを酸性にすると (H⁺を加えると) 今度は 色に見えるようになる。つまり 色の光 (吸収極大 nm) を吸収するようになる。

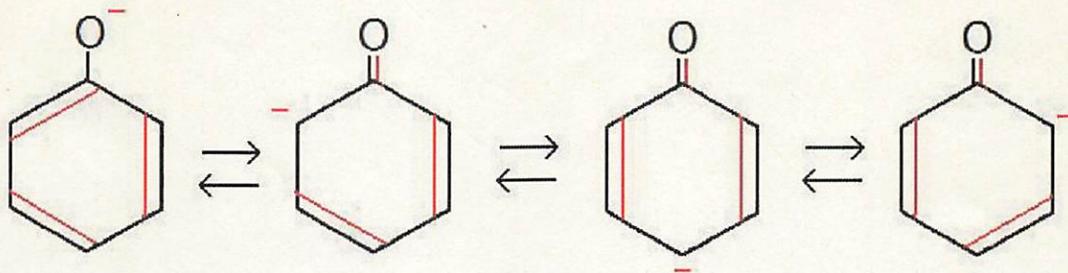
このことより、H⁺は、メチルオレンジの構造に対して、共役系を する何らかの反応を起こしていることが予想される。

右図は、メチルオレンジの吸収を示したものであるが、a が 性、b が 性のものである。



では、次にフェノール（フェノキシドイオン）の共鳴構造について考えてみましょう。

フェノールは水溶液中でわずかに電離してフェノキシドイオンを生じます。フェノキシドイオンは、以下のような共鳴構造を持ちます。



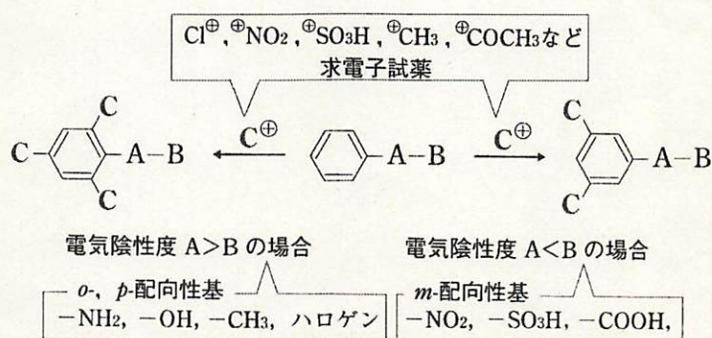
ベンゼン環にヒドロキシ基が結合すると、酸素原子の非共有電子対がベンゼン環のπ軌道と重なり合い、ベンゼン環に向かって電子が流れ込むこととなります。このような置換基の性質を**電子供与性**といいます。

この影響はヒドロキシ基に対して、**オルト**位または**パラ**位に現れます。そこにニトロ基 (NO_2^+) がやってくると、電気密度の高い**オルト**位または**パラ**位に結合するので、このような置換基を**オルト-パラ配向**性といいます。

一方、ニトロ基のように、ベンゼン環に直接結合する原子 (N) に共有電子対がない場合は逆にベンゼン環から電子を引き寄せることとなります。このような置換基の性質を**電子吸引性**といいます。

この影響で、置換基に対して**メタ**位の電子密度が高くなります。このような置換基を**メタ配向**性といいます。

その他の *o*、*p*-配向性 および *m*-配向性の置換基は次のとおりです。

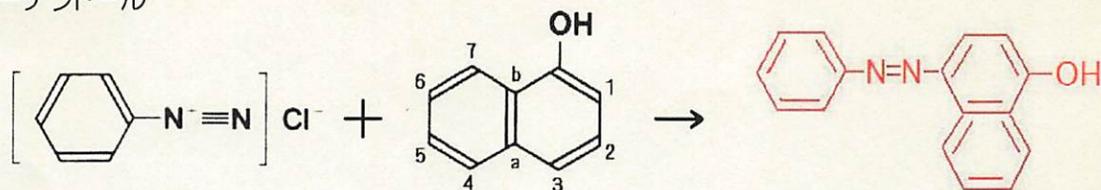


問 13 ベンゼンから*m*-クロロアニリンを合成したい。次の手順をどの順序で行ったらよいか考えなさい。

- ア スズと塩酸を加えて加熱する
- イ 塩化鉄(III)を触媒として塩素を反応させる
- ウ 濃硫酸と濃硝酸を加えて加熱する

問 14 次のカップリング反応でできる化合物の構造式を、空欄を埋めながら考察しなさい。

i) 1-ナフトール



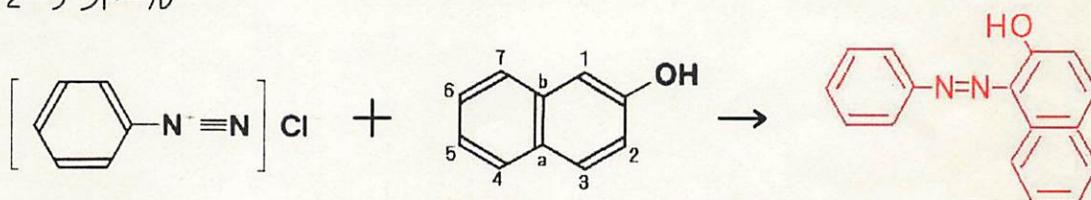
1-ナフトールのどの位置にジアゾ基がカップリングするか考える。

1-ナフトールを構成する 個の炭素原子のうち、 と の炭素には水素原子が結合していないので、反応はおこらない。電子 性のヒドロキシ基は、 配向基であるが、その影響は左側の環まではあまり及ばない。したがって、反応するのは右側の環のうち または の炭素であろうと予測できる。

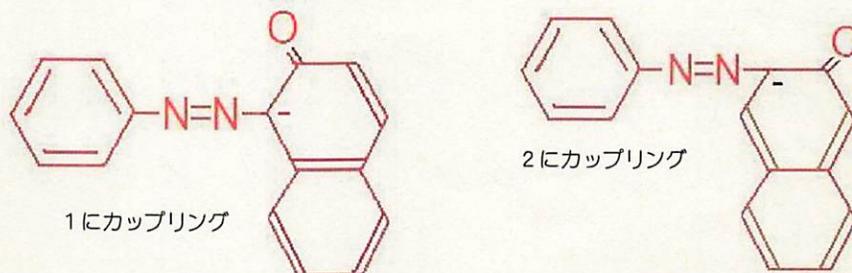
【考察】最終的にカップリングするのはどの炭素か判断し、構造式を書きなさい。また、そう判断した根拠は何ですか。

この色素はオレンジ I とよばれる色素です。

ii) 2-ナフトール



2-ナフトールの場合も、同様に または の炭素に反応すると考えられるが、ふたつの共鳴構造を考えたときに、下図のようになる。



1にカップリングした場合、下の環がπ電子を 個持った完全なベンゼン環になるのに対して、2にカップリングした場合、上下の環ともπ電子を 個しか持たない不安定な構造になります。したがって、2-ナフトールは1の炭素にカップリングした化合物が生成するのです。この色素はオレンジ II とよばれ、「オイルオレンジ」の商品名で実用化されています。

第4講目

実験2. 色素Ⅱの合成

～濃硫酸脱水を利用して色素を合成する～

実験の流れ

- ・ 濃硫酸による脱水反応を用いて色素を合成する。
- ・ 合成した色素に酸・塩基を加え、色の変化を見る。
- ・ 合成した色素は何か、考察する。

準備する薬品

- ・ 無水フタル酸
- ・ フェノール
- ・ 濃硫酸
- ・ 2.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液
- ・ 1.0 mol/L 硫酸

必要な器具

- ・ 試験管
- ・ ピペット
- ・ スパーテル
- ・ ガラス棒
- ・ 試験管立て
- ・ 蒸留水
- ・ 試験管ばさみ

(1) 反応物を混ぜる

- ・ 無水フタル酸とフェノールをそれぞれスパーテル1杯とり、試験管に入れる。
- ・ 器壁に伝わらないように濃硫酸2滴をピペットで加え、ガラス棒で均一になるようかき混ぜる。

(2) 加熱脱水する

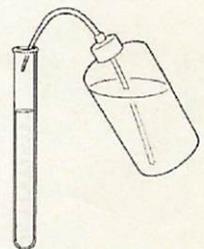
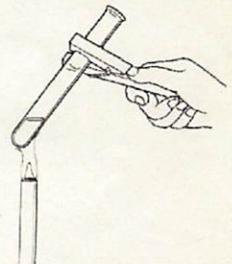
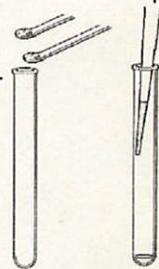
- ・ 試験管ばさみで持ち、振り混ぜながら弱火で5～10秒間加熱すると、すぐに赤色に変色し液状化する。ガラス棒でかき混ぜる。この操作をさらに2～3回繰り返す。

(3) 精製する

- ・ 数分間放冷し、試験管が手で触れて少し温かいくらいの温度になったら、蒸留水を試験管の7分目くらいまで注ぎガラス棒でかき混ぜる。
- ・ 反応混合物をろ過し、ろ液をビーカーに集める。

(4) 色の変化を確かめる

- ・ ろ液をマイクロプレートにとり、蒸留水で薄める。
- ・ 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ加え、色の変化を見る。



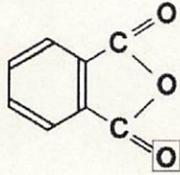
考察2: 色素Ⅱについて考えてみよう

～実験3で合成した色素について、以下の空欄を埋めながら考察しなさい～

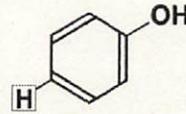
実験3で合成した色素の構造式を書きなさい。使用した試薬の構造式は次のとおりです。

このとき、濃硫酸によって脱水される原子は、図中の□で囲んだ原子です。

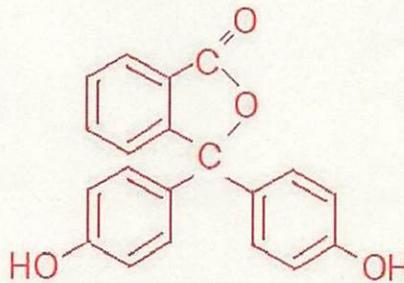
無水フタル酸1分子に対して、フェノールが2分子結合した物質です。



無水フタル酸



フェノール



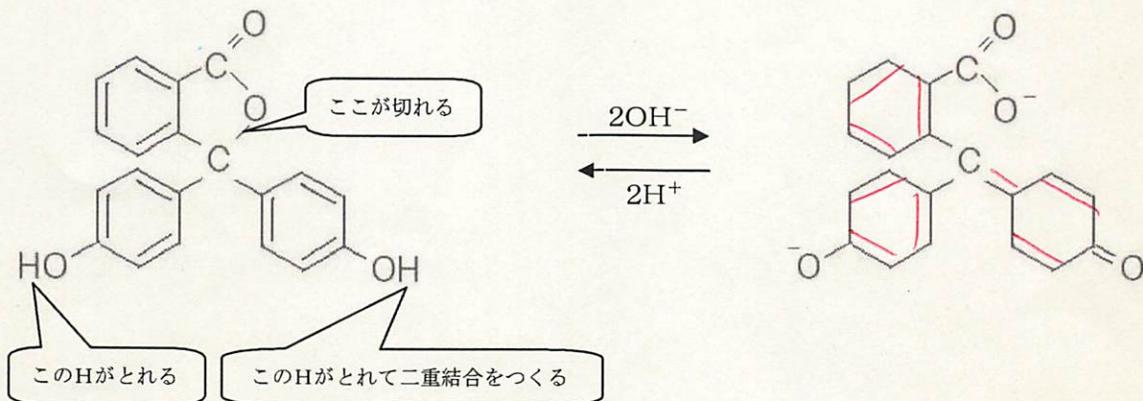
変色域 8.3 ~ 10.3

実験操作(4)によって、この色素は酸性溶液中では 色、塩基性溶液中では 色になることがわかる。

これまで学習した中で、このような物質はありませんでしたか？

この色素は塩基性条件になると、左下図に示した変化がおこります。どのような構造に変化すると考えられますか。

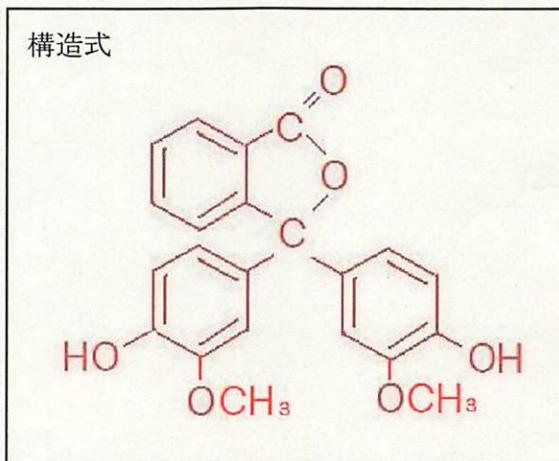
【ヒント】塩基性になると赤くなるということは、共役系が伸びているということ



実験3. 色素Ⅲの合成

フェノールフタレインを合成したのと全く同じ手順（実験3）で、フェノールのかわりに2-メトキシフェノールを用いて色素を合成してみましょう。2-メトキシフェノールとは、フェノールの水酸基から見て2番の炭素にメトキシ基（ CH_3O -）が置換基として結合した物質です。

問19 得られる化合物の構造式を書きなさい。そしてこの物質がどんな性質を持った物質か予測してみましょう。



性質

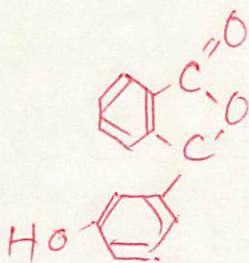
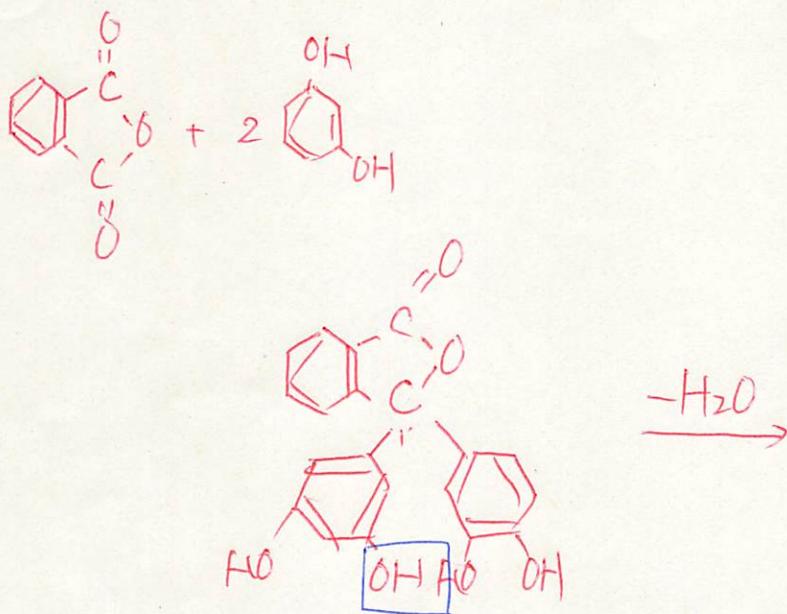
酸性では無色だが、塩基性になると赤より長波長側へ極大吸収がシフトするため青く変色する色素

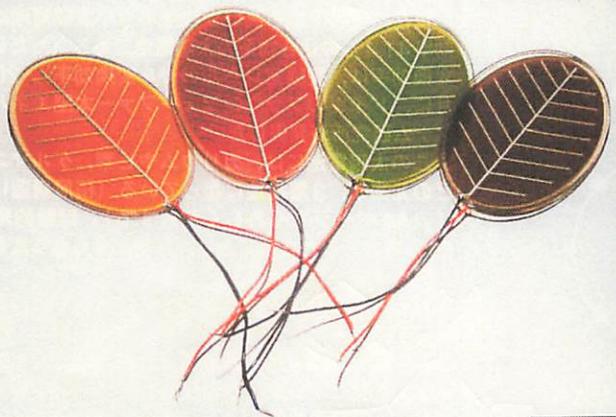
では、実際に合成をして確かめてみましょう。

実験4. 色素IVの合成

最後に、フェノールのかわりにレゾルシノールという物質を使って同じ実験をしてみましょう。

レゾルシノールは、正式な命名法（IUPAC命名法）では、1,3-ジヒドロキシベンゼンとい
います。同じように構造式を書き、性質を予測した上で実験してみなさい。





携帯電話

本体の色にあわせた太陽電池を搭載

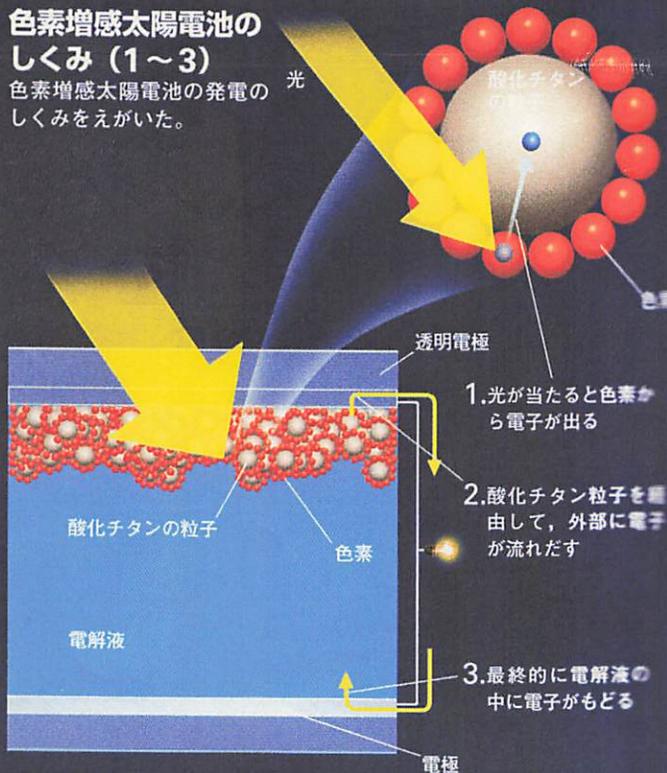
窓 (ステンドグラス)

窓全体で発電



色素増感太陽電池のしくみ (1~3)

色素増感太陽電池の発電のしくみをえがいた。



プレーヤー
太陽電池を搭載

ノートパソコン
太陽電池を搭載

色素増感太陽電池のしくみを示したイメージイラスト。色素増感太陽電池は、透明な電極にはりつけられた酸化チタンの粒子、粒子を着色する色素、そして電解液で構成されている。

光が色素にあたると、色素から電子が発生し (1)、酸化チタン粒子を經由して外部回路に流れる (2)。色素に同時発生したホールは、電解液から電子を受けとる。その後、外部回路に流れた電子は、最終的に電解液にもどる (3)。