

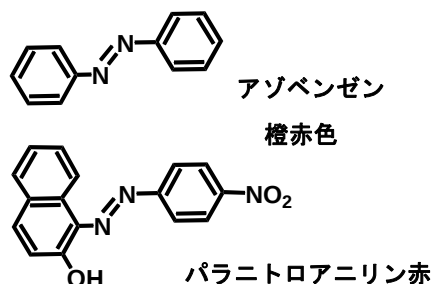
12. パラニトロアニリン赤の合成と染色

[目的] アゾイック染料(繊維上でカップリングさせてアゾ染料を生成させる)を用いて綿布を染色し、その原理を学ぶ。

[解説]

1. アゾ染料

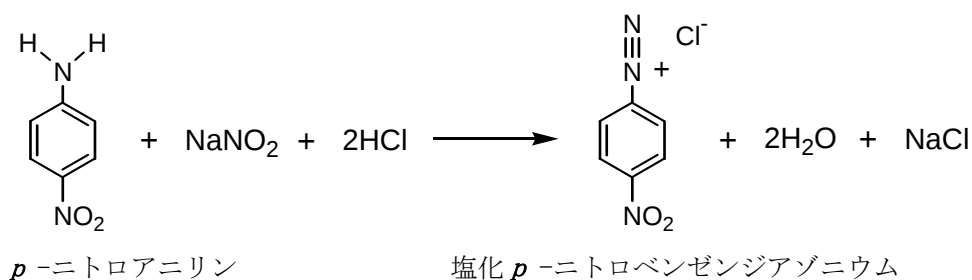
合成染料は 19 世紀の中頃から作られるようになった。原料には、石炭から製鉄用コークスをつくるときに副生するコールタールが用いられた。それまでは、捨てれば魚が死に、悪魔の水とも呼ばれていたコールタールが貴重な資源に変わり、有機合成化学工業が始まった。現在では約 9000 種の染料が合成されており、その約 70% がアゾ基 ($-N=N-$) を持つアゾ染料である。



色が現れるのは可視部の光が吸収されるからである。一般に有機化合物が色を持つのは、単結合と二重結合とが交互に連結している場合である。ベンゼン環やナフタレン環などもその一部として有効である。特に発色の原因となる部分を発色団という。アゾ基も発色団に含まれる。

2. ジアゾ化反応

アニリンなどを酸性下で亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) と反応させると、ジアゾニウム塩が生成する。この反応をジアゾ化という。アゾ (azo) という言葉は、アゾ基 ($-N=N-$) という用例の他に、窒素を含むものという意味でも使われ、下図の窒素 2 つからなる部分 ($-N \equiv N$) はジアゾ基と呼ばれる。ジアゾニウム塩は不安定であり、分解して窒素 N_2 を放出する。このため、 5°C 以下で取扱う必要がある。



3. 染色の方法と適応性

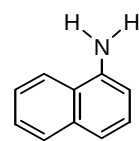
染料の種類や染色の方法は多数知られているが、代表的な例を次に示す。

染料	染色の方法	繊維		
		植物繊維	動物繊維	ナイロン
直接染料	無機塩を加えた染料水溶液に浸すだけ	◎最適	△可能	△可能
酸性染料	酸性基をもつ染料の水溶液に酸を加えて浸す	×不適	◎最適	◎最適
アゾイック染料	繊維上でカップリングによりアゾ染料を作る	◎最適	×不適	○適する

[実験]

① 溶液の準備

A-1 液： *p*-ニトロアニリン 0.2g (またはアニリン 0.2 ml, または α -ナフチルアミン少量) を試験管に入れる。¹⁾ これに 3M HCl を 6 ml 加え、(アニリンは加熱しなくても溶けるが、他の場合は軽く加熱して) 溶かした後、氷水で冷却する。



α -ナフチルアミン

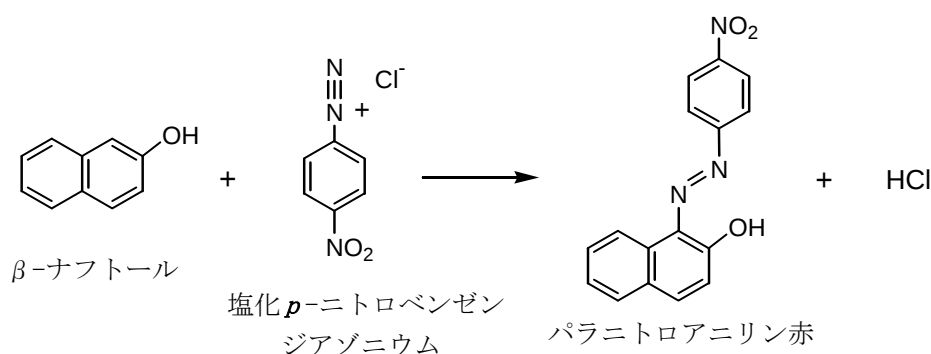
A-2 液： 別の試験管に亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) 0.2g をとり、水 1 ml を加えて (加熱せずに) 溶かし、氷水で冷却する。

A 液： A-1 液に A-2 液を混ぜて攪拌し、氷冷する。この反応でジアゾニウム塩が生成する。

B 液： 50ml ビーカーに β -ナフトールを 0.4g 入れ、2M NaOH を 5 ml 加え、弱火で加熱して溶かす。

② 染色のテスト

まず B 液をガラス棒でろ紙に付け、その上に A 液を付ける。このときろ紙の上で、次に示すようなカップリング反応が起こり色素が生成する。

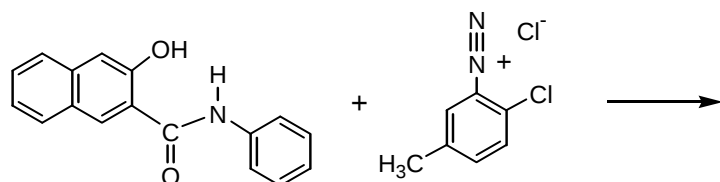


③ 綿布の染色

綿布を充分水洗した後に絞ってから、B 液に浸す。²⁾ 綿布を取り出してよく絞り、半乾きの状態にして、ペーパータオルの上にきれいに広げる。A 液は蒸発皿に移しておく。マッチ棒の木の先端に A 液をつけ、布の上に字や絵などを描くと、繊維中でアゾ染料が生成し、綿布が染色される。(別の種類の A 液を使えば、二色刷りができる)。染色が終わったら、充分に水洗いの後、セッケンで揉み洗いして薬品をおとす。最後に布をドライヤーで完全に乾燥させる。

[課題]

1. A 液を作るときに氷冷した理由を考えなさい。
2. 次のアゾイック染料のカップリングの反応式を完成させなさい。



- 1) 仕上がりのは *p*-ニトロアニリンからは赤、アニリンは橙、 α -ナフチルアミンは紫になる。
- 2) 指に A 液と B 液をつけると赤く染まり、セッケンで洗っても簡単にはとれなくなる。