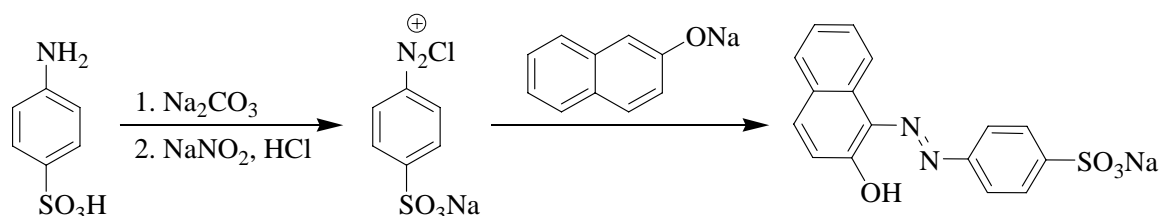


問題 3 3 アシッドオレンジ 7 の合成

繊維製品、革製品、食品、化粧品をはじめとする工業製品に広く用いられ、さまざまな商品名をもつアゾ色素のアシッドオレンジ 7（色番号 5510 でアシッドオレンジ II またはペルシアンオレンジとも呼ばれている）は、スルファニル酸のジアゾ化物とナトリウム 2-ナフトレート（2-ナフトールのナトリウム塩）とのアゾカップリング反応により容易に合成される。



試薬および器具

スルファニル酸 (R36/37/38, R43, S24, S37)

2-ナフトール (R36/37/38, S26, S37)

炭酸ナトリウム (R36, S2, S22, S26)

亜硝酸ナトリウム (R8, R25, R36/37/38, R50, S26, S36, S45, S61)

水酸化ナトリウム (R35, S1/2, S26, S37/39, S45)

濃塩酸 (R34, R37, S26, S36, S45)

水

ビーカー（各 150, 200, 500 ml）、温度計、スパチュラ、ホットプレート付マグネティックスターラー、吸引ろ過器、デシケーター

ジアゾ化

50 ml の水に 3 g の炭酸ナトリウムをとかした水溶液を、マグネティックスターラーの上に置いた容量 150 ml のビーカーに入れ、その中にスルファニル酸 8.66 g (0.05 mol) を加えて溶かす。この溶液を激しくかきまぜながら、濃塩酸 15 ml を加えていく。室温まで冷えたら、ビーカーを氷浴に浸して（確実に冷やすために氷のかけらを 2,3 個直接溶液中に入れても良い）、溶液を 0 °C まで冷やす。次に、水 20 ml に亜硝酸ナトリウム 3.45 g (0.05 mol) を溶かした水溶液を滴下する（注意：反応中、窒素酸化物が発生するため、この操作はドラフト内で行いなさい）。滴下速度は溶液の温度をできるだけ厳密に 0 °C 付近に保つように行うこと（注意：2-3 度温度が上がってしまっただけでも、フェノール類を生成する副反応が起こり望みでないアゾ色素が生成してしまうため、目的の

色素の色調の純度を極端に悪くしてしまうことになる)。滴下していくと白色のジアゾニウム塩が沈殿してくることがあるが、これはスルファニル酸のジアゾ化物が電荷ゼロの分子内塩であるベタイン構造をとるためで、これが水に溶けにくいことによる。ジアゾカップリング反応の結果にはジアゾニウム塩が溶けていても、懸濁していても影響しない。

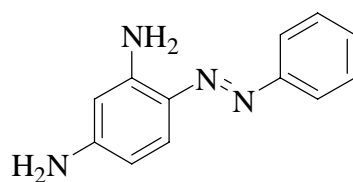
亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下し終わってから、攪拌は 10 分から 15 分は続けるようにする（注意：その間温度が上がらないように注意しなさい）。ジアゾニウム塩溶液（あるいは懸濁液）は調製後すぐに使うようにしなさい。

アゾカップリング

2-ナフトール 7.21 g (0.05 mol) を 5% の水酸化ナトリウム水溶液 40 ml に溶かす。この溶液を、水 100 ml に炭酸ナトリウム 12.5 g を溶かした容量 500 ml のビーカーに加えて混ぜる。すると溶液は透明になるはずであるが、沈殿が残っていたり、懸濁液状態であればろ過により取り除く。ナフトラート水溶液には、氷のかけらを 2,3 個入れ、さらにそのビーカーを氷浴に浸して 0 °C に冷やす。次に、スパチュラまたはガラス棒でよくかきまぜながら、ジアゾニウム塩溶液をナフトラート水溶液の中にゆっくりと注いでいく。加えている間は溶液の温度が 8 °C 以下を保つように注意しなければならない。その後 1 時間放置する。その間マグネティックスターラーでかきまぜておくと良い。この間に色素が部分的に金色板状結晶として沈殿してくる。1 時間後、溶液を熱して沈殿物を完全に溶かし熱いうちにろ過し（熱しろ過ができる漏斗がなければこのろ過は省略してもよい）、食塩 50 g を加えて飽和させる（ビーカーをホットプレートの上に置いて 50 °C 以上を保つようにするとよい）。塩析によって沈殿してきた色素は、熱いうちに吸引ろ過する（ろ過の温度が 50 °C 以下になると塩化ナトリウムが、色素とともに析出してくる）。色素を塩化カルシウムの入ったデシケーターで乾燥させると、25 g のオレンジ色の固体が得られる。得られた色素の品質は、その紫外可視吸光度分析によって照合できる。なお水溶液中の最大吸収波長は λ_{\max} 487 nm ($\log \epsilon$ 4.87) である。

問題

- この色素はトロペオリン 000 という名称で水溶液の酸塩基指示薬として用いられている。色の変化はどの pH 領域で起こるか推測しなさい。
 強酸性 (pH < 2) ; 酸性 (pH 2-6.5) ; 中性 (pH 6.5-7.5) ; 弱塩基性 (pH 7.5-9) ; 強塩基性 (pH 9-14) .
- この色の変化を説明する反応式を書きなさい。
- 以下に示した色素クリソイジンを得るために必要なアゾカップリングの反応式を書きなさい。



4. このアゾカップリングは、どの pH 領域で行えばよいか。以下の中から選びなさい。
 強塩基性, 弱塩基性, 弱酸性, 強酸性