**化学探究　１１　メチルオレンジの生成　～ジアゾカップリング～**

　　 組　　番　氏名

**１．はじめに**

　カップリング反応はベンゼン環を結合させる有機化学において極めて重要な反応である。鈴木章先生がノーベル賞を受賞して一躍有名になった「鈴木・宮浦カップリング」は触媒に有機パラジウム化合物、基質に有機ホウ素化合物を用いた反応である。原料が安定で扱いやすく、反応条件が穏和で操作が簡便、有害な廃棄物をほとんど出さないなど優れた特長を併せ持ち、実験室レベルから工業規模での合成まで広く応用されている、極めて重要な反応となっている。

　今回扱う反応は「ジアゾカップリング反応」。アゾ基（－N＝N－）によってベンゼン環を結びつける反応だ。アゾ基を持つ芳香族は黄色や赤色系統の染料や顔料として有用で、広く用いられている。今回は、みんなも酸・塩基でおなじみの「メチルオレンジ」を作ってみよう。

**２．主要反応の確認**

（１）教科書にある「р－ヒドロキシアゾベンゼン」の生成過程を化学反応式で記せ。

 ①アニリン＋亜硝酸ナトリウム＋塩酸

　②塩化ベンゼンジアゾニウム＋ナトリウムフェノキシド

（２）この実験で用いる試薬での反応

 ①スルファニル酸ナトリウムをジアゾ化する（方法①～④の２行目「…沈殿したら」まで）



　②ジメチルアニリンとカップリング反応させる（方法④の２行目「…直ちに方法」から）



**３．メチルオレンジの合成**

 準備　スルファニル酸，３％炭酸ナトリウム水溶液，亜硝酸ナトリウム，ジメチルアニリン，６mol/L塩酸，２mol/L水酸化ナトリウム水溶液，ビーカー(100mL)，メスシリンダー，駒込ピペット，ガラス棒，薬さじ，電子てんびん

　方法

　　１　スルファニル酸が入っているスクリュー管に，３％炭酸ナトリウム水溶液を８滴程度加えて、スルファニル酸を完全に溶解させる。



　　２　50ｍLビーカーに氷水を用意する。

　　３ スクリュー管に，亜硝酸ナトリウム水溶液を２滴加える。次に、６mol/L塩酸を１滴加えて静かに振り混ぜ、用意しておいた氷水で十分冷却する。（白色のジアゾニウム塩が沈殿するまでしっかり冷却する。）

　　４　白色のジアゾニウム塩が沈殿したら，直ちにジメチルアニリンを３滴加え，ガラス棒でかき混ぜながら数分間放置して，色の変化を観察する。



→

　　５ 方法４のスクリュー管に，の２mol/L水酸化ナトリウム水溶液を４～５滴加え，中の物質をオレンジ色に変化させる。

　　６　合成された物質をガラス棒で２本の試験管にそれぞれ少量とり，水を数mLずつ加えて溶かす。一方の試験管に，６mol/L塩酸を１～２滴加えて色の変化を観察する。さらに，元の色に戻るまで２mol/L水酸化ナトリウム水溶液を加える。

　　７　方法６の試験管に，塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を交互に加え，合成された物質が酸塩基指示薬であることを確かめる。

 ＜参考＞

 　メチルオレンジは，スルファニル酸とジメチルアニリンから生じるアゾ化合物で，pHにより変色するため，指示薬に用いられる。変色域はpH3.1～4.4であり，塩基性で橙黄色，酸性で赤色を示す。

**４．感想**

**５．メチルオレンジの構造の変化**

指示薬として黄色から赤色に変化する理由として黄色の場合の構造では、次のように窒素が２重結合で結合している。



　（黄色）

しかし、赤色の場合は次のように、窒素が単結合になっている。



（赤色）

この2重結合と単結合の違いにより、吸収される光の波長が違うため、色が変化すると考えられる。

２つの構造の生成は可逆反応で、酸性にする（H+増）と左に、塩基性にする（OH-増）と右へ反応が進む。この原理により、中和滴定の指示薬としてはたらく。



　（赤色）　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　（黄色）

**６．入試問題で知識を活用しよう**

１　ジアゾ化とジアゾカップリング（センター　1999）

　アニリンとフェノールから、次のア～エの順序でアゾ化合物を合成した。ジアゾ化とジアゾカップリングは、イ～エのどの段階で起こっているか。その組合せとして最も適当なものを、下の①～⑥のうちから一つ選べ。

[　　　　]

ア　三角フラスコにアニリンを入れ、希塩酸を加えて溶かし、氷水で冷却した。

イ　この溶液に、亜硝酸ナトリウム水溶液を、温度が上がらないように少量ずつ加えて溶液Ａを作った。

ウ　ビーカーにフェノールを入れ、水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶かし、冷却して溶液Ｂを作った。

エ　溶液Ａに溶液Ｂを加えると、橙（とう）赤色の沈殿が生じたので、この沈殿を吸引ろ過で集めた。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ジアゾ化 | ジアゾカップリング |
| ① | イ | ウ |
| ② | イ | エ |
| ③ | ウ | エ |
| ④ | ウ | イ |
| ⑤ | エ | イ |
| ⑥ | エ | ウ |

２　メチルオレンジの合成（２００１　高知大学）

　次の記述は、メチルオレンジを合成する実験の操作および結果を述べたものである。各問いに答えよ。

　スルファニル酸(**H**２**NSO**３**H**)をビーカーにとり、炭酸ナトリウム水溶液を加えて溶かす。亜硝酸ナトリウム水溶液を加えた後、ビーカーを①0～5℃に冷却しながら塩酸を少しずつ加えると化合物Ａが析出した。この懸濁液に氷冷化、酢酸に溶解させたジメチルアニリン**C**６**H**５**-N(CH**３**)**２を加え、数分間かき混ぜると反応溶液はａ（　　）色となった。

　次に、水酸化ナトリウム水溶液を加えて、反応溶液を強アルカリ性とすると溶液の色はｂ（　　）色になり、化合物Ｂが析出した。②このビーカーを湯浴上で十分に加熱して化合物Ｂを溶解させた後、氷水に入れ冷却した。再び析出した化合物Ｂの結晶をろ過し、③飽和食塩水で洗って暗色母液を取り除き、純粋な化合物Ｂを得た。

(1) 化合物Ａと化合物Ｂの構造式を書け。

化合物Ａ　　化合物Ｂ

(2) 空欄ａ、ｂに当てはまる語句を答えよ。　　　ａ〔　　　〕　　ｂ〔　　　〕

(3) 下線部①の操作を5℃以上で行うとどうなるか、簡潔に説明せよ。

(4) なぜ析出した化合物Ｂをすぐにろ過せず、下線部②の操作を行ったのか。その理由を簡潔に述べよ。

(5) 下線部③では、どうして水ではなく飽和食塩水を使ったのか。その理由を簡潔に述べよ。

３　アゾ化合物の反応（センター演習）

　芳香族化合物の反応について、次の式中の ア ・ イ に当てはまる下の化合物（ａ～ｅ）の組合せとして最も適当なものを、右下の①～⑥のうちから一つ選べ。

[　　　　]

**NH**２ ア 　　　　　　　　　 イ

 イ ＋ **NaOH** **N＝N****OH**

**H２O**,加熱

**NaNO**２**、HCl**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ア | イ |
| ① | ａ | ｃ |
| ② | ａ | ｄ |
| ③ | ａ | ｅ |
| ④ | ｂ | ｃ |
| ⑤ | ｂ | ｄ |
| ⑥ | ｂ | ｅ |

 ア

ａ　**NO２**　　　　ｂ　**N２＋Cl－**

ｃ **H２NOH**　　 ｄ　**OH**　　ｅ　**N＝N**

４　ベンゼンのニトロ化、ニトロベンゼンの還元　（1999　東京理科大学）

　次の実験に関する記述(i)～(v)を読み、空欄(a)～(h)に最も適当なものを下の（ア）～（ヌ）から選べ。

ただし、同じ記号を何回用いてもよい。

（ｉ）乾いた試験管Ｉに濃硝酸を取り、これに同体積の濃硫酸を少しずつ加えてよく混合する。この混合物に濃硝酸とほぼ等しい体積のベンゼンを数滴ずつ加えて、試験管Ｉをときどき水で冷やしながらよく降り混ぜる。

（ii）試験管Ｉを50～60℃の湯浴に入れ、ときどき振り混ぜる。約10分後、飽和食塩水を入れた分液漏斗に試験管Ｉの内容物を注ぎ込み、よく降り混ぜてから静置し、下層Ａと上層Ｂの油状物質を分ける。ただし、反応は完全に起こったものとする。

（iii）上層Bを試験管IIに取り、これに適量のスズ、濃塩酸を加えて、よく振りながら弱火で温める。

（iv）試験管IIの中の油滴がほとんどなくなったら、液体だけを分液漏斗に移し、エーテルを加えて、よく振り混ぜてから静置し、下層Cと上層Dを分ける。

（v）下層Cをビーカーにあけ、水酸化ナトリウム溶液を加えて、ときどき冷やしながらよくかき混ぜる。一度白色沈殿ができるが、さらに水酸化ナトリウムを加えて白色沈殿を溶かす。反応液がさめてから分液漏斗に移し、これにエーテルを加え、よく振り混ぜてから静置し、下層Eと上層Fを分ける。

(1) （ｉ）の操作でつくった濃硝酸と濃硫酸の混合物は、(a)　　　　　と呼ばれる。

(2) （ii）の操作で得られた油状物質は(b)　　　　　である。

(3) （iii）の操作で起こる反応は(c)　　　　　である。

(4) （iv）の操作で下層Cに(d)　　　　　が含まれるのは(e)　　　　　からである。

(5) （v）の下線部の白色沈殿は(f)　　　　　であり、これが過剰の水酸化ナトリウムに溶けるのはスズが(g)　　　　　だからである。

(6) 上層Fからエーテルを注意深く取り除き、得られた残留物に亜硝酸ナトリウムと塩酸を加えて冷却しながら反応させたのち、フェノールを加え、さらに溶液を塩基性にすると(h)　　　　　色沈殿が得られた。

（ア）王水 （イ）混酸 （ウ）Sn(OH)２　 （エ）Sn(OH)４

（オ）ベンゼン （カ）アニリン　 （キ）ニトロベンゼン　 （ク）フェノール

（ケ）ベンゼンスルホン酸（コ）ニトロ化反応 （サ）スルホン化反応 （シ）アセチル化反応

（ス）酸化反応　 （セ）還元反応 （ソ）良性元素 （タ）陽性元素

（チ）陰性元素 （ツ）橙赤 （テ）黄 （ト）紫

（ナ）黒 （ニ）塩酸塩になって水に溶ける （ヌ）エーテルに溶けて下層になる