

ブロモアニリンを用いたアゾ染料の合成

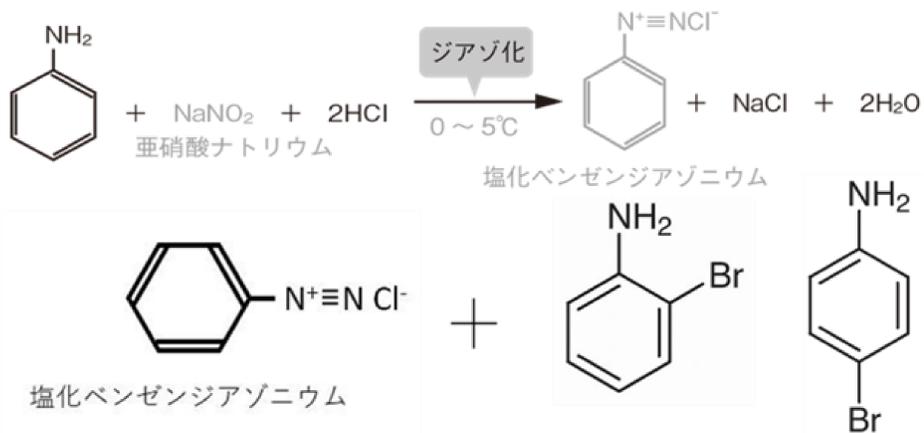
化学分野 3833 藤崎なな子 3236 茂木愛依

概要

私たちは新しい色のアゾ染料を作るというテーマで研究を進めてきた。アゾ染料は多くの場面で使われており、色も様々開発されているが、今までに使われていない物質を使って色を作ろうと試みた。今回は構造異性体とアゾ染料の構造の関係性に着目しブロモ基が異なる配置のブロモアニリンでアゾ染料を作成し、性質を調べ比較した。

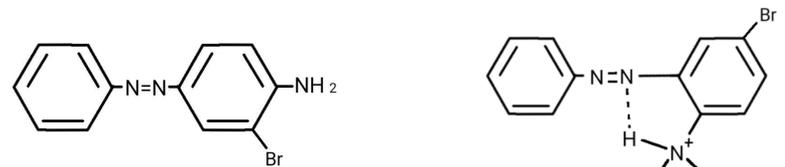
合成方法

実験1ではスクエア最新図説化学記載の1-フェニルアゾ-2-ナフトールの合成方法に基づき、実験2、3、4は化学反応式から導出した比に基づいて合成した。



想定される構造

アミノ基とブロモ基はともにオルト・パラ配向性を持つが、アミノ基のオルト・パラ配向性のほうが強いいため、以下の構造になると予想できる。2-ブロモアニリン 4-ブロモアニリン



また、4-ブロモアニリンの構造に、水素結合による5員環ができるため、わずかに水に溶解すると想定される。

実験の概要

実験1

ブロモアニリンを用いて表の記載通りの分量でアゾ染料を合成し、性質を比較

比較条件: ①溶液・乾固後の色 ②溶媒への可溶性 ③スペクトルの測定

実験2

物質量を反応式の係数比通りにして合成

実験3

実験2と同じ物質量で、2人同時に同条件かで合成

実験4

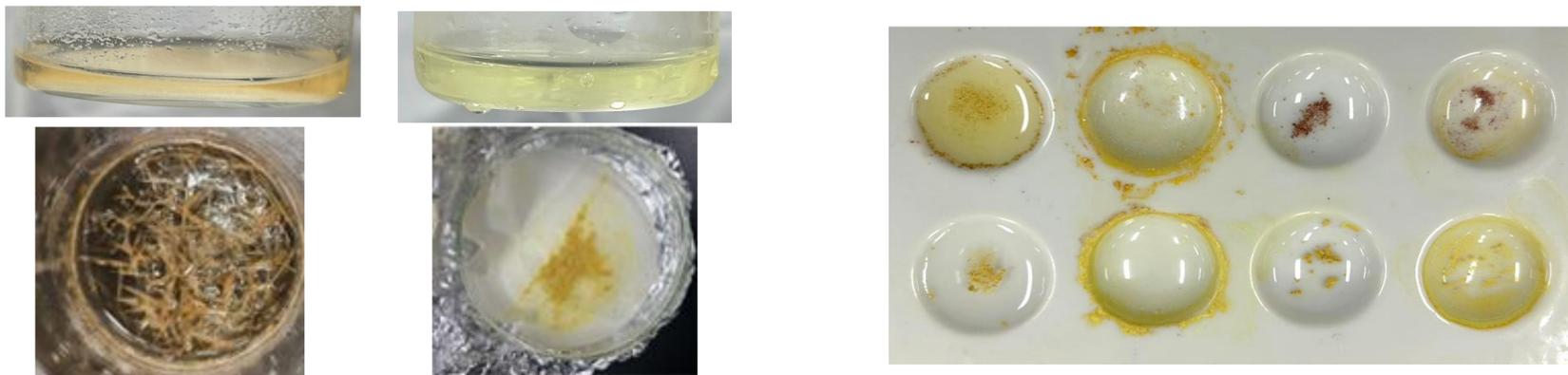
合成する量をより正確にするために、より細かく計量できる電子天秤を用い、合成した

実験結果

実験1

2-ブロモアニリンは赤色の、4-ブロモアニリンは黄色のアゾ染料が合成され、乾固するとそれぞれ赤褐色の針状結晶と、黄色の粉末状の物質が得られた。今回合成したアゾ染料は、アゾ基を1つだけ持つため、乾固物は水に溶けず、水に溶ける物質は不純物と予測される。スペクトルの測定は、濃度の調節がうまくいかなかったためか、正確に測定できなかった。

①2-ブロモアニリン 4-ブロモアニリン ②上が2-ブロモアニリン、下が4-ブロモアニリン 溶媒は左から水、エタノール、無、ヘキサン



実験2 ジアゾ化の段階で黄色のペースト状の物質が発生し、ペーストを含むか含まないかで合成したアゾ染料が違っていった。また、複数回実験を行ったところ、実験を行うごとにアゾ染料の色や性質が変わっていたため、再現性を求めるため、実験3と実験4を行った。

実験3 2人同時に同じ条件、同じ分量で実験を行うと、色の濃さに違いがあるものの同じ色のアゾ染料が合成できた。

実験4 合成直後は透明な橙色だったが、時間経過とともに黄色の沈殿が発生した。

考察

実験1については、今回作ったアゾ染料はモノアゾ染料であり、モノアゾ染料は有機溶媒に溶解しやすいという特徴を持つ。よって、ヘキサンに溶けた4-ブロモアニリンの生成物はアゾ染料が合成されたと考える。また、2-ブロモアニリンの生成物には水に溶解した黄色い成分と周りに溶けずに残った赤い成分とがあり、黄色い成分は水に溶けたことから生成過程で生じた不純物であると考えられる。構造異性体から生成された物質が異なる色を呈していたのは、オルト・パラ配向性による生じる物質の構造の違いによるものだと考えられる。

実験2では、実験回ごとに溶液の色が違うのは気温、湿度などの環境のわずかな違いによって少しずつ違ってくるという考察を立てた。ジアゾ化の際、温度を0~5°Cに保っていないと塩化ベンゼンジアゾニウムが水と反応してフェノールになってしまう。亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下した時、最後の1,2滴で急にペースト状となった。亜硝酸ナトリウムにはナトリウムイオンも含まれているため、フェノールができていたとしたら反応してナトリウムフェノキッドができていた可能性がある。ナトリウムフェノキッドは黄色の物質であるため、このペーストはそれが原因である可能性が高いと思われる。また、塩化ベンゼンジアゾニウムとナトリウムフェノキッドは反応してp-ヒドロキシアゾベンゼンもできる。ただし、p-ヒドロキシアゾベンゼンはどちらかというところでは橙赤色でジアゾ化の時点では純粋に黄色だったのでそれができていた可能性は低く、もしくはできていても少量だと思われる。また、ペースト状のジアゾ化の生成物をこまごめピペットでとった時、一部が液状だったため、ジアゾニウムイオンが残っておりそれらが反応してアゾ染料ができたと考えられる。

実験3からは、2人で同時に作るとほぼ同じ色のものができたことから人数的な面での再現性は保たれていると考えられる。つまり、同条件下で作れば同じものができると証明された。

実験4について、誤差をできる限り小さくした状態で合成しても、黄色のペースト状の物質ができていたため、化学反応式に則り、すべての物質が定量で反応しても、塩化ベンゼンジアゾニウム塩ができたか、あるいは別の反応が起こったのではないかと考えられる。

参考文献

第一学習社 新課程二訂版 スクエア最新図説化学 ・アゾカップリング反応について | J-STAGE ・芳香族化合物の配向性と反応性: オルト・メタ・パラの配向性 | Hatsudy総合学習サイト ・誘起効果 (I効果) と共鳴効果 (R効果) の教科書