

01 アゾ化合物の合成と紫外可視吸収スペクトルの測定

国士舘高等学校 科学研究会

石田 知良(高2)

1. はじめに

アゾ化合物はアゾ基(-N=N-)を有する合成染料であり、その有用性から工業用としても多く用いられている。本研究ではメチルオレンジ、メチルレッド、オレンジI、オレンジIIなどの分子構造の異なるアゾ化合物を合成し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。骨格となるアゾベンゼン誘導体に電子吸引基や電子供与基などの置換基を導入することで吸収スペクトルがどのように変化するかを調べた。また、オレンジI、IIの比較では、置換基の位置の違いによるスペクトルへの影響を調べた。

2. 器具, 測定器, 試薬

吸引びん, プフナー漏斗, ビーカー 他

紫外可視分光光度計 V630(日本分光)

スルファニル酸, アントラニル酸, ジメチルアニリン, 1-ナフトール, 2-ナフトール, 塩酸, 亜硝酸ナトリウム, 水酸化ナトリウム, 炭酸ナトリウム, 酢酸ナトリウム, 酢酸 他

3. 合成方法

【メチルオレンジ(MO)の合成】¹⁾

- 1) 水 125ml に炭酸ナトリウム 2g, スルファニル酸 5g を加え加熱した。
- 2) 冷却後, 亜硝酸ナトリウム 1.8g, 塩酸 30ml を加えた。(A)
- 3) 塩酸 30ml にジメチルアニリン 3ml を加えた。(B)
- 4) 溶液Aに溶液Bを加え, 橙色になるまで水酸化ナトリウムを加えた。
- 5) 塩化ナトリウム 5g 加え, 冷却し, 吸引ろ過した。(収率 37%)

【メチルレッド(MR)の合成】²⁾

- 1) アントラニル酸 6.85g に水 15mL, 塩酸 5mL を加え, 加熱後にろ過し, ろ液を冷却した。
- 2) ろ液に濃塩酸 7.5mL, 亜硝酸ナトリウム水溶液 3mL, ジメチルアニリン 8.48g, 酢酸ナトリウム水溶液 5mL を加え, 冷却しながら一晩放置した。
- 3) 2)の溶液に酢酸ナトリウム水溶液 7mL, 水酸化ナトリウム水溶液 2.4mL を加えろ過し, 酢酸と水で洗浄した。(収率 90%)

【オレンジI, II(OR1,OR2)の合成】³⁾

- 1) 1-ナフトール 1g(オレンジIIでは2-ナフトール使用), 水 5mL, 水酸化ナトリウム 0.4g を混ぜ, 冷却した。(A)
- 2) 炭酸ナトリウム水溶液 15mL にスルファニル酸 1g を溶かした。(B)
- 3) 水 2mL に亜硝酸ナトリウム 0.5g を加え冷却しながら攪拌した。(C)
- 4) CにBと塩酸 2.5mL を加えた。
- 5) Aに4)の溶液と塩化ナトリウムを加え吸引ろ過した。

(OR1 収率 20%, OR2 収率 39%)

4. 結果と考察

合成したアゾ化合物の分子構造を図1に示す。また、紫外可視吸収スペクトルを図2に示した。

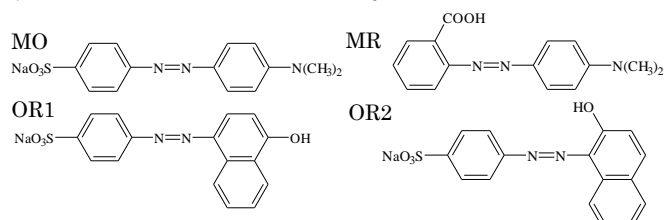


図1 アゾ化合物の分子構造

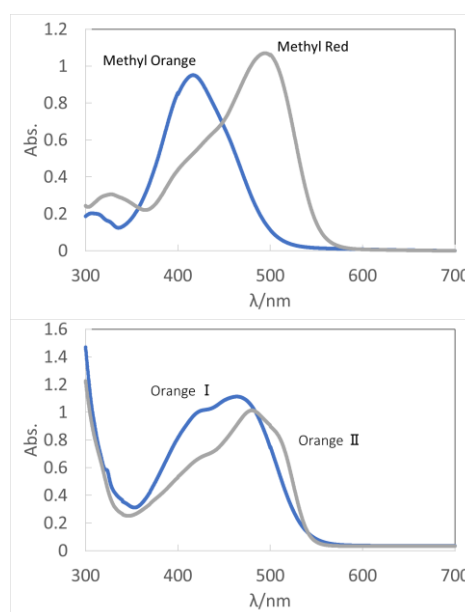


図2 紫外可視吸収スペクトル (溶媒: エタノール)

一般に、分子内に強い電子吸引基と電子供与基を持つと電荷移動性が高くなりスペクトルが長波長側へとシフトする⁴⁾。MOとMRを比較すると、MRの最大吸収波長(λ_{max})が長波長側に出ていることから、より高い電荷移動性をもつと推察できる。OR1とOR2ではOH基の置換位置によってスペクトル形状が異なったが、 λ_{max} には大きな変化がないことから両分子における電子構造と電子遷移形式には大きな違いがないものと考えられる。

5. 参考文献

- 1) <https://apec.aichi-c.ed.jp/kyouka/rika/kagaku/2018/yuuki/metir/metir.htm>
- 2) <http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV1P0374>
- 3) http://www.se.tmu.ac.jp/chem/Japanese/event/taiken2019/pdf/2_%E5%90%8C%E4%BD%8D%E4%BD%932019.pdf
- 4) https://www.jstage.jst.go.jp/article/kogyobutsurikagaku/66/5/66_464/_pdf/-char/ja