

テーマ3

「触媒」を使って七色に光る色素をつくってみよう

山梨大学工学部応用化学コース

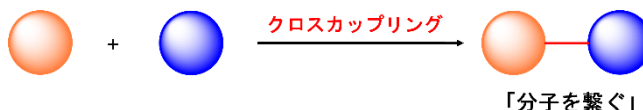
山本結生

【はじめに】

私たちの身の回りや自然界では、様々な「色」があり、炭素を中心とする元素で構成された有機化合物は、古くから染物や絵の具などに活用されてきました。

物質はその構造や性質によって特有の波長の光を吸収する特性があり、分子構造の基となる炭素-炭素結合を自由に組み替えできれば様々な色や機能性を物質に付与することができます。特に、ベンゼン環などの芳香環を連結していくと、光照射などによって物質自体が発光する（蛍光）ことが知られており、最近ではこの特徴を巧みに利用した機能性材料の開発や結合形成法の研究が進んでいます。

2 つ以上の化合物を炭素-炭素結合で繋ぐことをクロスカップリングといいます。日本では世界に先駆けて触媒（反応性をコントロールしたり、

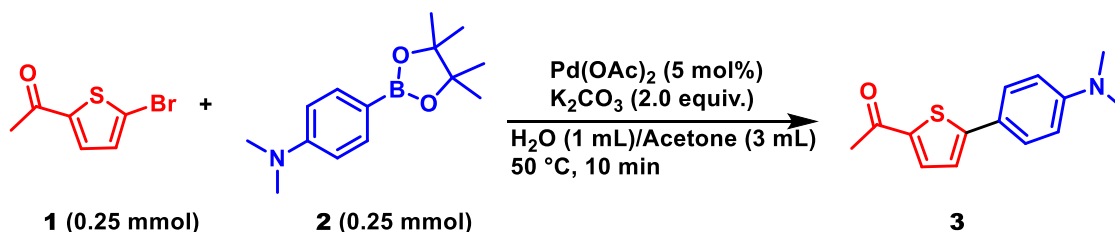


反応速度を加速する魔法の粉)を用いた研究が盛んに行われており、2010 年にはパラジウム触媒・有機ハロゲン化合物・有機ホウ素試薬を用いた鈴木・宮浦クロスカップリングがノーベル化学賞を受賞しています。

今回の体験教室では、蛍光物質を鈴木・宮浦クロスカップリングにより合成し、その発光特性や溶解させる溶媒による発光色の変化などについて実際に確かめてみましょう。

【実験概要】

○ 鈴木・宮浦クロスカップリングによる蛍光色素合成
(反応式)



(試薬・実験器具)

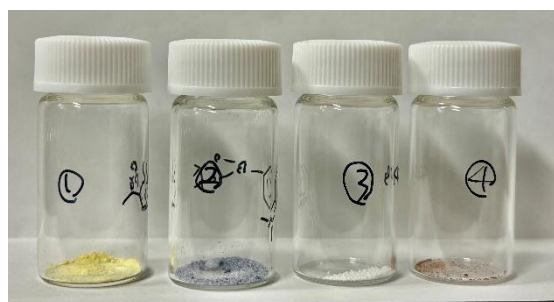
2-アセチル-5-ブロモチオフェン (化合物 1, ①)

N,N-ジメチル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)アニリン (化合物 2, ②)

炭酸カリウム (③), 酢酸パラジウム (④), 各種有機溶媒

試験管 7 本、セプタム 1 つ

実験前に、上記の試薬・器具類が全て揃っているか確認してください。



※注意事項

- ・実験中 (実験室に滞在している時間は全て)は保護メガネ・白衣・手袋を使用すること。
- ・紫外線ランプの光を直視しない。長時間、光照射をしない。
- ・実験操作時には、十分な作業スペースを確保すること。
- ・ガラス器具は割れやすいので、十分注意すること。
- ・その他、分からないことがあれば TA または教員に確認すること。

(実験操作)

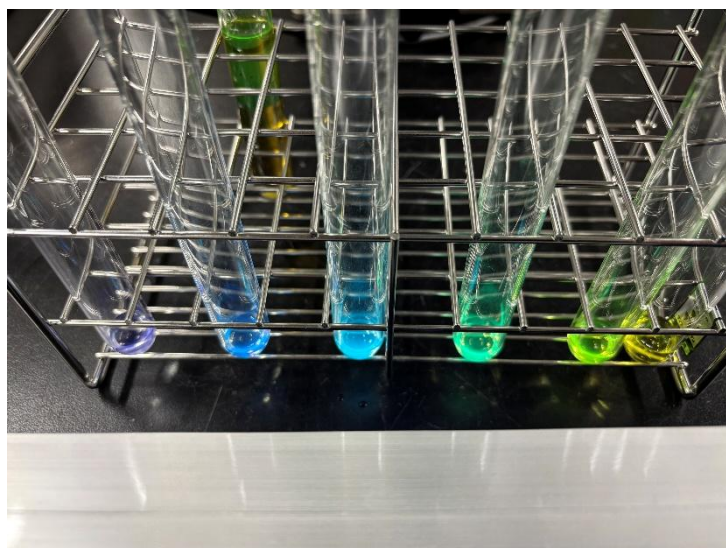
- 1) 攪拌子を入れた試験管に、化合物 **1** (0.25 mmol, 51.3 mg, ①)、化合物 **2** (0.25 mmol, 61.8 mg, ②)、 K_2CO_3 (2.0 equiv., 69.1 mg, ③)を加える。メスシリンダーで H_2O (1 mL)とアセトン (2 mL)を測り取り、それぞれ試験管に加える。その後、攪拌し化合物を溶解させる。
- 2) 酢酸パラジウム (5 mol%, 2.8 mg, ④)をアセトン 1 mL を加えて溶解させ、調製した溶液をパスツールピペットを用いて試験管に少しずつ加える。その後、セプタムを試験管上部に取り付ける。
- 3) 50 °Cに設定した水浴で 10 分間攪拌する。反応中、紫外線ランプを適宜照射しながら、反応溶液の発光の様子などを確認する。
- 4) 反応後、室温まで冷却する。

その後、 H_2O (4 mL), 酢酸エチル(5 mL)を試験管に加えてセプタムを取り付け、上下に振る (抽出操作)。

静置すると、二相に分離する (有機層は上)。



- 5) 各種溶媒 (ヘキサン、ベンゼン、酢酸エチル、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、メタノール)が入れてある試験管に、4)の操作で得られた有機層をパスツールピペットで1滴ずつ加えて、よく混合させる。
- 6) 紫外線ランプ (波長 365 nm)を各溶液に照射し、発光色の変化について観察する。



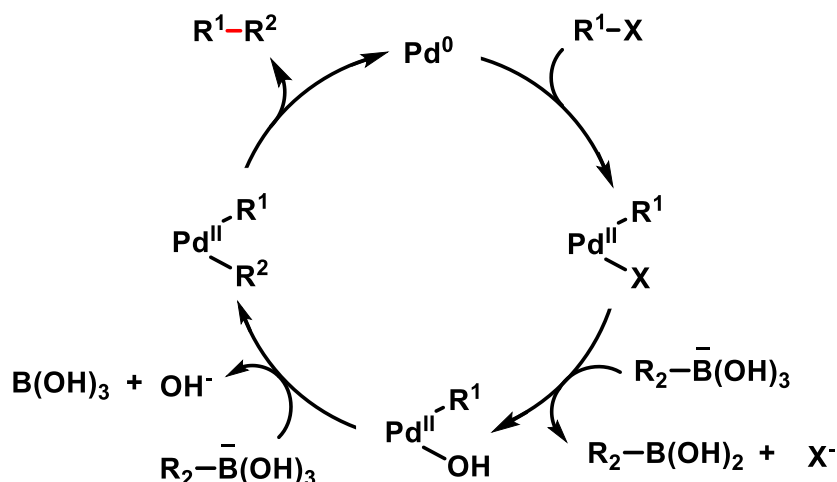
【結果・考察】

1. 触媒を加えて反応すると、溶液はどのように変化しましたか？

2. 合成した色素を溶媒に溶解させると、どのようにになりましたか？

【参考】

鈴木・宮浦クロスカップリングの反応機構は以下の通りです。金属を中心としたいくつもの中間体が連続的に反応することで、炭素-炭素結合の形成と触媒の再生が進んでいます。



また、今回合成した色素は溶解させる溶媒によって発光色が変わります。このような現象をソルバトクロミズムといい、溶質と溶媒間の相互作用が物質の吸収スペクトルを決定する基底状態と励起状態の間のエネルギー差を変化させるため、色の変化が起こります。

触媒反応を使った有機化学や機能性材料合成への応用については、以下の本やホームページが参考になると思います。機会があったら、ぜひ一度読んでみてください。

1. 諸藤達也, 「文系でも3時間でわかる 超有機化学入門: 研究者120年の熱狂」裳華房
2. 「クロスカップリング反応-基礎と産業応用-」シーエムシー
3. 「色が変わる分子〜クロミック分子〜」

https://www.chem-station.com/blog/2005/05/chromotropism.html#google_vignette