

アゾ染料と有機化学合成

理数科課題研究化学班 酒井先生チーム

浅林 庵 中川 深瀬 舟坂

始めに

有機物は人間が加熱、還元、ニトロ化、スルホン化などの操作を加えることで様々な物質を人為的に作ることができることがよく知られています。それにより、自然界では大量に確保できない物質と同等の性質を持つ物質を、工業的に大量に生産できるようになりました。特に平面性六角形の構造を持つベンゼンは、それぞれの頂点にある炭素原子から伸びている水素原子を他の原子や基で置換することで、非常に多種多様な物質を、ベンゼンというたった一つの物質を基本にして作ることができます。そのような変化の多様性に興味を感じ、その中でも基本的とされている化学染料の合成を先生の勧めもあり、理数科の課題研究の題材とすることにしました。

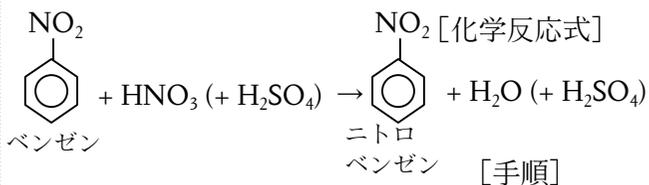
全体の手順と操作

合成といっても、大抵の場合は目的の物質は一回の反応だけでは作れません。今回も大まかに言って以下のような4つの過程を経て、やっと染料を得ることが出来ます。

- 過程 1: ベンゼンを混酸でニトロ化してニトロベンゼンを得る。
- 過程 2: ニトロベンゼンをスズと塩酸で還元してアニリンを得る
- 過程 3: アニリンを濃硫酸でスルホン化してスルファニル酸を得る
- 過程 4: スルファニル酸を塩酸でジアゾ化し、 α -ナフトールや β -ナフトールとカップリングさせてそれぞれオレンジ I、オレンジ II を得る。

※実際は上の操作に加えて「精製」の操作をする必要があったり、中間物質を挟んでいたりするのですが、それは次項以降の説明で書いていきます。ちなみに「精製」の手順を甘く見ていると「失敗」してしまったり、得られる物質が極端に少なかったりすることがあります。

過程 1: ベンゼンからニトロベンゼンへ



- ① 濃硫酸 (120cc) に濃硝酸 (100cc) を混ぜる。
(混ぜたものを混酸という)
- ② 混酸にベンゼン (90cc) を少しずつ加える。(発熱するため)
- ③ 60°C の湯浴で 30 分温める。【図 1】
- ④ 分液ろうとに移しニトロベンゼンと混酸に分離する。【図 2】
- ⑤ 水を加えてよく振る。(水洗するという) 【図 3】
- ⑥ 炭酸ナトリウム (発泡の様子を見ながら適量) を加えて水洗する。(酸性を中和する)
- ⑦ 200°C 近くの高温で蒸留し、【図 4】純度の高いニトロベンゼンを得る。

試薬一覧

- ・ ベンゼン 78 g
- ・ 濃硫酸 120cc
- ・ 濃硝酸 100cc
- ・ 炭酸ナトリウム
- ・ 食塩

図 1

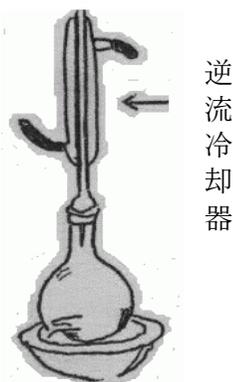


図 2



図 3

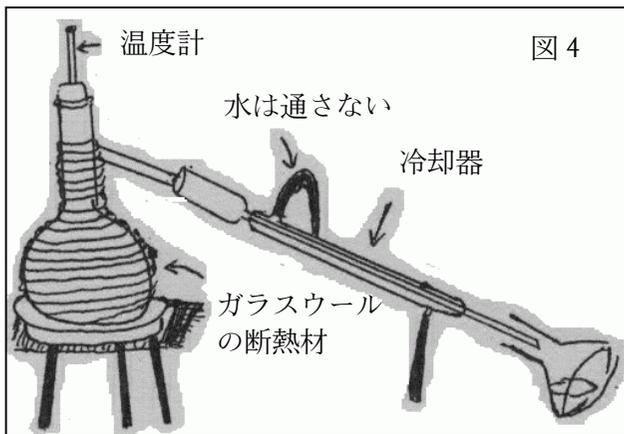
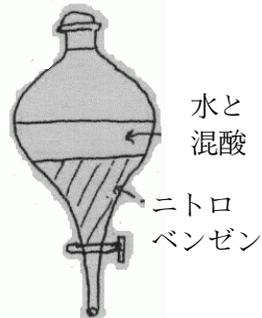


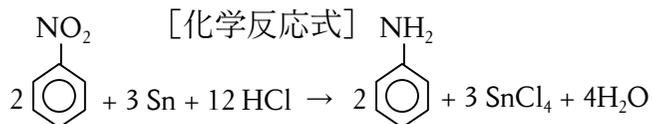
図 4

[結果]

ニトロベンゼン 68.5 g (収率 57%)

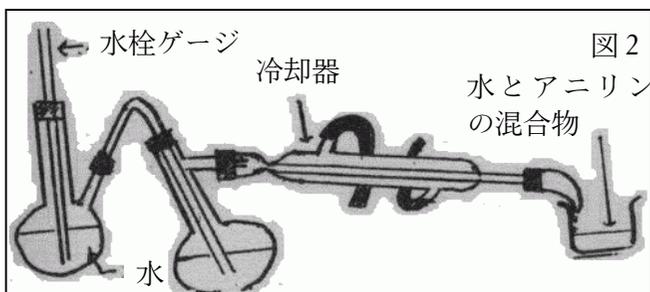
(理論値から 43% も低いのは、水洗の操作のし過ぎが主な原因だと思われる。)

過程 2: ニトロベンゼンからアニリンへ



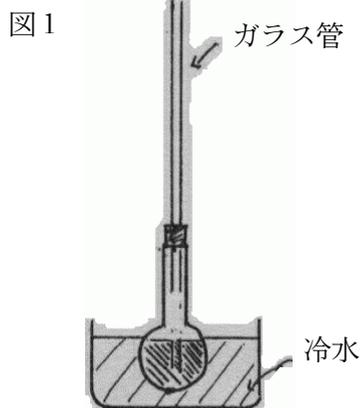
〔手順〕

- ① ニトロベンゼン (61.5 g) に濃塩酸 (270cc) を少しずつ加える。(激しく発熱する可能性があるため)【図1】
- ② 1時間湯浴する。
- ③ 水 (100cc) と水酸化ナトリウム水溶液 (350 g) (質量パーセント濃度 42.8%) を加える。
- ④ 水蒸気蒸留により 100°C 近くの低温でアニリンを蒸留する【図2】



試薬一覧

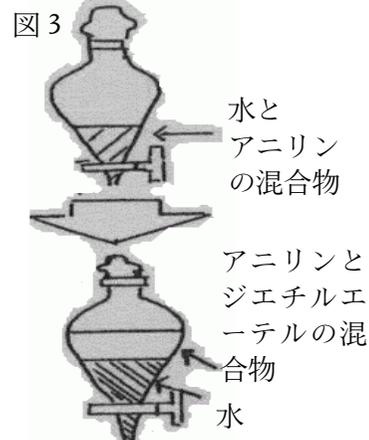
ニトロベンゼン 61.5 g
 スズ 120 g
 濃塩酸 270cc
 水酸化ナトリウム 150 g
 食塩 36 g



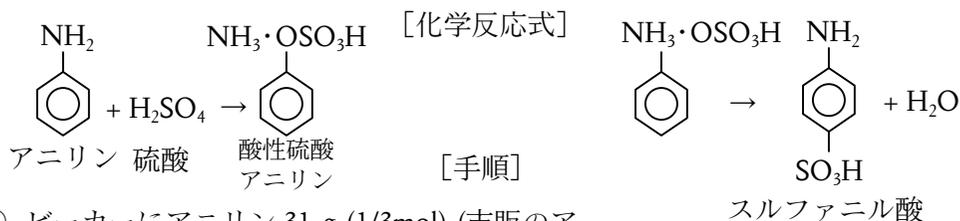
- ⑤ アニリンと水 (180ml) に食塩 (36 g) を加える。(アニリンは食塩水にはより溶けにくいいため、水とアニリンを分離できる。)
- ⑥ ジエチルエーテルを加える【図3】
- ⑦ ジエチルエーテルを沸騰させるとアニリンを得られる。(ジエチルエーテルの沸点が 34°C と低いので容易に蒸発させることができる。)

〔結果〕

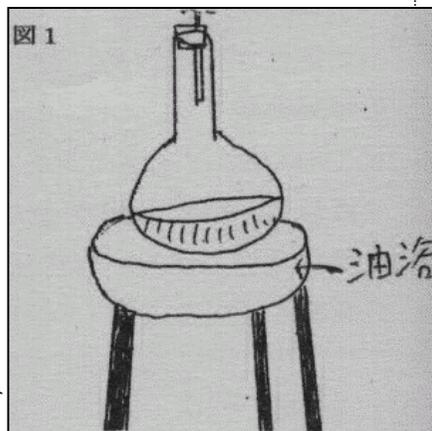
アニリン 2.77 g (収率 ベンゼンから 8.94%、
 得られたニトロベンゼンから 15.7%)
 (水蒸気蒸留や塩析、エーテル抽出等、精製過程が多いので収率が低くなったと思われる。)



過程 3: アニリンからスルファニル酸へ



- ① ビーカーにアニリン 31 g (1/3mol) (市販のアニリンを使用) をとり、かきまぜながら、濃硫酸を約 100cc を少しずつ加える。すると非常に激しい反応が起こり、結晶性の酸性硫酸アニリンの白色塊ができる。(1/3 の量で反応は終わるが残りを加える。)
- ② できた溶液を油浴に浸し、190°C に保って約 3 時間 30 分加熱する。【図1】
- ③ 熱し終わったら、冷水にかき混ぜながら加える。すると、スルファニル酸の白色塊が析出する。
- ④ 液が冷えてからろ過する。ろ過するとろ紙に紫色の粉末が残る。
- ⑤ ろ過した粉末を熱湯に溶かして、活性炭を入れ、脱色し、熱いうちに吸引ろ過する。すると、真っ白できれいな結晶が沈殿する。【図2】
- ⑥ それをろ過し、105°C で乾燥させる。

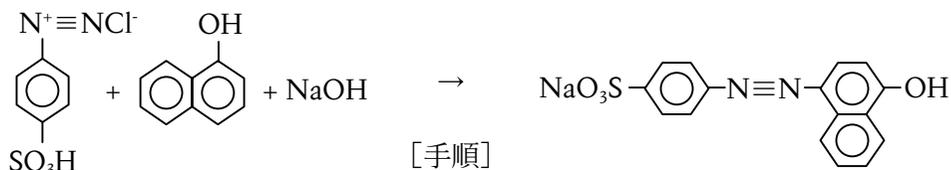
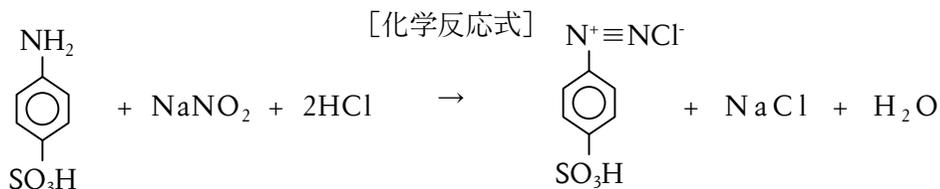


[結果]

スルファニル酸 19.695 g (収率 34.1%)

(硫酸との反応で急な発熱のため突沸して、途中の液体のうち半分を失ったために 30% という低い収率になったと思われる)

過程 4:スルファニル酸から染料へ



- ① スルファニル酸 8.4 g、炭酸ナトリウム 3 g をビーカーにとり、水 100cc を加えて溶かす。
- ② 濃硫酸 15cc を加え、氷のかけらを入れ、10°C に冷やす。
- ③ 別に亜硝酸ナトリウム 3.5 g を水 20~30°C に溶かし、②の溶液によくかきまぜながら、加える。この際、沈殿ができるが、かまわずよくかきまぜる。
- ④ 別のビーカーにα-ナフトール 7.2 g、水酸化ナトリウム 2.5g、炭酸ナトリウム 13 g をとり、水 100cc を加えて溶かし、氷のかけらを入れて、10°C まで冷やす。
- ⑤ ④に③を加えて、よくかきまぜる。
- ⑥ ⑤を 80°C に温めて食塩 50 g ほどを少しずつ加える。このとき、染料はコロイド溶液のため塩析され、沈殿する。
- ⑦ 液が冷えたら「ろ過」し、乾燥させ、粉末にする。

使用薬品

α-ナフトール 7.2 g
 スルファニル酸 8.4 g
 亜硝酸ナトリウム 3.5 g
 濃硫酸 15cc
 水酸化ナトリウム 2.5 g
 無水炭酸ナトリウム 16 g
 塩化ナトリウム 50 g

(※α-ナフトールをβ-ナフトールに変えても手順、必要な物質量は同じ。)

[結果]

α ナフトールから得られたオレンジ I : 33.285 g

β ナフトールから得られたオレンジ II : 45.124 g

(実験中に加わった水分や、食塩を含んでいるためか、理論値を越える数字となっていました)

結果と考察

ベンゼンからニトロベンゼンの合成実験や、ニトロベンゼンからアニリンを合成する実験では、精製過程における『水洗』や『エーテル抽出』や『水蒸気蒸留』などの操作の方法やコツを十分に理解していなかったのが、無駄に『収率』を落としてしまいました。しかし、最終的には反応通りの物質は得られたので、課題研究の目的のひとつである『有機化学合成の操作の理解』については達成されたと思います。

アニリンからスルファニル酸を合成する実験では、見た目にも成功だとはっきり言えるほど美しい結晶を得られました。『ベンゼンからアニリンを合成する実験』での反省を生かすことができよかったです。

『オレンジⅠ』『オレンジⅡ』を合成する実験は一番おもしろかったです。特にカップリングの際に溶液同士が触れ合ったところから急に鮮やかな色になっていく様子が見ものです。

どの実験についても、初めての経験で大小いろいろな失敗もしたけれど、逆に失敗することで試薬や反応の特徴などを知り、操作上の留意点を考えることができたので、その点では自分たちの実験は意味深いものだったと思います。

終わりに

現在、有機化学合成によって生成した物は、非常に多岐にわたる分野で幅広く使われています。今回作った染料にしても、絹や羊毛などの動物繊維の染色だけでなく、驚いたことにオレンジジュースの色をつけるのにも利用されているそうです。

そのように多くの分野で有機化学合成は役立っているのですが、今回の実験でさえも自分達が数多くの失敗をしてきたことを考えても、有機化学合成、特にベンゼンを基本にした合成を発見し、そこからさらに多くのものを作り出す反応を見つけ出して来た先人達の努力と才能には、敬意を表すばかりです。

そして自分達自身で、彼らの足跡を学びながら、自ら考えて、新しい発見の連鎖の担い手になっていくべきだと思いました。