

インジゴの N-アルキル化反応とその機能性材料への応用

The N-Alkylation of Indigo and its Application to the Functional Materials.

生活工学講座 9530130 吉田 奈央

【目的】

インジゴ (Fig. 1(a)) は、水に不溶な青色の色素である。アルカリ性浴に分散させ、還元剤で還元するとロイコインジゴ (Fig. 1(b)) の水溶液になる。ここにセルロース繊維を浸して空気酸化を行うと元の不溶性染料を形成し、青い染色物が得られる。これがバット染料としての従来からのインジゴの利用法であった。

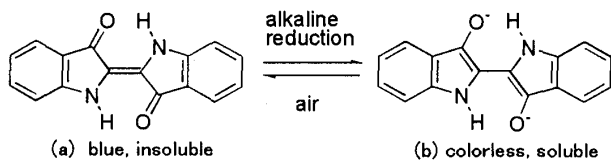


Fig. 1 インジゴの酸化・還元反応

インジゴは-NH-, >C=O 間の分子間水素結合により、重なるように配列しているため水及びほとんどの有機溶剤に対して不溶性を示す。このため本研究では-NH-をメタル化することで水素結合を切断し、有機溶剤に可溶にした。さらに N-アルキル化をすることで新たなインジゴを作り出し、上記のバット染料以外での利用の可能性について検討することにした。N-アルキル化の方法は当研究室で行われているケブラーのアルキル化反応の方法を参考にし、検討した。

又、インジゴは通常、安定なトランス型構造をしているが、分子間水素結合が切断されて分子が単独で存在するようになると紫外光を吸収した際にトランス型からシス型に異性化することが期待される。この特性について得られた溶解性インジゴで検討し、その機能性材料としての可能性を調べることにした (Fig. 2)。

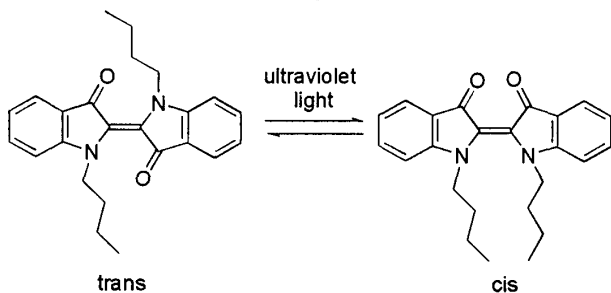


Fig. 2 N-アルキル化インジゴ(ジ置換体)の持つ可能性

【方法】

DMSO と NaH を反応容器に採り、その中にインジゴを加えて攪拌し、メタル化インジゴにした。さらにアルキル置換剤を加えインジゴの N-アルキル化反応を行った。アルキル置換剤には 1-ブromoブタン, 1-ブromoヘキサンを用いた (Fig. 3)。

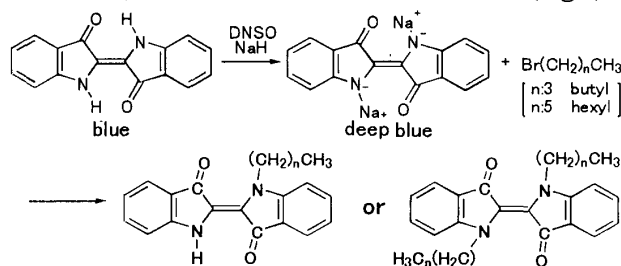


Fig. 3 インジゴのメタル化反応・アルキル化反応

反応終了後、吸引ろ過をした。ろ液を減圧蒸留して DMSO を除き、多量の水を加えて反応生成物を析出させた。固体は水で洗浄し、アセトンで抽出した後、溶媒を除去し乾燥させた。各生成物をカラムクロマトグラフィーでモノ置換体とジ置換体に分離した。生成物の構造は IR スペクトル, H^1 NMR スペクトル, UV スペクトルにより確認した。

【結果と考察】

生成物を DMSO, アセトンへの溶解性によって分類し重量測定を行った。結果を下に示す。

Table1 溶媒への溶解性による分類とその生成量(g)

生成物の分類	N-ブチル化	N-ヘキシル化
DMSO・アセトン不溶:A	0.73 (27%)	0.03 (0.6%)
DMSO 不溶・アセトン可溶:B	1.55 (57%)	0.63 (10.4%)
DMSO・アセトン可溶:C	0.43 (16%)	5.25 (89%)

※ ()内の値は生成物全体における割合を示す。

この結果より置換するアルキル基が長いほど溶解性の高い生成物が得られることが推測される。

IR スペクトル測定の結果から A はインジゴ, B・C がアルキル置換体であることが分かった。薄層クロマトグラフィーを行ったところ, B・C 共に 2 つの青色スポットが現れた。モノ置換体とジ置換体が混在しているため, カラムクロマトグラフィーによる分離を試みた。まず生成物 D が, 続いて

生成物 E が溶出した。D は針状結晶であった。溶出量の比は 7 : 1 (E:D) であった。E, D に対し IR スペクトル測定を行った結果を示す (Fig.4)。

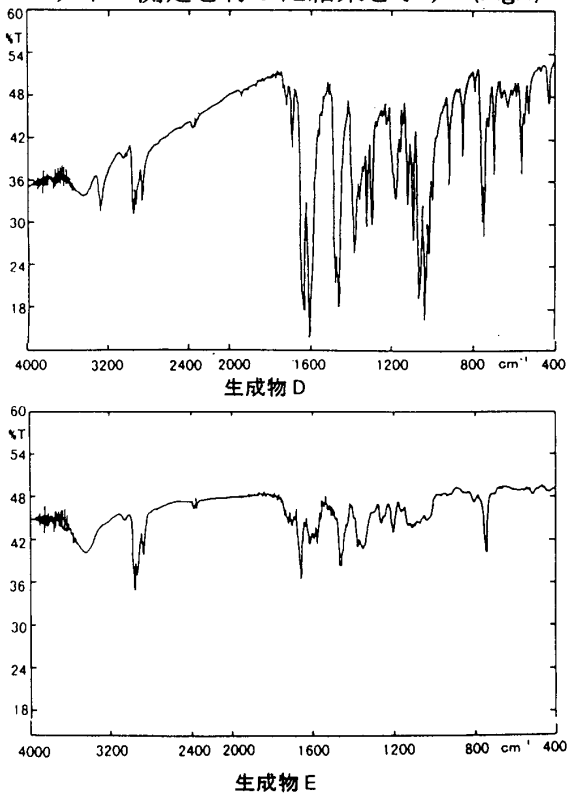


Fig. 4 IR スペクトル

生成物 D でインジゴ特有の N-H 振動 (3280cm^{-1}) による吸収が残っているのに対して E ではその吸収は見られなかった。又 C-H 振動 (2930cm^{-1}) による吸収強度を C=O の吸収強度 (1660cm^{-1} 付近) と比較したところ、1 : 3 (D : E) の割合でアルキル化されていることが分かった。生成物 D がモノ置換体、E がジ置換体と考えられる。

次に HPLC (ODS カラム, 溶離液: CH_3OH) の測定を行った。生成物 D では単一のピークが 20 分に観察された。E では不純物も見られたが、メインピークが 35 分に現れた (Fig.5)。

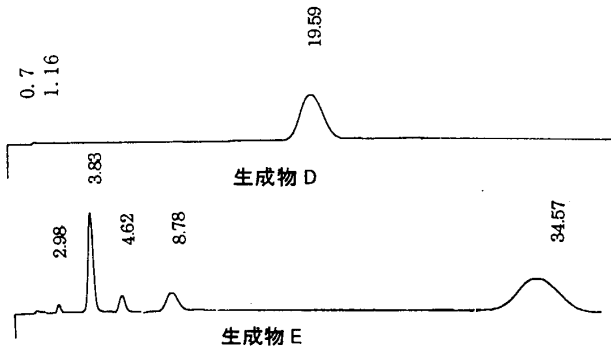


Fig. 5 HPLC クロマトグラム

さらに $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) スペクトル測定を行った。生成物 D で、-NH-の H による 2 本の吸収 (δ 10.8ppm, δ 9.8ppm) が見られた。実験室に 4 日放置した後、再びこのピークを測定すると低磁場側のピークが高く、高磁場のピークが低くなっていた。このことより D には 2 種類の -NH- が存在していると考えられ、低磁場側のピークが水素結合を形成している H に起因、高磁場側のピークが単独に存在する H に起因していると予想される。ピークが時間の経過で変化したことは単独に存在していた分子が水素結合を形成し、安定化したためと考えられる。さらに芳香族 H, アルキル基 H の比から、D はモノ置換体であるといえる。又、E にはこのピークは見られなかった。

次に UV スペクトル (溶媒: CHCl_3) を測定した結果を示す (Fig.6)。生成物 D は 640nm に大きな吸収を示し、液は青色を呈した。E は可視部においてわずかに 600nm と 400nm 付近に吸収を持ち、液の色は緑であった。各サンプルを実験室に 3 日放置した後、再び測定を行うと E の吸収が低波長側へシフトし、 600nm にあった吸収が消えていた。溶液の色は黄色であった。D ではほとんど変化は見られなかった。

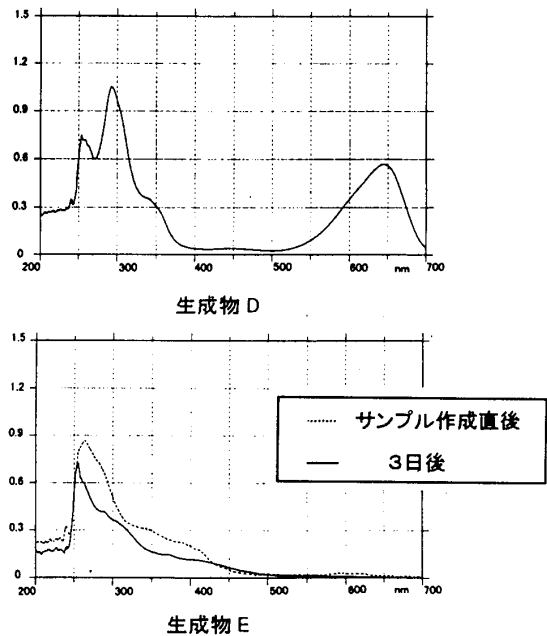


Fig. 6 UV スペクトル

ジ置換体と予想される生成物 E において、UV スペクトルの時間経過による変化がトランス型 ⇌ シス型の異性化によるものであるかを解明することが今後の研究の課題である。

(指導教官小川昭二郎)