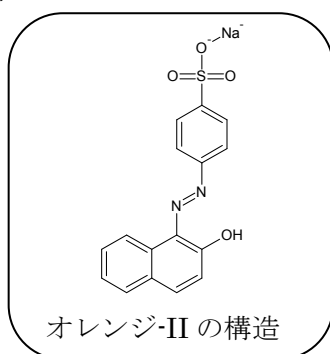


合成色素を作ってみよう！！

アゾ色素・オレンジ-IIの合成

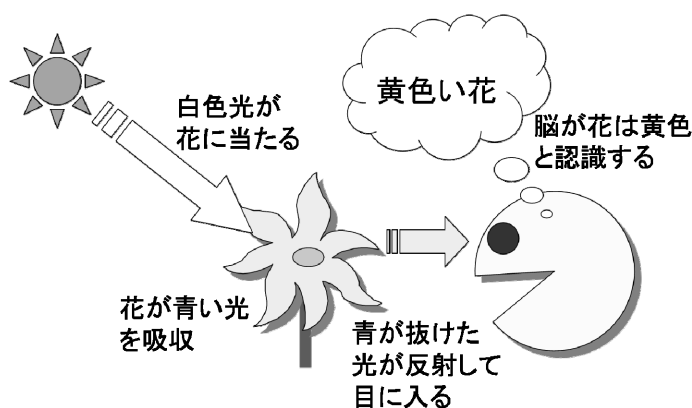


【実験を始める前に：大切な注意事項】

オレンジ-IIは、羊毛や綿などの染色剤、アイシャドウや染毛剤などの化粧品等として、工業的に広く使用されている色素です。しかしながら、人間が服用した際の毒性については、必ずしも明らかにはされていません。**実験に際しては、全ての操作過程で実験用使い捨て手袋を使用し、オレンジ-IIを皮膚に付着させないでください。**

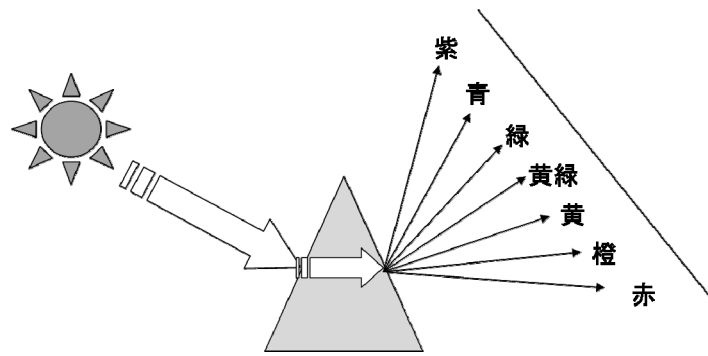
【はじめに】

私たちの身の周りのものには、大抵色が付いています。人間が物質の色を認識する過程は、
 [ステップ1] 物質に照射された白色光 (=太陽光) のうち、その物質に固有の色が吸収される、
 [ステップ2] 吸収されずに残った光が反射され、その光を眼が受ける、
 [ステップ3] 目が受け止めた光は、人間の網膜上で刺激を発生し、その色刺激に対する大脳生理学作用で色感覚が発生する、
 と考えられています。



吸収光の色	⇔	補色
紫	⇔	緑黄
青	⇔	黄
緑青	⇔	橙
青緑	⇔	赤
緑	⇔	赤紫
黄緑	⇔	紫
黄	⇔	青
橙	⇔	緑青
赤	⇔	青緑
紫赤	⇔	緑

ここでは、[ステップ1]の過程を考えて見ましょう。そのために、まず、プリズムを思い出して下さい。プリズムを使って太陽光を反射させると七色に分解され、このことは太陽光に七色の光が混じっていることを意味しています。物質にこのような太陽光があたりますと、各物質に固有の色が吸収されるのです。どの色が吸収されるかは、その物質を構成している分子によって異なります。上の絵では、花が青色を吸収すると考えています。人間の脳は、青色を除いた光を黄色と感じるので、このような青色と黄色との関係を、補色と呼んでいます。

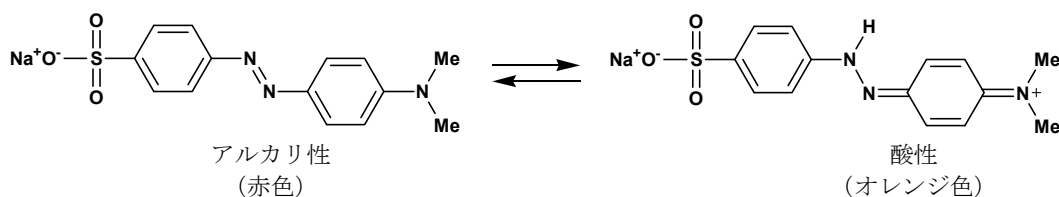


さて、物質が特定の色の光を吸収するとは、どういうことでしょうか？物質が原子から構成されていることは、皆さんご存知でしょう。原子は、原子核と電子を含んでいます。従って、原子が集まって出来る物質には、電子がたくさん詰まっています。これらの電子は、ちょうど太陽光くらいのエネルギーを使ってエネルギーの高い状態になることが知られています。光を吸収するとは、「光を使って、物質の中の電子を高いエネルギー状態にすること」と言っても過言ではありません。上の例で言えば、洋服の中に含まれている色素の中の電子が、黄色い光を吸収して高いエネルギー状態になったのです。

鮮やかな色を呈する物質、言い換えれば効率よく光を吸収する物質は、古くより合成されてきました。記録によれば、中世の頃には、錬金術の技術を生かして色素の合成が行われていたそうです。様々な色素が合成され、その構造が明らかになると、逆に、どのような構造がどんな色を示すのかが経験的に解ってきます。例えば、窒素原子を二つ並べたアゾ基(-N=N-)と呼ばれる部分構造は、不飽和結合とが連なったときに赤色～黄色を示すことが知られており、この構造を有するアゾ色素は1800年代から人々に利用されてきています。

この実験では、代表的なアゾ色素の一つであるオレンジ-II(赤橙色)を、スルファニル酸を出発原料としてつくってみましょう。

*補足：皆さんは、高等学校の化学の実験で、中和滴定を行いましたか？滴定の際には、様々な指示薬を使いますが、その中の一つ、メチルオレンジもアゾ色素の一種です。この分子は、酸性の時には赤色 (pH 3.1以下)、アルカリ性の時にはオレンジ色を示します (pH 4.4以上)。



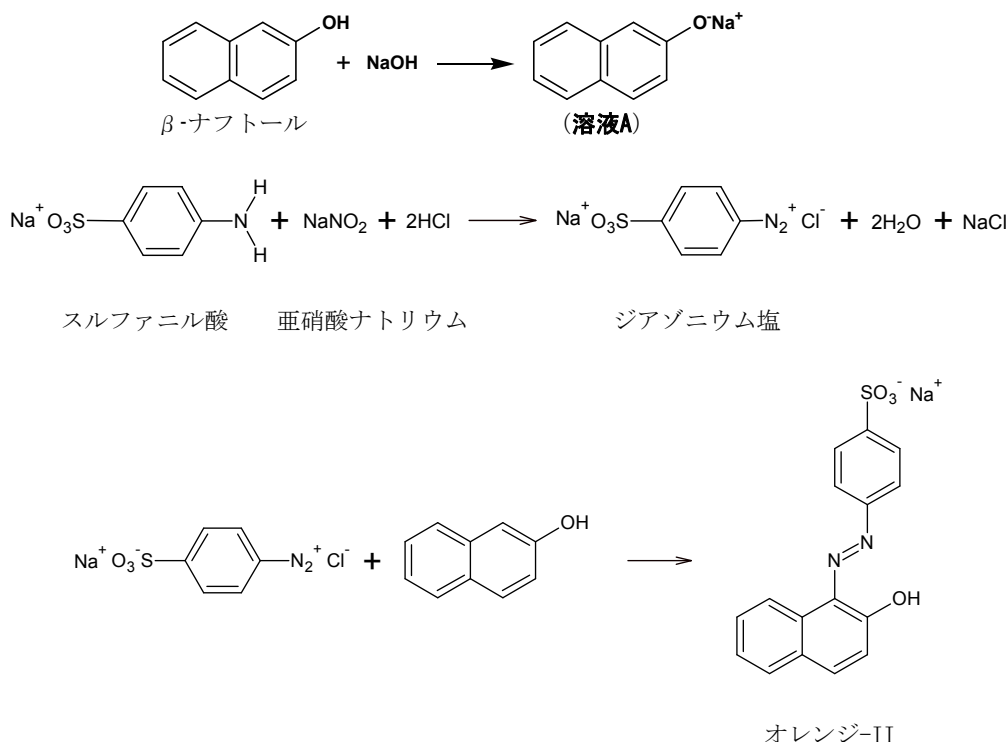
【実験：アゾ系色素・オレンジ-IIの合成】

○目的： 代表的なアゾ色素の一つであるオレンジ-II(赤橙色)を、スルファニル酸を出発原料として、ジアゾニウム塩のカップリング反応によって合成できることを体験する。

○用いる試薬： β -ナフトール、水酸化ナトリウム、スルファニル酸、塩酸、亜硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、エタノール

○実験器具： ビーカー、メスシリンダー、温度計、ブフナー漏斗、ろ紙、かきまぜ棒、吸引びん、アスピレーター、氷浴

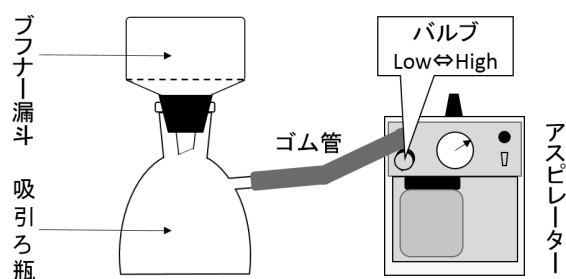
○反応式：



○実験操作：

- (1) 50mLのビーカーに、β-ナフトール1.0g、水5mL、および水酸化ナトリウム0.4gを加えて溶かした後、氷浴で10℃以下に冷却しておく(溶液A)。
- (2) スルファニル酸1.0gを50mLビーカーに入れ、2.5%炭酸ナトリウム水溶液15mLを加えて溶解する(溶液B)。別の50mLのビーカーに亜硝酸ナトリウム0.5g(注1)を入れ、水2mLを加えて溶かし10℃以下に冷却する(溶液C)。溶液Bを氷浴させながら溶液Cを加え、よくかき混ぜながらここに6M HCl 2.5mLをピペットで滴下してゆくと塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する【ジアゾ化反応】(注2)。
- (3) 最初に調製しておいたβ-ナフトールのナトリウム塩の溶液Aに氷浴したジアゾニウム塩水溶液をかき混ぜながら加えると、オレンジ-II(赤橙色の固体)が生成する【アゾカップリング反応】。
- (4) この混合液を、よくかき混ぜながら塩化ナトリウム2gを加えて、5分間塩析させた後、ブフナー漏斗を用いて吸引ろ過する(注3)。ブフナー漏斗上の固体をビーカーの底で押しつけながらよく吸引する。濾紙から泥状固体をビーカーに回収し、重量を測定する。
- (5) ビーカーに12mLの水を加え(注4)加熱し、全ての固体が溶解したのを確認した後、エタノール25mLゆっくりビーカーに加えた後、室温までゆっくり冷却する(注5)。室温近くになったら、氷浴でさらに10分間冷却する。析出した結晶を吸引ろ過する。一旦吸引を止め、ブフナー漏斗にエタノール5mLを注ぎ、結晶を浸したのち吸引ろ過を行なう。この操作をもう一度繰り返す。結晶はろ紙にはさんで乾燥する。

- *注1 試薬は、あらかじめ秤量したものをお渡します。亜硝酸ナトリウムが0.5gを越えてしまうと、後の反応で生成するジアゾニウム塩が分解することが知られています。
- *注2 生成したジアゾニウム塩は熱に不安定であり、温度が上がると分解してしまいます。
- *注3 吸引ろ過は下図のように、ブフナー漏斗を吸引びんにゴム栓で接続し、さらにこの吸引びんを肉厚のゴム管でアスピレーターにつないで、スイッチを入れます。ブフナー漏斗にはその直径よりわずかに小さいろ紙を入れ、アスピレーターのバルブをLow側に回して吸引を開始します。ブフナー漏斗中の濾紙上に少量のエタノールをたらしてろ紙を漏斗に密着させた後、反応混合物を注ぎます。ろ過終了後、バルブをHigh側に回し、吸引びんにつないだゴム管を外してから、アスピレーターのスイッチをOFFにします。この方法は多量の沈殿や結晶物質のろ過に使われ、時間を短縮し、残留物に付着した液体をかなり除ける利点があります。



- ・漏斗にろ紙が密着しているかどうか確認すること。
- ・ろ過終了後、最初にスイッチをOFFにしてはならない。吸引びんは減圧状態にあるため、漏斗がはずれなくなります。必ずアスピレーターのバルブをHigh側にまわして常圧にする。

- *注4 ブフナー漏斗や三角フラスコの上部に付いた固体をこの水でビーカーに注ぎ入れます。
- *注5 静かにゆっくり成長させると、きれいな結晶が得られます。