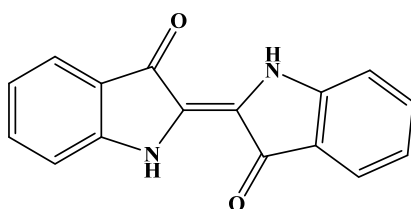


実験課題 P5. 板藍根からのインディゴの抽出、化学合成と絞り染め体験

インディゴは、古来より利用された繊維染料のひとつであり、今なお世界中で広く用いられる青色染料である。伝統的なデニムの青はインディゴ染色によるものである。古代においては、人類は種々の植物から天然インディゴを抽出、加工してきた。植物の例として、板藍根(ばんらんこん、radix isatidis)、タデ属インディカ(*polygonum indica*)、タイセイイ(*isatis indigotica*)、ウッドブルー、ホースブルーなどが挙げられる。しかしながら、その高価さゆえに、インディゴ染料が広範に使用されることはなかった。1879年に、バイヤー(Baeyer)がインディゴの化学合成法を開発した。これは今日ではバイヤー-ドリュースェンインディゴ合成法(Baeyer-Drewsen indigo synthesis)と呼ばれる

漢方薬の原料として広く用いられる板藍根は、清熱、解毒、涼血、咽頭痛の緩和などの薬効がある。それと同時に、染料としても長い間利用されており、その用途は多岐にわたる。板藍根の主要な染色成分はインディゴである。インディゴは青色の粉末であり、水やアルコールにわずかに溶ける。分子式は $C_{16}H_{10}N_2O_2$ 、融点は $390-392^{\circ}C$ である。構造式は下記のとおりである。



インディゴは板藍根の中ではインドキシルグリコシドとして存在する（訳注：原文では indigo glucoside と記載されていたが、インドキシル β -D-グルコシド、インディカンのことを指していると思われる）。インディゴは2分子のインドキシルグリコシドが縮合して生成する。インドキシルグリコシドは水やエタノールに容易に溶解するが、インディゴはわずかにしか溶けない。

化学試薬

化学式	名称	状態	GHS 危険有害性情報
CH ₄ N ₂ O ₂ S	二酸化チオ尿素	固体	H251, H302, H315, H319, H335
CaO	酸化カルシウム	固体	H315, H318
NaOH	水酸化ナトリウム	固体	H290, H314, H318
NaCl	塩化ナトリウム	固体	危険性なし
NaOH	水酸化ナトリウム水溶液 (3 mol L ⁻¹)	水溶液	H290, H314, H318
C ₂ H ₅ OH	エタノール水溶液 (75%)	水溶液	H225, H319
C ₂ H ₅ OH	エタノール水溶液 (95%)	水溶液	H225, H319
H ₂ O ₂	過酸化水素水 (30%)	水溶液	H302, H315, H318, H333, H335
C ₃ H ₇ NO	N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)	液体	H226, H303, H312, H319, H332
C ₇ H ₅ NO ₃	2-ニトロベンズアルデヒド	固体	H302, H315, H319, H335
C ₃ H ₆ O	アセトン	液体	H225, H316, H319, H336
CHCl ₃	トリクロロメタン (クロロホルム)	液体	H302, H315, H319, H331, H351
C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	インディゴ	固体	H335
H ₂ O	蒸留水	液体	危険性なし

ガラス器具・装置

- 1 精密天秤 (最小表示 0.1 g)
- 3 ガラスビーカー (250 mL × 2, 100 mL)
- 3 メスシリンダー (100 mL, 50 mL, 10 mL)

- 1 三角フラスコ (50 mL)
- 1 乳鉢
- 1 ガラス棒
- 1 ブフナーろうと
- 1 吸引瓶
- 1 パスツールピペット
- 1 メスフラスコ, 10 mL
- 1 紫外可視分光光度計 (訳注:問題文に登場せず)
- 1 石英分光セル (訳注:問題文に登場せず)
- 1 はさみ
- 1 ピンセット

その他の使用品

pH 試験紙

薄層クロマトグラフィー(TLC)用プレート、キャピラリー、展開槽

薬包紙

ろ紙

スパチュラ

綿布

板藍根の粉末あるいは枝葉[タデ属インディカ(*Polygonum indica*)、タイセイ(*Isatis indigotica*)、ウッドブルー、ホースブルーでも代替可能]

実験手順

注意: (a) 抽出実験では板藍根を一定の時間浸潤させる操作を要するが、この間目を離してはいけない。(b)手袋を着用すること! 過酸化水素水には強力な酸化作用がある。もし皮膚に付着した場合は、ただちに流水で洗い流すこと。(訳注:皮膚が白く変色し、激しい痛みを伴う)(c)二酸化チオ尿素を加えた後は、染色液は強アルカリ性で強い還元性を持つ。やけどに注意すること!

I. 板藍根からのインディゴの抽出

1. 板藍根粉末 5.0 g を 250 mL ビーカーに加える。(新鮮な板藍根の枝葉 15.0 g で代替しても良い。この場合、前もって細かく切断しすりつぶしておくこと)
2. 75%エタノール水溶液 100 mL を加え、30 分間浸潤させる。(補足:この間、下の写真に示すように、絞り染めに使う布を糸で括っておくとよい。布は綿布が望ましい)



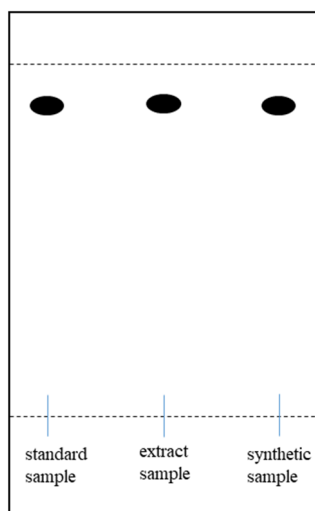
3. 蒸留水 50 mL と酸化カルシウム 2.0 g をビーカーに加えてよく混ぜる。
4. 3 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH が 9-11 の範囲に収まるように調整し、30 秒待つ。
5. 30%過酸化水素水を滴下する。溶液中に多量の青色の物質が出現して、インディゴの青色沈殿が生じる。
6. 吸引ろ過して、暗青色の固体をろ取する。母液は染色用に保存する。ろ取した固体を 95%エタノール水溶液 (2 mL × 3) で洗浄し、続けて蒸留水 (2 mL × 3) で洗浄する。
7. 80 °C のオーブンで 1 時間加熱して、高純度のインディゴ粉末を得る。

II. インディゴの合成

8. 2-ニトロベンズアルデヒド 0.1 g とアセトン 2 mL を 50 mL 三角フラスコに加え、固体が解けるまで振とうさせる。
9. 蒸留水 25 滴(約 1.25 mL)と 3 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液 15 滴(約 0.75 mL)をゆっくり加え、インディゴの暗色沈殿を形成させる。そのまま静置し、10 分間反応させる。
10. 吸引ろ過で結晶をろ取し、ろ液が無色になるまで蒸留水で結晶を洗浄する。
11. 結晶を 95%エタノール水溶液 2 mL で 3 回洗浄する。

III. インディゴの分析

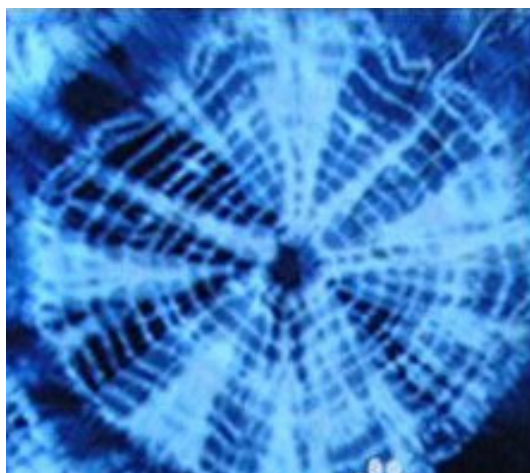
12. TLC 分析: 展開溶媒はクロロホルム:エタノール = 9:1 (V/V)。下の図に示すように、Rf 値、スポットの形状、色が標品と一致するかを確認する。



訳注) standard sample: 標品、extract sample: 抽出品、synthetic sample: 合成品

IV. インディゴを使った絞り染め

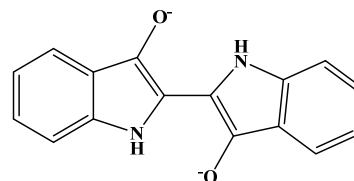
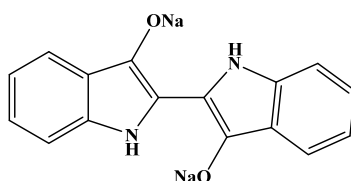
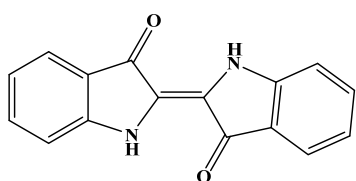
13. 二酸化チオ尿素 0.70 g、水酸化ナトリウム 0.70 g、塩化ナトリウム 0.10 g を板藍根の母液に加え、均一になるようにかき混ぜる。
14. 絞った布を溶液に 5 分間浸す。(デザインはあなた次第である。)
15. 布を取り出して 100 mL ビーカーに入った 30%過酸化水素水 40 mL に浸す。
16. 布を取り出して洗濯用洗剤に 5 分間浸し、余分な染料を洗い流す。
17. 室温で乾燥させて、下の写真のようにまだら模様染まった布を得る。



問題

1. 二酸化チオ尿素は染色過程で最初に加える。これはインディゴの水への溶解性を高め、布繊維にしっかりと固着させるためである。このときインディゴはインディゴ白へと変換される。この構造式は(1)である。その後 NaOH を加えると、構造式は(2)となる。次に NaCl を加えると、構造式は(3)となる。最後に過酸化水素水に浸すことで、構造式は(4)となる。

構造式(1)~(4)を書け。



2. インディゴ染色で起きる化学反応を記述せよ。

3. **A, B, C** の溶解性の順番は、() < () < () である。