

2012/10/31

マイクロスケール実験

# Synthesis of azo dyes

中央大学工学部応用化学科  
分光化学システム研究室

# 実験の目的

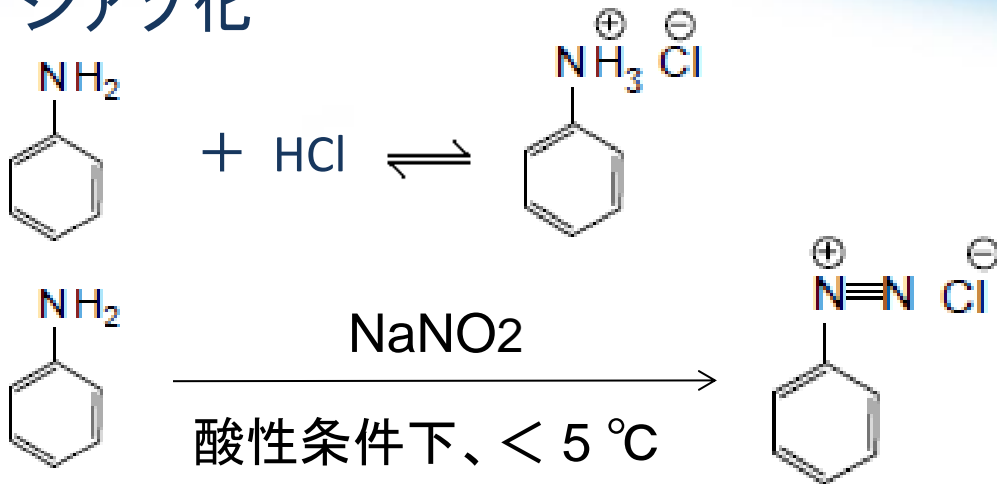
## ◆ ジアゾ化とカップリング反応について理解する

10/30実施分を参考に、手順を改良した。

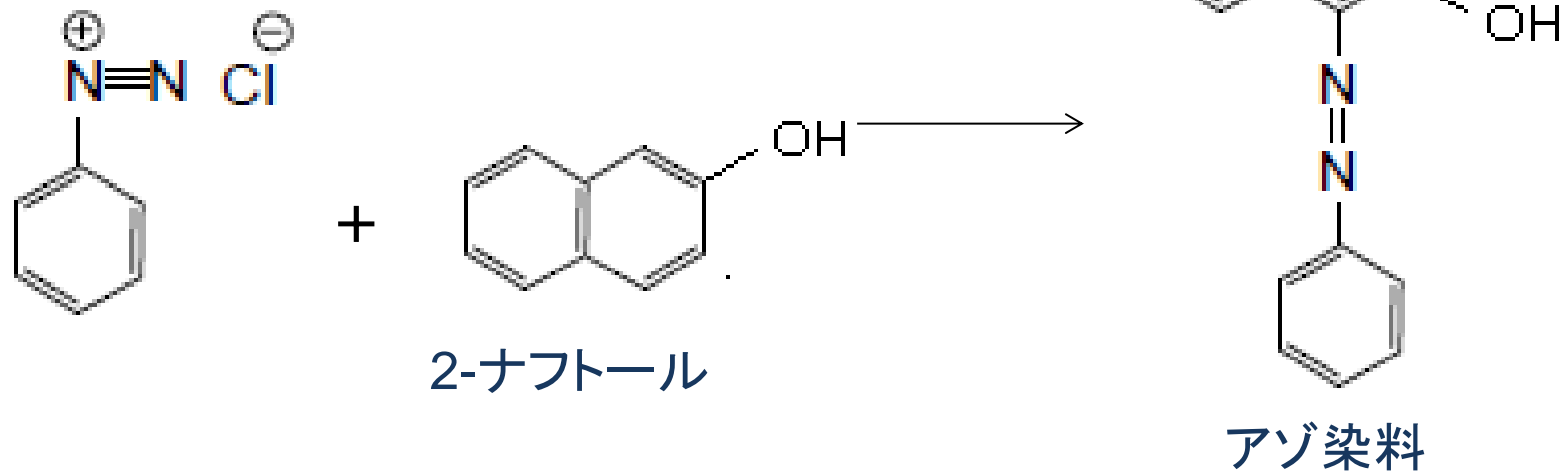
- ・希塩酸で実験を行う(ドラフトを使わない)
- ・スターラーの採用
- ・小型試験管の採用
- ・UVスペクトル測定

# 理論・原理など

## ◆ ジアゾ化



## ◆ カップリング



# 実験器具・試薬

## 器具

10 mLビーカー 4 個、ねじ口試験管 2 個、攪拌棒、温度計、スパチュラ、100 mLビーカー 2個、2 mLメスピペット 3 個、ピペットポンプ、スタンド、クランプ、ろうと、ろ紙、吸水紙、薬さじ、ろ液入れ、廃液用ビーカー(200 mL)、磁気攪拌子、マグネチックスターラー、ポリスポイト(パスツールピペット)

## 試薬類

1. 氷
2. 塩酸 2 mol/Lのものを採用
3. アニリン 医薬用外劇物
4. 亜硝酸ナトリウム水溶液 1.087 mol/L  
(亜硝酸ナトリウム0.76gを純水10mLに溶かす)
5. 2-ナフトール 0.36g
6. 2M NaOH水溶液 医薬用外劇物・塩基・腐食性
7. エタノール 洗浄目的
8. 尿素

# 実験手順

## 1-フェニルアゾ-2-ナフトールの合成

1. ねじ口試験管に 亜硝酸ナトリウム水溶液 2 mLを用意し、スパチュラ 1杯程度の尿素を加え氷浴する。
2. 別の10 mLビーカーに磁気攪拌子、希塩酸 3 mL、アニリン 0.2 mL加え、攪拌し氷浴する。
3. 2.のアニリン溶液に温度計を差し込む。
4. 2.のアニリン溶液が $5^{\circ}\text{C}$ を下回ったら( $4^{\circ}\text{C}$ 前後)、アニリン溶液が入ったビーカーに、1.の亜硝酸ナトリウム水溶液を少しずつ加える。
5. さらに別の 10 mLビーカーで、2-ナフトール 0.36 gを2M NaOH 3mLに溶かす。
6. 4.の溶液 を5.のビーカー内に加える。
7. ろ過を行う。
8. 純水でビーカーを洗い、再度ろ過。この操作を最低 2 回行う。
9. 吸水紙を用い、乾燥させてから粗収量を求める。

# 実験手順

## UVスペクトル測定

1. 10 mLビーカーに生成物をスパチュラ 1 杯入れ、エタノールで溶かす。
2. 別の 10 mLビーカーに 10. の溶液 0.5 mLを移し、エタノールで 5 mL付近まで入れる。
3. 蓋つきセルを 2 つ用意し、片方のセルに2.の生成物エタノール溶液を、もう片方のセルにエタノールを 3 mL入れる。
4. UV測定を行う。
5. 生成物エタノール溶液が入ったセルに 2 M NaOH を 2 滴ほど加え、再度 UV測定を行い、結果を比較する。

# 実験写真

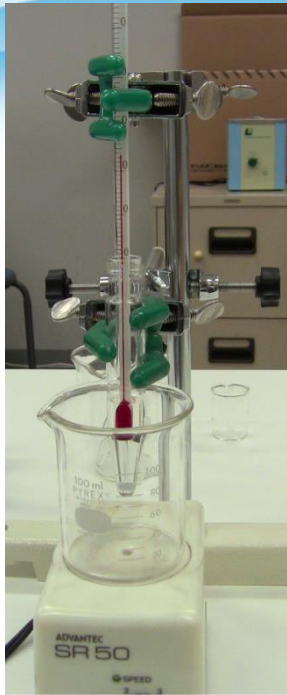


写真1. 温度計と自動攪拌

マグネチックスターラー導入。

亜硝酸ナトリウム滴下時(ジアゾ化中)は温度計での攪拌や振り混ぜでなく、磁気攪拌子による自動攪拌。

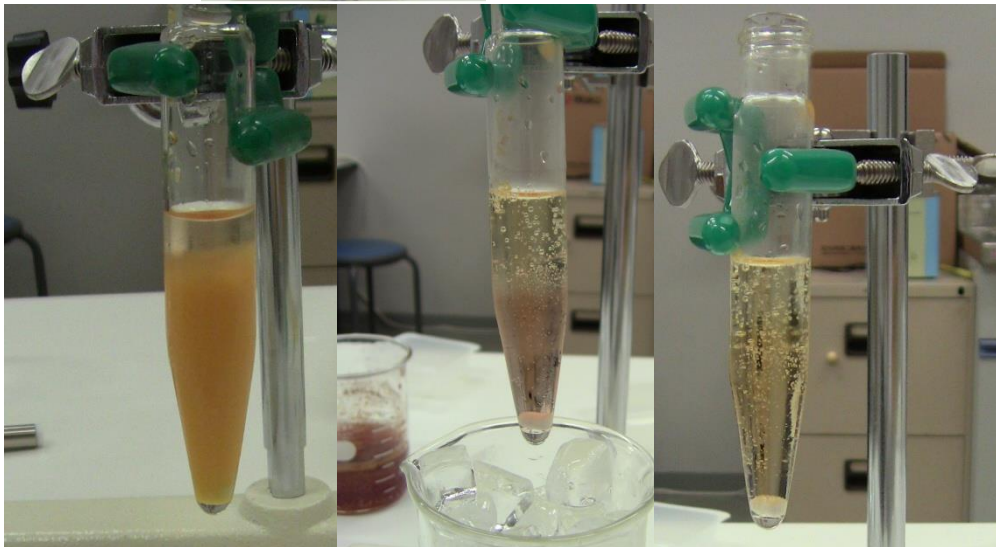


写真2(左).ジアゾ化失敗

写真3(中).ジアゾ化

写真4(右).ジアゾ化

ジアゾ化中に溶液がアルカリ性になると、溶液の色が黄色くなり、黄色沈殿が発生して失敗した。

写真3. の状態から少し振り混ぜると写真4. になった。



# 実験写真



写真5. ベンゼンジアゾニウム塩と2-ナフトールのカップリング  
溶液の色: 赤  
沈殿の色: 赤



写真6(左). 写真5. のろ液  
写真7(右). 写真5. の沈殿

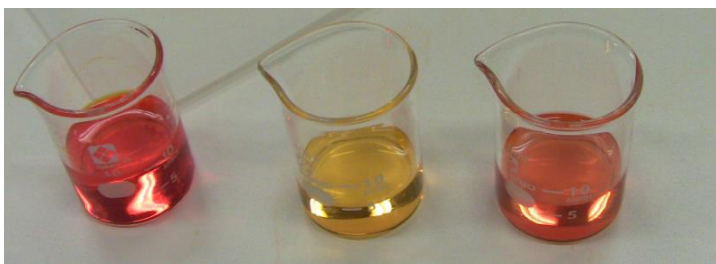


写真8. 生成物エタノール溶液  
左: スパチュラー杯の生成物をエタノールで溶解  
中: 左の溶液を10倍程度に希釈したもの  
右: 左の溶液を10倍程度希釈して  
更にNaOH 2 mL 加えたもの

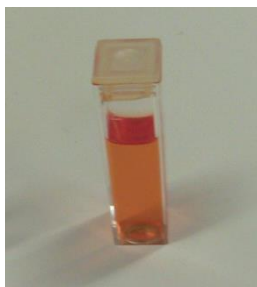


写真9. 蓋つきセル  
溶液は、写真8の中の溶液に NaOH 2 滴程加えたもの。



# 実験結果

分野： 有機合成

所要時間： 粗収量測定までで1時間10分程度

結果： ベンゼンジアゾニウムと、2-ナフトール溶液を混ぜたところ、赤色溶液と赤色沈殿になった。

生成物の粗収量は0.56 g。1-フェニルアゾ-2-ナフトールは248.28 g/mol。アニリン基準での理論収量は0.5449g程度なため、粗収率は103%になった。ろ過時のろ紙に吸水紙を押し付けると、そのろ紙に生成物が多めに付着するため、収率が大幅に下がる。少し風乾させ別のろ紙に取り出してから、吸水紙での圧搾を行うとよいことがわかった。

1-フェニルアゾ-2-ナフトールは水には全く溶けず、エタノールには少量溶ける。また、アルカリ性で赤くなる。UV測定を行った所、中性の場合で477 nm、アルカリ性の場合で443.5 nmで最大値を示した。中性の場合は前回のUV測定とほぼ同じ波長だが、アルカリ性の場合、溶液の色が赤橙なのにスペクトルの補色は黄色である。

注意事項： 染料を合成するため、手袋必須であり、素手で操作してはいけない。

# 実験結果

## エタノール溶媒でのUVスペクトル図

