

実験で学ぶ化学

V. 色で測る

渥美みはる・佐藤真理

(Received January 15, 2013)

はじめに

著者らは、これまでに高分子の合成と性質、物質の平衡、生体関連物質をテーマにした学生実験を紹介してきた¹⁾。今回は金属錯体および植物色素の色を利用した学生実験を紹介する。具体的なテーマは以下の通りである。

1. 溶媒の極性とソルバトクロミズム
2. 植物色素によるpH測定

物質が特定の波長の可視光線を吸収すると、その物質は着色して見える。物質は吸収した光の補色を示す。例えば赤い光を吸収すると、その物質は緑色に見える。

世の中には様々な色の物質が存在する。例えば、金属錯体の多くは着色して見える²⁾。錯体とは、主に金属原子やイオンを中心にして、他の原子、イオン、原子団、分子などが配位して構成される原子集団である³⁾。生体内には様々な錯体が存在し、生命の営みにおいて重要な役割を果たしている²⁾。血液中に含まれるヘモグロビン、血糖値をコントロールするインシュリン、光合成に不可欠な葉緑素なども錯体である。また、様々な錯体が合成され、日常生活で多いに役に立っている²⁾。例えば、色素の多くは錯体である。最近では、郵便番号自動認識にバーコードが用いられるが、そのインクに紫外線を吸収する金属錯体が用いられている。抗菌剤や医薬品などの医療分野でも錯体は活躍している。さらに、化学反応の触媒や分析試薬等、化学の分野でも様々な錯体が用いられている。2001年のノーベル化学賞（野依良治氏）が金属錯体触媒を用いた不斉合成に与えられたことから、錯体が化学の分野において重要である事が分かる。金属錯体には温度やそれを溶かす溶媒の極性によって色が変化するものがある。前者の現象をサーモクロミズムといい、後者をソルバトクロミズムという^{4~6)}。

一方、自然界には様々な色の物質が存在する。特に花の色は太古の昔から人々の心を魅了してきた。花の色は豊富であり、その発色のもととなる色素の種類も非常に多いが、それらのほとんどは、カロチン類、フラボン類、アントシアン類のどれかのグループに属する⁷⁾。アントシアン類は他の植物色素と異なって連続的に幅広い色を示す特徴をもっているが、これは発色団であるアントシアニジンの構造がpHによって変化するためである。野菜や花など身近な植物体からアントシアニンを抽出し、酸性で赤色、中性で紫色、アルカリ性で青色を呈する性質を利用して溶液のpHを測ることができる。

今回紹介する実験では、これらの物質の性質を利用して溶媒の極性や水溶液のpHを調べる。

1. 溶媒の極性とソルバトクロミズム

分子の極性

電気陰性度とは2個の原子が別の原子と結合したときに、各原子がその電子を引きつける強さを数値で表したものである。有機化合物を構成する主な原子の電気陰性度を表1-1に示す。

電気陰性度の違う原子からなる分子は、分子内で電子の偏り（分極という）が生じ、電氣的にプラスの場所とマイナスの場所が生じる（前者の電荷を $\delta+$ 、後者の電荷を $\delta-$ と表す）。例えば、電気陰性度の高い酸素原子や塩素原子などを含む有機化合物では、分子内でこれらの原子が電子を引っ張るため図1-2に示したように $\delta+$ の部分と $\delta-$ の部分が見られ、分子内に電子の偏りが生じる。このような電子の偏りを分子の極性といい、極性をもつ分子を極性分子、極性を持たない分子を無極性分子という。 $\delta-$ の電荷をもつ原子から $\delta+$ の電荷を持つ原子に向かうベクトルを電気双極子といい、分子全体の電気双極子の和を双極子モーメント (μ) という (図1-1)。

表1-1. 有機化合物に含まれる元素の電気陰性度

元素	電気陰性度
H	2.1
C	2.5
N	3.0
O	3.5
Cl	3.0
S	2.5

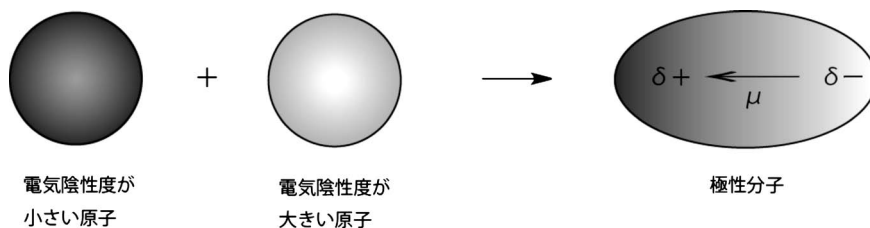
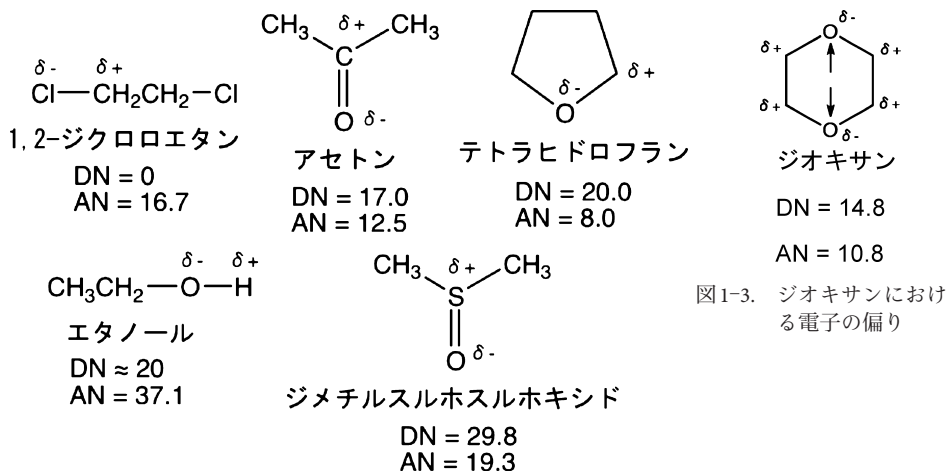
図1-1. 極性分子と双極子モーメント (μ)

図1-3. ジオキサンにおける電子の偏り

図1-2.

電気陰性度の異なる原子が結合した分子でも、極性をもたない場合がある。例えば、1,4-ジオキサンは電気陰性度の異なる酸素と酸素が結合した構造（エーテル結合）をもち分子内に $\delta+$ の部分と $\delta-$ の部分が存在し、水に溶けるが、無極性である。その理由は、図1-3に示したように、2つあるエーテル結合の電気双極子の向きが逆向きでお互いに打ち消し合い、分子全体では双極子モーメントがゼロになるからである。このように、分子の極性にはその形も重要である。

溶媒の極性とソルバトクロミズム

極性のある溶媒は、 $\delta+$ になっている部分は溶質のマイナス部分（ $\delta-$ ）と結合し、 $\delta-$ になっている部分は溶質のプラス部分（ $\delta+$ ）と結合する。言い換えれば、溶媒の極性とは、溶質のプラス部分と結合するドナー性の効果と、マイナス部分と結合するアクセプター性を合わせたものである。Gutmannら⁸⁾は溶媒のドナー性、アクセプター性の大きさの尺度としてドナー数(DN)とアクセプター数(AN)を考案した。DNやANを正確に測定するためには、高度な技術や高価な装置が必要である。一方、溶媒の大まかなドナー性やアクセプター性を簡単に知る方法がある。ある種の金属錯体は溶媒のDNやANによって、その溶液の色が変わる性質をもっている。このような色の変化をソルバトクロミズムという。例えば、ニッケル錯体である[Ni tmen acac]ClO₄を溶媒に溶かすと、溶媒のDNによって異なった色を示す。その溶液の色から溶媒の大まかなドナー性が分かる。本実験ではこのような有機金属錯体を用いて溶媒の極性を調べる。

実験 ソルバトクロミズム^{4~6), 8~9)}

金属錯体であるNi[tmen acac]ClO₄やCu[tmen acac]ClO₄を使って溶媒のドナー性を調べる。Ni[tmen acac]⁺イオンは図1-4に示したような構造からなる。

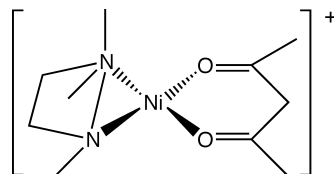


図1-4. Ni[tmen acac]⁺の構造

実験方法

試薬

金属錯体は文献⁹⁾の方法により合成した。溶媒は市販特級品をそのまま使用した。使用した溶媒は、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,2-ジクロロエタンである。これらの溶媒の構造は図1-2に示してある。

実験⁴⁾

試験管を数本用意し、それぞれに溶媒を約2 mlずつ入れる。ここに[Ni tmen acac]ClO₄をマイクロスポーテル（耳かきと同程度の大きさの薬用さじ）半分ほど加えてふりまぜて溶かす。得られた溶液の色を観察する。

銅錯体([Cu tmen acac]ClO₄)についても同様に行う。

結果

ニッケル錯体および銅錯体をそれぞれ溶媒に溶かして得た溶液の写真を図1-7（カラー

表1-2. 溶媒のDN, AN, μ (デバイ), ϵ

溶媒	DN	AN	μ	ϵ
アセトン	17.0	12.5	2.86	20.7
アセトニトリル	14.1	18.9	3.44	36.0
ベンゼン	0.1	8.2	0.00	2.3
四塩化炭素	0.0	8.6	0.00	2.2
1,2-ジクロロエタン	0.0	16.7	1.75	10.1
エタノール	~20	37.1	1.66	24.6
ジエチルエーテル	19.2	3.9	1.25	4.2
ジメチルホルムアミド	26.6	16.0	3.86	36.7
ジメチルスルホキシド	29.8	19.3	3.90	46.7
1,4-ジオキサン	14.8	10.8	0.45	2.2
エチレンジアミン	55.0	20.9	1.90	14.2
ヘキサメチルりん酸トリアミド	38.8	10.6	4.48	29.6
ヘキサン	0.0	0.0	0.00	1.9
メタノール	19.1	41.5	1.70	32.6
ニトロメタン	2.7	20.5	3.57	36.7
ピリジン	33.1	14.2	2.37	12.3
テトラヒドロフラン	20.0	8.0	1.75	7.6
トリエチルアミン	61.0	1.4	0.79	2.4
水	16.4	54.8	1.84	78.5

とが分かった。

解説

溶媒の極性によって錯体の溶液の色が変化するしくみについては文献⁶⁾に詳しく記載されているが、簡単に説明すると以下のようなになる。

[Ni tmen acac]⁺イオンの溶液中における構造を図1-5に示す。1,2-ジクロロエタンなどのドナー性の弱い溶媒は、ほとんど錯体に結合せず、錯体は平面構造をとり、赤色を呈する。ドナー性の強い溶媒は錯体と強く結合し、錯体の構造は八面体形になり、青緑色を示す。中間のDNを持つアセトンなどでは、八面体形の錯体と平面形の錯体が共存しており、赤と青緑が混ざった色になる。これとは対照的に、銅錯体の場合は、ドナー性の強い溶媒では、溶媒分子は錯体に配位して八面体形の錯体を形成する。溶媒のドナー性が低くなるに従って、溶媒が錯体に配位する力は弱くなり、配位結合が長くなる（すなわち溶媒分子が錯体の金属イオンから離れる）。さらにドナー性が弱くなると、溶媒分子は錯体から離れて配位しなくなり、錯体は平面構造をとる（図1-6）。このように、銅錯体では溶媒のドナー性の変化とともに徐々に錯体の構造が変化するため、色の変化も連続的になる。

今回は金属錯体を用いて溶媒のドナー性を調べたが、前述のように溶媒の極性はドナー性とアクセプター性を合わせたものであるため、DNが小さい溶媒でもANが大きければ、その溶媒は極性があるということが出来る。実際に、表1-2に示したように、溶媒のドナー数とアクセプター数の順序は必ずしも一致せず、DNが大きくてANが小さい溶媒や、ANが大きくてDNが小さい溶媒も存在する。また、前述のように1,4-ジオキサンは双極子

モーメントは0であり、分子全体では無極性であるが、DN (=14.8)もAN (=10.8)も中ぐらの大きさである。

まとめ

この実験は大学の講義1コマの中で簡単に行うことができ、学生の反応も良好であった。今回はDNが特に大きいピリジンを使用しなかったため、銅錯体の溶液が青緑色になる様子を観察する事ができなかったが、DNの変化に伴って色が連続的に変化する様子を観察する事ができた。同じ物質を無色の溶媒に溶かして、溶媒によって異なった色の溶液が得られる現象が印象に残るようである。また、あらかじめ溶液を作っておいてねじ口試験管などの蓋ができる容器に入れておけば、授業の中でデモンストレーションにも利用できる。

化学を専門としない学生を対象にしたが、分子(錯体)の形と色との関係を明確にすることによって、色が変わるしくみについて理解を深めることができたようである。

2. 植物色素によるpH測定

植物色素には緑色をつくりだすクロロフィルの他に、花に多様な色彩を与えている数知れない種類の色素がある。豊富な花の色をつくりだしている色素を化学構造で分けると、カロチン類、フラボノイド類(フラボン、フラボノール、アントシアン等の総称)、ベタレイン類の三つのグループに大別される⁷⁾。ベタレイン色素はごく限られた植物(サボテンやサトウダイコン等)にしか含まれないので花の色素の大部分はカロチン類かフラボノイド類ということになる。カロチン類は、赤やオレンジ、黄色の色素のグループである。花びらだけでなく、葉や根、果物などに含まれていて、ニンジン、トマト、カボチャなどの特有の色は、カロチン類によるものである。フラボン類、アントシアン類は、図2-3に示した様に、複雑な化学構造をもっているが、二つの色素のグループは互いによく似た構造を持っている。フラボノイド類は高等植物では花以外に実、葉、茎などにも存在する。構造上のわずかな違いによって、フラボン類は、薄い黄色から濃い黄色までの花の色をつくり出し、アントシアン類はオレンジ、ピンク、赤、紫、青色などかなり幅の広い色をつくり出している。フラボン類もアントシアン類も生物体の中では、図2-3 e)のシアニンの構造で示すように、ブドウ糖等の糖類と結合した配糖体として含まれている。糖類と結合することにより、水に溶けやすくなる。フラボン類やアントシアン類で大切な性質は、酸性やアルカリ性によって色が変わることである。カロチン類は酸性やアルカリ性によって、容易に色が変わることがない。フラボン類はもともと黄色の色素であるが、酸性が強くなればなるほど黄色は薄くなり、アルカリ性が強くなればなるほど黄色は濃くなる。アントシアン類の酸性とアルカリ性による色の変化は大きく、酸性では赤色、中性では紫色、アルカリ性では青色を呈する。

アントシアンはアントシアニンとアントシアニンの総称名であり、結合糖が外れたタイプ(アグリコン)をアントシアニン、その配糖体をアントシアニンとよぶ。アントシアンの色の発色団となっている部分はアントシアニンであり、図2-3 d)のシアニジンのように3個の六員環(A環、B環、C環)からなる化合物である。植物中に存在する一般



図1-7. Ni[tmen acac]ClO₄(A)およびCu[tmen acac]ClO₄(B)の溶液
 A 左から1,2-ジクロロエタン, アセトン, エタノール, ジメチルスルホキシド
 B 左から1,2-ジクロロエタン, アセトン, テトラヒドロフラン, エタノール, ジメチルスルホキシド

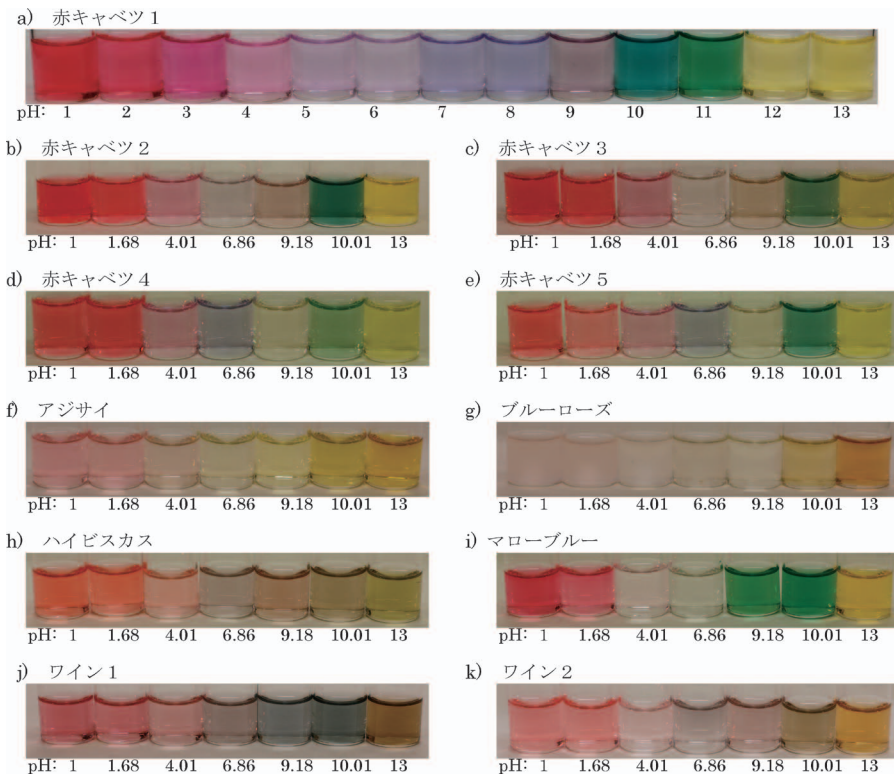


図2-1. アントシアニン色素によるpH変化

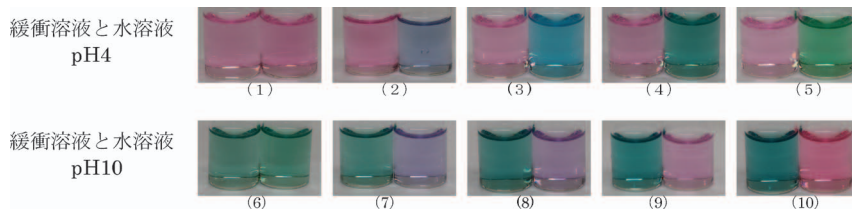


図2-2. 緩衝溶液と水溶液のpH変化

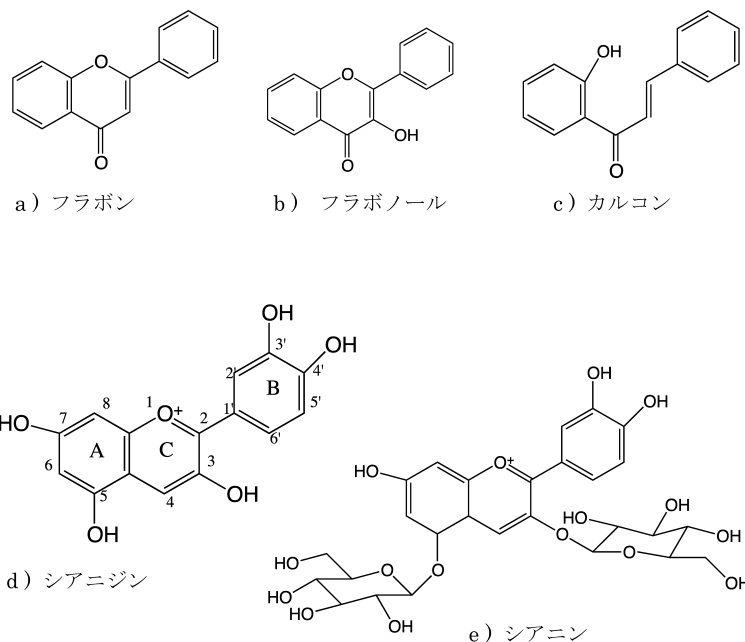


図2-3. フラボノイド類（フラボン，フラボノール，アントシアニン類等）の構造

的なアントシアニンを図2-4に示す．図に示したように，それぞれB環部分の結合様式が異なっていて，B環のヒドロキシル基が1個のペラルゴニンでは朱赤色，2個のヒドロキシル基のシアニジンでは深紅色，3個のヒドロキシル基のデルフィニジンでは赤紫ないし藤色を示す．B環の水酸基が増えるにしたがって青色へ変わっていく．自然界ではほかにヒドロキシル基がメチル化されたメトキシアントシアニンである，ペオニンジン，ペツニジン，マルビジンが知られている^{11,12)}．

アントシアニンは他の植物色素と異なって連続的に幅広い色を示す特徴をもっているが，これは発色団であるアントシアニジンの構造がpHによって変化するためである．図2-5に示すように，アントシアニンは酸性溶液中（pH 3以下）では安定な赤色あるいは赤紫色を呈するプラスの電荷を帯びたフラビリウムイオンとして存在する．溶液が弱酸性になるにつれてプロトンがはずれ，中性分子のアンヒドロ（キノイド）塩基型で紫色を示す．アルカリ性になると，さらにもう一分子のプロトンが脱離したアンヒドロ塩基アニオン型となり青色を示す．この反応はすべて平衡反応である．また，フラビリウムイオン型からは水和反応が起こり，無色プソイド塩基になり退色しやすいことが知られている^{11~13)}．アントシアニンが酸性からアルカリ性まで連続的に幅広い色を示す性質を利用して，溶液のpHを測定することができる．

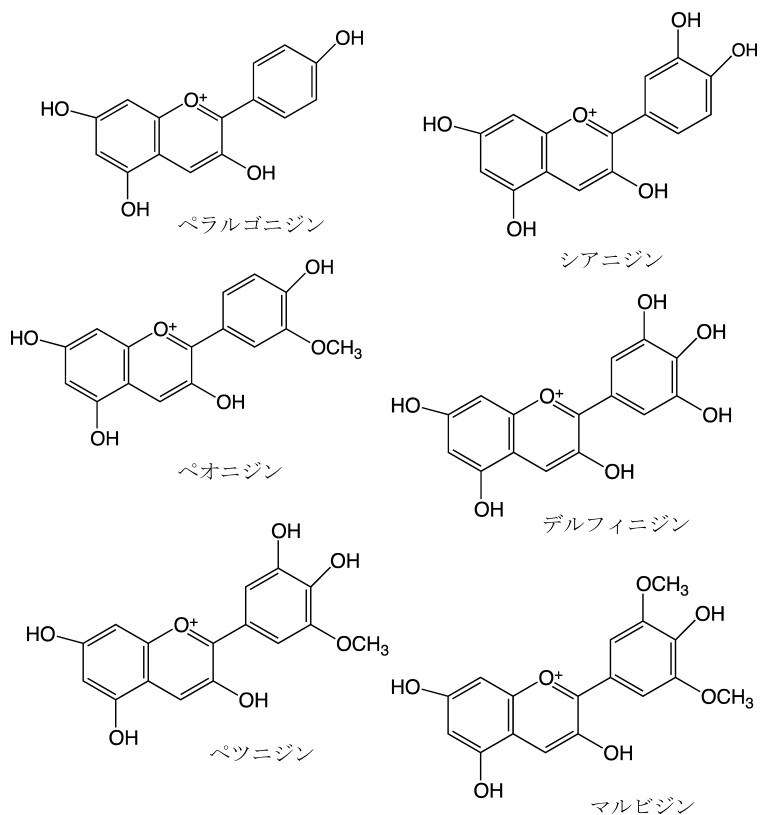


図2-4. 植物中に存在する一般的なアントシアニン

実験2-1 植物色素のpHによる変化

薬品・器具

pHの異なる試験液(pH 1~pH 13)

- a) pH 1 塩酸HCl(0.1 mol/l)
- b) pH 1.68 シュウ酸塩pH標準液 $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- c) pH 4.01 フタル酸塩pH標準液 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$
- d) pH 6.86 中性リン酸塩pH標準液 $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$
- e) pH 9.18 ホウ酸塩pH標準液 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- f) pH 10.01 炭酸塩pH標準液 $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$
- g) pH 13 水酸化ナトリウムNaOH(0.1 mol/l)

アントシアニン色素を含む植物体：赤または紫色の花びら，赤紫の葉，赤紫の実など
エタノール(99.5%，50%)，蒸留水

試験管，試験管立，ビーカー，パスツールピペット，メスシリンダー
ロート，ろ紙，ポリエチレン袋，湯浴

pHメーター

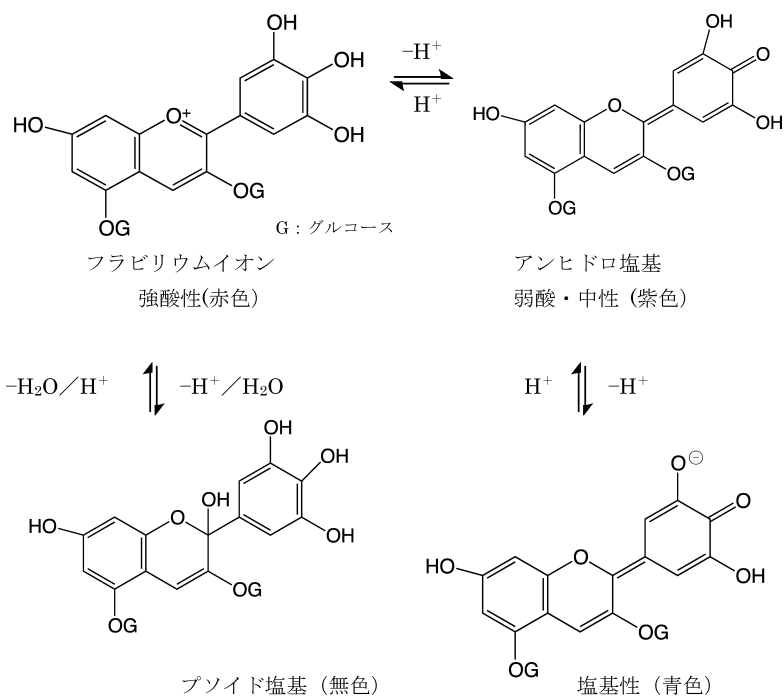


図2-5. 水溶液中でのアントシアニン(デルフィン)の構造変化

実験操作

- 1) 5本の試験管に上記のa)~g)までの溶液を5 mlずつ入れ、pHの順に試験管立に並べる。
- 2) アントシアニン色素の抽出をする。花びらなどをポリエチレン袋に入れ、エタノール、または、温水(約50℃)を約20 ml加える。袋の中の空気を追い出し袋の口を結んで、手で揉んで色素を抽出し、液だけをビーカーにとる。色素がよく抽出できない場合には植物を細かく切りビーカーに入れエタノールを加え湯煎する。必要があれば、ろ紙を用いて濾過する。
- 3) 色素の抽出液を準備していた試験管に加え、軽く振りよく混ぜ、pHによる色の変化を観察する。
- 4) 身近な水溶液のpHを色素抽出液により調べる。

実験2-2 緩衝溶液のpH変化

- 1) pH 4緩衝溶液、およびpH4水溶液をそれぞれ5 mlずつ試験管にとり、アントシアニン色素抽出液を加え発色させる。
- 2) 1)の試験管に水酸化ナトリウム0.1 mol/lをパスツールピペットで少量ずつ加え、色の变化によりpH変化を観察する。このときのpH変化をpHメーターにより確認をする。
- 3) pH 10緩衝溶液、およびpH 10水溶液をそれぞれ5 mlずつ試験管にとり、アントシアニン色素を加え発色させ、塩酸0.1 mol/lを少量ずつ加え、2)と同様の操作を行う。

【結果と解説】

pHについて：

水溶液が酸性、中性、塩基性（アルカリ性）のいずれであるかは、水素イオン濃度 $[H^+]$ できまる。

水 H_2O は一部が電離して次の平衡が成り立っている。



25℃において水の電離度は $\alpha = 1.8 \times 10^{-9}$ である。 α はきわめて小さいので、水分子の濃度 $[H_2O]$ は一定と考えてよい。すなわち水素イオン濃度 $[H^+]$ と水酸イオン濃度 $[OH^-]$ の積は一定とみなせる。

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_w \quad K_w \text{を水のイオン積という。}$$

25℃において $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ (mol}^2/\text{l}^2)$ であるので、純水中では

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ (mol/l) となる。}$$

水素イオン濃度 $[H^+]$ の値は非常に小さいので、扱いやすい値に変換するために対数を取り、それに負の記号をつけて水素イオン指数pHは次のように定義される。

$$pH = -\log [H^+] = \log (1/[H^+])$$

$[H^+]$ 、 $[OH^-]$ とpHの関係を表2-1に示す。

表に示したように、 $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ (mol/l)}$ 、 $pH = 7$ で中性、 $[H^+] > [OH^-]$ 、 $[H^+] > 1 \times 10^{-7} \text{ (mol/l)}$ 、 $pH < 7$ の場合に酸性であり、 $[H^+] < [OH^-]$ 、 $[H^+] < 1 \times 10^{-7} \text{ (mol/l)}$ 、 $pH > 7$ の場合には塩基性（アルカリ性）となる。

純水では $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ (mol/l)}$ である。しかし、純水を空气中で放置すると二酸化炭素(CO_2)（大気中に約380 ppm含まれる）が溶け込むことによりpHは7より少し小さい値5.6程度になる。身の回りの物質のpHを表2-2に示す。

表2-1. 水素イオン濃度と水酸化イオン濃度、及び水素イオン指数の関係

$[H^+]$ (mol/l)	pH	$[OH^-]$ (mol/l)
10^0	0	10^{-14}
10^{-1}	1	10^{-13}
10^{-2}	2	10^{-12}
10^{-3}	3	10^{-11}
10^{-4}	4	10^{-10}
10^{-5}	5	10^{-9}
10^{-6}	6	10^{-8}
10^{-7}	7	10^{-7}
10^{-8}	8	10^{-6}
10^{-9}	9	10^{-5}
10^{-10}	10	10^{-4}
10^{-11}	11	10^{-3}
10^{-12}	12	10^{-2}
10^{-13}	13	10^{-1}
10^{-14}	14	10^0

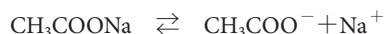
表2-2. 身の回りの物質のpH

物質	pH
胃液 ¹⁴⁾	1.8~2.0
レモン汁	2.3
食酢	2.4~3.0
ワイン	3~4
オレンジジュース	4.0
トマト	4.2
炭酸水	4.6
水道水（水質基準）	5.8~8.6
雨水	5.6
牛乳	6~7
血液 ¹⁴⁾	7.4
重層	8.0
海水 ¹⁴⁾	8.1
セッケン水	9.0~10.0

緩衝溶液について：

ある溶液に水、酸、あるいは塩基を加えてもpHがあまり変化しにくい溶液を緩衝溶液という。弱酸とその塩の混合溶液、弱塩基とその塩の混合溶液などである。

酢酸(CH₃COOH)と酢酸ナトリウム(CH₃COONa)を混合した溶液を例に考えると、酢酸ナトリウムは塩なのでほとんど完全に電離している



酢酸は弱酸なのでその一部が電離し次の平衡にある。



H⁺が外部から少量加わると、増加したH⁺はCH₃COO⁻と結合し、増加は抑制される。OH⁻が少量加えられた場合には、H⁺がOH⁻と反応しH₂OとなりH⁺が減少するが、上記の化学平衡が右に移動しH⁺の減少を抑制するので、緩衝作用を示すことになる。

血液は弱酸とその塩(H₂CO₃, NaHCO₃)の混合溶液であり緩衝溶液となっているため、少量の水、酸、塩基が加わってもpH 7.4 (体温, 37°C) があまり変化しない¹⁴⁾。

アントシアニン色素のpH変化：

図2-1 a)にpH 1からpH 13までの試験液に赤キャベツから抽出したアントシアニン色素溶液を数滴ずつ加えた結果を示す。pH1には0.1 mol/l HCl, pH 4.0, pH 6.86, pH 9.18, pH 10.01はpH標準液(緩衝溶液)を、pH13は0.1 mol/l NaOHを用いた。また、その他の試験液については、pH 2はpH 1を10倍に希釈した水溶液、pH 3はpH 2を10に希釈した水溶液である。pH 12はpH 13を10倍に希釈し、その他の溶液は同様に希釈して用意した。pHメーターで正しいpHであることを確認してから用いた。なお、これらはアルコールを加え手で揉んで抽出した色素液を用いた結果である。図2-1 b)からe)までは、赤キャベツ色素について抽出方法を変えた結果を表している。いずれも左からpH 1, pH 1.68, pH 4.01, pH 6.86, pH 9.18, pH 10.01, pH 13試験液についての結果である。b)はエタノール(99.5%)を加え湯煎による、c)はエタノール(50%)を加え湯煎による、d)約50°Cの温水を加えビニール袋の中で揉む方法、e)エタノール(99.5%)を加えビニール袋の中で揉む方法である。赤キャベツからのアントシアニンの抽出方法については、アルコール濃度による違いはあまりみられず、わずかな色の濃さの違いが見られる程度である。また、ビニール袋にいれ手で揉んだ場合、抽出液の色は、温水から抽出した場合の方が赤紫色でも青味が強く見えるが、c)とd)を比較するとほとんど色の違いはない。中性領域では手で揉んで抽出する方法で十分きれいな発色が見られ、学生実験で行うには短時間で簡単に抽出できるため、温水かアルコールを加え手で揉むこの方法が良いように思われる。

赤キャベツ色素の結果は、いずれの方法でも酸性では濃い赤からピンク、中性では紫、アルカリ性が強くなるに従って、濃い緑色、黄色と変わっていく。アントシアニン色素は図2-5に示したように酸性ではプラスの電荷を帯びたフラビリウムイオンとして存在して赤色を示し、溶液が弱酸性になるにつれてプロトンがはずれ、中性分子のアンヒドロ(キノイド)塩基型で紫色を示し、アルカリ性では青色を呈するとされているが、植物から抽出する場合、アルカリ性領域ではフラボン類の影響が強く現れている。フラボン類はもともと黄色の色素であるが、酸性が強くなればなるほど黄色は薄くなり、反対にアルカリ性が

強くなればなるほど黄色は濃くなるので、pH 13で黄色く見えるのは、フラボンの影響によるものと思われる。また、アントシアンの青色とフラボンの黄色が合わさりpH 10で緑色を示すと思われる。赤キャベツ中に含まれるアントシアニンは12種類ほどあるが、主成分はシアニジンアグリコンとした、シアニジンアシルグリコシドである¹¹⁾。

図2-1 fには、アジサイの花(がく)から抽出した色素を用いた結果を示す。酸性ではピンク、中性ではピンクから紫、アルカリ性が強くなると黄色から黄褐色と変化がみられた。黄色くなるのは、赤キャベツと同じでフラボンの影響が表れている。褐色が強くなるのは植物界に広く存在するタンニンを含むためと考えられる。アジサイは、紫、ピンク、青色とがくの色にかかわらず、含まれる色素はデルフィニジン3-グルコシドである¹¹⁾。

図2-1 gはブルーローズのドライフラワーから抽出した色素を用いた結果である。バラの花の構成色素は、シアニジン、ペラルゴニン、フラボノールなどであり、青色を発色するデルフィニジンは含まれていないが、遺伝子組み換え技術によりパンジーの遺伝子を導入して作られたというデルフィニジン系色素をもつバラである^{12d)}。試料が少量しかないため、発色が薄いですが、ピンクから黄褐へと変化し、デルフィニジン色素をもつアジサイと同じような色の変化が見られた。

図2-1 hは、ハイビスカス(ドライ/ハーブティー)を用いた場合である。酸性でオレンジ、中性でピンク、アルカリ性になるにしたがって黄褐色と変化していく。ハイビスカスは2~3種類のアントシアンを含み、デルフィニジン、シアニジンアグリコンとした、デルフィニジン3-ザンブピオース、シアニジン-3ザンブピオースなどである。この他に、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸のほか、アスコルビン酸なども多く含まれている¹¹⁾。

図2-1 iは、マローブルー(ドライ/ハーブティー)を用いた場合である。

アグリコンとしてマルビジンを含む。酸性では、濃い赤から薄いピンク、中性域では紫と変化し、pH 10付近で緑となり、さらに濃い黄色と変化していく。赤キャベツの場合と同様にフラボンの影響で、緑から黄色表すと思われる。また、pH 13では、タンニンの影響もあると思われる。

図2-1 j, kは赤ワインを用いた場合である。j)もk)も酸性では濃いピンクであるが、j)は中性では紫、アルカリ性が強くなるにしたがって焦げ茶色と変化する。k)は中性では薄紫、アルカリ性が強くなると焦げ茶から黄褐色へと変化する。赤ワインは赤ブドウ果汁の他、果皮と種子も一緒に仕込んで長く発酵をさせ製造するため、果皮や種子に含んでいるポリフェノールが多く含まれる。主成分はマルビジン3-グルコシドであるが、ワイン熟成中に、フラボノイド、タンニン成分との重合などにより高分子化したアントシアンを含む複雑な構造の色素である¹¹⁾。j)とk)では、酸性領域では濃いピンク色に変わりはないが、中性からアルカリ性では違う色合いを示している。ワインはその銘柄により独特の複雑な色素成分が含まれているため、異なった発色をすると考えられる。

緩衝溶液のpH変化：

緩衝溶液は、希釈や他の試薬の添加によってpHが変化しにくい溶液である。図2-2の(1)~(5)は、pH 4の緩衝溶液と水溶液に0.1 mol/l水酸化ナトリウムをパスツールピペットで少量ずつつけた場合の色の変化を示している。また、図2-3 (6)~(10)はpH 10の緩衝溶

液と水溶液に、0.1 mol/l塩酸を少量ずつ加えた場合の色の変化である。pHメーターでそのときのpHを確認した。(1)~(10)まで、いずれも左が緩衝溶液、右が水溶液である。(1)~(5)について水酸化ナトリウムを加えても、左側の緩衝溶液の方は、ほとんど色は変わらずpH 4.0のままであるが、右側の水溶液の方は、ピンク(pH 4.0)→紫(pH 7.1)→水色(pH 7.6)→コバルトブルー(pH 9.6)→緑(pH 10.8)と変化した。(6)~(10)では、塩酸を加えても、左側の緩衝溶液の方は、緑色(pH 10.0)で変わらないが、右側の水溶液の方は、緑(pH 10)→紫(pH 8.1)→紫(pH 7.0)→薄いピンク(pH 5.5)→ピンク(pH 3.5)と変化した。緩衝溶液のpHが少量の酸、塩基を加えてもほとんど変化が起こらないことを色が変化しないことで確認できる。

まとめ

植物色素として、野菜、花、ハーブティーとして乾燥された花、ワインなど用いたが、pHの変化と共に様々な美しい色の変化を観察することができた。酸性領域では比較的安定な赤色であるが、中性からアルカリ性領域では不安定で色が変わりやすく用いた植物体によりpHに応じて異なった発色をする。

緩衝溶液のpH変化の実験では、緩衝溶液に少量の酸、塩基を加えてもpH変化が起こりにくいことを色で確認できる。また、水溶液に塩酸あるいは水酸化ナトリウムを少量ずつ加えることにより、pHに依存してアントシアン色素の色が連続的に微妙に変化していく様子を見ることが出来る。

生体内では、何日も安定した植物体の色を維持しているが、抽出した色素は非常に不安定である。図2-5に示したように、水和反応が起こり無色のプソイド塩基へと構造変化してしまうからである。そのため、この実験を行う時には、新たに抽出した色素を用いる必要がある。実際の花弁での発色の機構は複雑で、液胞のpHの影響だけでなく、色素の構造や助色素、金属イオン、そしてそれらの濃度により大きく影響されることが知られている^{11,12)}。

文 献

- 1) M. Sato, M. Atsumi, and N. Yamaguchi, *Sci. Rep. Tokyo Woman's Christian Univ.*, 51, 1669 (2000); M. Sato and N. Yamaguchi, *Sci. Rep. Tokyo Woman's Christian Univ.*, 56, 1837 (2006); M. Atsumi, M. Sato, and Y. Yamaguchi, *Sci. Rep. Tokyo Woman's Christian Univ.*, 57, 1873 (2007); M. Sato and M. Atsumi, *Sci. Rep. Tokyo Woman's Christian Univ.*, 61, 1915 (2011).
- 2) 渡辺正利, 山崎 昶, 河野博之著「錯体のはなし」米田出版 2004.
- 3) 化学用語辞典編集委員会編, 「化学用語辞典」技報堂出版 1992; 池田長生, 小熊幸一監修, 「新化学小事典」三省堂 2009.
- 4) 曾根興三, 現代化学, 1994年10月号, p. 25.
- 5) R. W. Soukup and R. Schmid, *J. Chem. Ed.*, 62, 459 (1985).
- 6) Y. Fukuda Ed., *Inorganic Chromotropism. Basic Concepts and Applications of Colored Materials*, Springer, 2007.
- 7) 安田 斉著「花の色の謎」東海大学出版会.
- 8) V.グートマン著, 大瀧仁志, 岡田 勳訳「ドナーとアクセプター」学会出版センター 1983.
- 9) Y. Fukuda and K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 36, 465 (1972); Y. Fukuda, A. Shimura, M. Mukaida, E. Fujita, and K. Sone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1265 (1974); 山田泰教, 岡本健一, 福田豊, 化学と教育, 47巻12号(1999).
- 10) J. Riddick and W. B. Bunger, *Organic solvents: physical properties and methods of purification*, Third

Edition, Willy-Interscience.

- 11) a) 大庭理一郎, 五十嵐喜治, 津久井亜紀夫編著「アントシアニン—食品の色と健康」健帛社, b) 津田孝範, 須田郁夫, 津志田藤二郎編著「アントシアニンの科学—生理機能・製品開発への新展開」健帛社; c) 「植物色素研究会編」植物色素研究法 大阪公立大学共同出版会.
- 12) a) 久住高章「青いバラはできるか」, 化学, **46**, 456-459, (1991), b) 本田利雄, 齊藤規夫, 「花の色の科学—多様な色をつくり出すアントシアニン」, 現代化学, **326**, 25-32, (1998), c) 近藤忠男, 吉田久美「アジサイの色はなぜ変わるのか」, 現代化学, **376**, 25-31 (2002), d) 近藤忠男, 吉田久美:「夢の青いバラ」現代化学, **403**, 52-53 (2004).
- 13) 日本化学会編「化学を楽しくする5分間」化学同人.
- 14) 塚田雅雄, 稲本直樹著:「化学へのアプローチ」改成出版.

キーワード

指示薬／金属錯体／ドナー性／極性／有機溶媒／アントシアニン／アントシアニン／植物色素／緩衝溶液／pH

Key words

Color indicator/metal complex/donor ability/polarity/organic solvent/anthocyanin/anthocyanidin/plant pigment/buffer solution/pH

概要

本報では物質の色を利用した化学実験について報告する。具体的なテーマは以下の通りである。

1 ソルバトクロミズム

金属錯体を用いて溶媒の極性を調べた。金属錯体には $\text{Ni}[\text{tmen acac}]\text{ClO}_4$ と $\text{Cu}[\text{tmen acac}]\text{ClO}_4$ を使用した。これらの錯体を種々の有機溶媒に溶かし、その色の違いによって有機溶媒の極性を簡単に調べる事ができた。

2 植物色素と水溶液の pH

アントシアニン色素を植物から抽出して、pH 指示薬としての性質を調べた。また、緩衝溶液に酸性およびアルカリ性水溶液を少しずつ添加し pH 変化の様子をその色によって観察した。緩衝溶液に少量の酸性およびアルカリ性水溶液を加えても pH はほとんど変化しないことを確認した。

Abstract

This report describes following chemical experiments by using synthetic and natural color indicators;

1. Solvatochromism

The polarity of organic solvents was checked by the metal complex, $\text{Ni}[\text{tmen acac}]\text{ClO}_4$ and $\text{Cu}[\text{tmen acac}]\text{ClO}_4$ as the color indicator. The metal complex was dissolved in organic solvents, and the color of the solutions followed the donor ability of the solvents.

2. Plant pigments as pH indicators

Anthocyanin pigments were extracted from red cabbage and various flowers. Aqueous solution of the pigment showed color change with different pH of the solution. Property of buffer solution, that resists pH change when acids and bases were added to it, was observed by using these pigments as pH indicator.

These experiments are useful for students to understand polarity of organic solvents and property of buffer solution.