

塩素系漂白剤と DHHB の反応と染色への応用を目指して

喜多 遥香 中川 夏蓮 藤原 あやか

【概要】

本来着色汚れを脱色するためのものである塩素系漂白剤を、日焼け止めのついた衣服に使うと、白かった部分が赤く呈色することを知り、興味を持った。これは日用品同士の反応であり、先行研究や情報が多くあると思ったが、いずれも見つからなかった。また、漂白剤によって赤く呈色した生成物は漂白に強いと考える。よって、我々は研究を始めた。

本研究は、現象の反応機構、原因物質、生成物の構造を解明するとともに、この呈色反応を染料に応用し、漂白剤に強い染色を実現することを目的とする。

原因物質の特定から反応機構の特定を行うことを中心に研究を進めた。

まず、原因物質を特定するために日焼け止めと塩素系漂白剤の両方の成分に注目し、実験を行った。結果より、日焼け止め側の原因物質を BHT と DHHB まで絞り込み、共役二重結合の長さから DHHB が原因物質であり、塩素系漂白剤側の原因物質を塩素であると考えた。

次に、DHHB を合成し、合成途中の生成物の呈色を見て反応機構の特定を試みた。前駆体から 4 段階を経て DHHB を合成することとし、生成物ができる度に目的の物質が生成されているかどうかを¹H-NMR と薄層クロマトグラフィーで確認した上で、塩素系漂白剤と反応させた。3 つ目の生成物(以下生成物 3)だけが正確に生成されているか不明瞭だったため、カラムクロマトグラフィーを用いて生成物 3 を展開した。結果、カラムクロマトグラフィーの下方に赤い部分がみられた。よって、生成物 3 と似た構造を持つ物質が赤い呈色の原因となる構造を持っていると考察する。

これらの結果から、日焼け止めと塩素系漂白剤の反応は塩素と DHHB がかわかっており、その赤く呈色する物質は DHHB を生成する段階での生成物 3 と似た構造であると結論付けた。

If you use chlorine bleach on clothes with sunscreen, the clothes turns red. We are interested in this phenomenon and start a study. Red material which is made chlorine bleach will resist bleach by chlorine. The purpose is to apply this phenomenon to dye which is strong against bleaching. We made experiments focusing on ingredient of chlorine bleach and sunscreen, and we found that DHHB is causative ingredient in sunscreen and chlorine is causative ingredient in chlorine bleach. Therefore, we concluded that red material has similar structure of product 3 by synthesizing DHHB for four steps.

【動機・目的】

概要でも述べた通り、塩素系漂白剤を日焼け止めのついた衣服に使うと、その部分が赤く呈色することがある。日焼け止めを頻繁に使う人であるならば、日焼け止めのついた衣服を漂白した際に赤く呈色するという体験をしたことがあるのではないだろうか。本来着色汚れを脱色するはずの漂白剤が、日焼け止めと反応し呈色するこの現象は興味深いものである。これを研究のテーマとしようとしたが、日焼け止めと塩素系漂白剤は日用品であり、身近な存在である。既に反応機構や、赤色の生成物について解明されているのではないかと思い、インターネットや書籍で現象について調べた。しかし、どの文献も「赤くなるようだ」と記載されているだけで、反応機構や、赤色の生成物の構造についての説明は見当たらず、日焼け止

めを販売している各企業に問い合わせたが、得られたのは同じような情報のみだった。また、塩素系漂白剤で呈色する生成物は、塩素による漂白に強いはずである。生成物を衣服の染色に応用することによって、色落ちしにくい染料が実現可能になると考える。これは色落ちによる衣服の破棄を減らし、持続可能な社会に向けて一步を踏み出す方法の一つとなるだろう。

本研究は、現象の反応機構、原因物質、生成物の構造を解明するとともに、この呈色反応を染料に応用し、漂白剤に強い染色を実現することを目的とする。

【実験器具 I】

- 1) 点滴版・4 種の異なる日焼け止め・塩素系漂白剤
- 2) 四種の日焼け止めの成分一覧・表計算ソフト

- 3) 次亜塩素酸ナトリウム・塩酸・水酸化ナトリウム水溶液・過マンガン酸ナトリウム水溶液・硫酸・ドラフトチャンバー

【実験方法 I】

- 1) 研究を始めるにあたり、赤い呈色の現象について再現性を確認する。この現象は、インターネットや、文献で数多く言及されているものの、詳しい条件が不明瞭である。日焼け止めと塩素系漂白剤は本当に赤く呈色するのかを調べたい。

異なる4種の日焼け止めを用意し、点滴版を用いて1種の塩素系漂白剤と直接反応させた。

- 2) 実験(1)より、本実験では日焼け止めの成分に注目する。日焼け止めは多くの化合物を含んでおり、呈色の原因成分がわからない。

よって、実験(1)で赤く呈色したものに共通する成分を、表計算ソフトを利用し、特定を行った。

- 3) 実験(2)より、本実験では塩素系漂白剤の成分に注目する。塩素系漂白剤には次亜塩素酸ナトリウムと水酸化ナトリウムが含まれており、呈色の原因として酸化剤、塩基性、塩素単体の作用が考えられる。

よって、塩素系漂白剤の原因成分を特定するために酸化剤として濃硝酸、塩基性物質として水酸化ナトリウム、塩素単体として塩素ガスを塩素系漂白剤で赤く呈色する日焼け止め1種に直接反応させた。しかし濃硝酸では二酸化窒素が発生し、漂白剤の呈色を確認できない。よってもう一つの酸化剤として硫酸酸性の過マンガン酸カリウムを用いる場合を追加した。また、塩素ガスの発生には水酸化ナトリウムと塩酸を用いて、ドラフトチャンバー内で行った。

【実験結果 I】

- 1) 4種の日焼け止めのうち3種が赤く呈色した。(図1.)左から1番目の日焼け止めのみ呈色していない。



図1. 日焼け止めの呈色の様子

- 2) ジブチルヒドロキシトルエン(以下BHT)(図2.)と、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル(以下DHHB)(図3.)を特定した。

- 3) 実験結果の様子を図4.に示す。濃硝酸では二酸化窒素が発生し全体が赤褐色に変化したため、日焼け止め自体の呈色を確認できなかった。追加で実験を行った過マンガン酸カリウムでは、過マンガン酸イオンの赤紫が無色になり酸化された後でも赤い呈色が見られなかった。水酸化ナトリウムでは目視でわかる変化が見られず、呈色もなかった。一方、塩素ガスでは塩素ガスに触れた日焼け止めの表面がゆっくりと赤く呈色したのが確認できた。

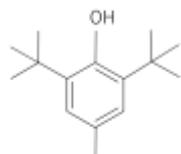


図2. ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)の構造式

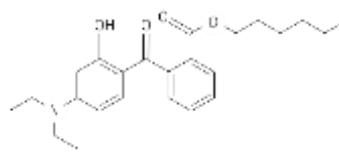


図3. ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル(DHHB)の構造式



図4. 左から日焼け止めのみ、塩素ガス、濃硝酸、水酸化ナトリウム水溶液、過マンガン酸カリウムの反応の様子

【考察 I】

- 1) 日焼け止めに塩素系漂白剤をかけるだけで呈色するため、他の外的要因で赤い呈色が起こっているという可能性は低い。
- 2) BHTとDHHBは芳香族化合物であるため、呈色には共役二重結合の長さが関係しているのではないかと考えた。BHTは主に酸化防止剤として、DHHBは紫外線吸収剤として用いられる場合が多い。また、BHTはベンゼン環が1つしかないため、赤色の呈色には関係しておらず、日焼け止め側の原因物質はDHHBと考える。
- 3) 塩素ガスで日焼け止めが呈色したため、塩素系漂白剤側の原因成分は塩素であると考えられる。しかし塩素のどのような作用で反応しているのかは不明である。

【有機合成の目的】

上の考察1(3)を踏まえ、DHHBが日焼け止め側の原因物質であるという仮説を立てた。DHHBと塩素の反応機構を調べるため、まずはDHHBに含まれる呈色の原因構造を特定したい。そのため、DHHBの有機合成を行う。もし

塩素系漂白剤と合成途中の生成物を反応させ、赤い呈色があればその構造が原因であるとわかる。

【DHHBの有機合成】

予定の合成経路を図. 5に記す。現在、生成物3までの生成が完了している。また、実際の生成物を¹H-NMRで測ったデータと国立研究開発法人産業技術総合研究所のデータを比べた場合、近似する部分があるため、生成物1、生成物2は生成されたといえる(図. 6)(図. 7)。

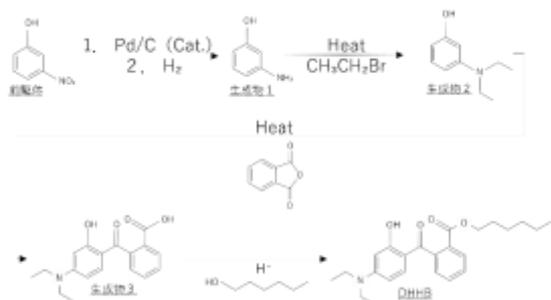


図. 5 DHHBの合成経路

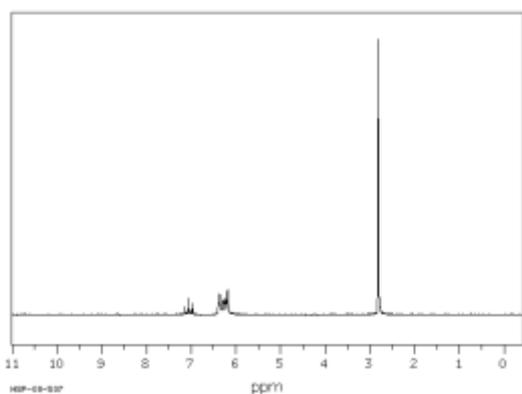


図. 6 生成物2の¹H-NMR測定結果(引用文献参照)

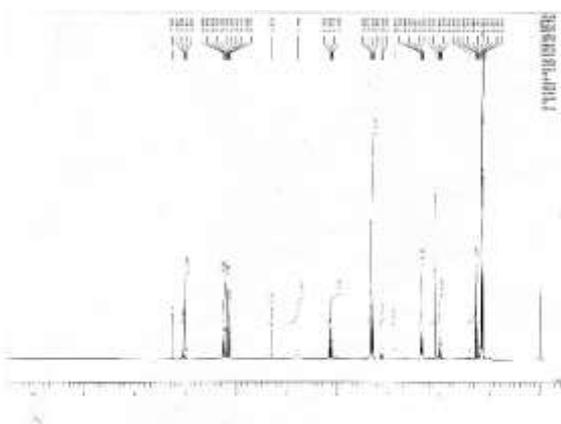


図. 7 生成物2の¹H-NMR測定結果

【実験器具Ⅱ】

- 1) 前駆体・生成物1・生成物2・DHHB・塩素

系漂白剤・試験管

- 2) 生成物3・カラムクロマトグラフィー・ヘキサン・酢酸エチル

【実験方法Ⅱ】

- 1) 現在手元にある各段階の生成物1、2と、前駆体をそれぞれ塩素系漂白剤と反応させ、原因構造の特定を試みた。対照としてDHHBの単体も反応させた。
- 2) 生成物3が生成されているか確かめる段階で薄層クロマトグラフィーと¹H-NMRを用いたが、はっきりとした結果が得られなかった。また、生成物3は塩素と反応させていないにもかかわらず、赤黒い色をしていた。原因構造近いもののできているのかを調べたい。ヘキサンと酢酸エチルの1:1混合物を展開溶媒として、カラムクロマトグラフィーを用いて確かめた。

【実験結果Ⅱ】

- 1) DHHB以外に赤い呈色は見られない(図. 8)(図. 9)。前駆物質が無色透明の液体だったにもかかわらず、黄色の呈色を示した。また、黒色の生成物1と生成物2は目視で見られる反応は無かった。
- 2) 塩素と反応させていないにもかかわらず、下部に赤い呈色が見られた(図. 10)。



図. 8 生成物2の反応(左)、生成物1の反応(右)

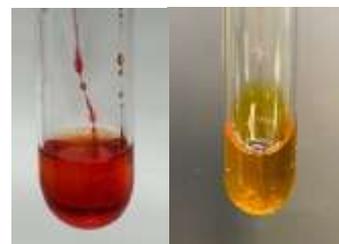


図. 9 DHHBの反応(左)、前駆物質の反応(右)



図. 10 カラムクロマトグラフィーの様子

【考察Ⅱ】

- 1) 前駆物質の時点で呈色は起こるが赤い呈色は起こらない。そのため、赤い呈色の原因となる構造は生成物3以降にあると考える。
- 2) DHHB単体の個体は白色をしているが、

塩素系漂白剤と反応した際は赤く呈色する。本実験で展開したものは DHHB の合成段階で生成された生成物 3 であり、下方に赤い部分がみられる。また、前駆体が白色であったため、生成物 3 も白色であると推察する。よって、生成物 3 の構造に近いものが、DHHB の赤い呈色を持つ物質に似ているのではないかと考える。

【謝辞】

今回の有機合成および本研究に関し様々なご協力を賜った、徳島大学の理工学部理工学科応用理数コースの三好徳和教授、上野雅晴准教授に深謝の意を表す。同じく有機合成化学研究室のみなさまに感謝の意を表す。また、研究を進めるうえで株式会社コーサーに資料を提供して戴き、よりよい研究にすることができた。ここに感謝の意を表す。

【まとめ】

日焼け止めと塩素系漂白剤の赤い呈色を伴う反応は、日焼け止めに含まれる DHHB と、塩素系漂白剤に含まれる塩素によるものである。また、DHHB の赤い呈色を持つ物質は DHHB を生成する上での生成物 3 に似た構造を持つものである。

【参考文献】

- ・ 井口洋夫, 相原惇一ら著 井口洋夫ら編 「新版 化学基礎」実教出版株式会社 2015
- ・ 竹内敬人ら著「化学」東京書籍株式会社 2014
- ・ 平山令明著「実践量子化学入門 分子軌道法で化学反応が見える」野山佐和子 2002
- ・ 大木道則ら編「化学大辞典」小澤美奈子 1989
- ・ 久保亮五ら編「岩波 理化学辞典第 4 版」緑川亨 1987
- ・ 「コーサーサンカットスーパーパーフェクトジェル(スーパーウォータープルーフ) 解析 2 処方解析編」
<https://ameblo.jp/kesyohinken/entry-12287562261.html>
- ・ 「国際化学物質安全性カード(ICSC)-日本語-」www.nihs.go.jp/ICSC
- ・ 「レイセラ 薬用ブライティングセラム UV(お顔用) | ノエビアスタイル」
<https://noevirstyle.jp/DetailWebForm.aspx?Group=006660>
- ・ 「花王株式会社 ハイター ハイター

成分情報-Kao]

https://www.kao.com/jp/haiter/hit_haiter_00_fablic.html

【引用文献】

SDBSWeb: <https://sdb.sdb.aist.go.jp>
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2019, 10)