

実践教育をめざすジアゾカップリング反応 を用いた色素化学実験教材の開発

○熊倉 勝史¹⁾ 増井 健人¹⁾ 早藤 幸隆¹⁾ 高津戸 秀³⁾ 今倉 康宏¹⁾

KUMAKURA katsushi, MASUI takehito, HAYAFUJI yukitaka, TAKATUTO suguru, IMAKURA yasuihiro

○鳴門教育大学¹⁾ 徳島県立鳴門高等学校¹⁾ 上越教育大学³⁾

キーワード：ジアゾカップリング反応，色素化学

1. はじめに

高等学校における化学分野では，一般的に机上の学習が中心となり，実験・実習を伴わずに進められている現状がある。特に有機化学の領域では，電子の動きや反応の流れを基本とする理論的な化学反応機構は殆どなく暗記中心となり，科学的な探究の過程を経験することが難しく，昨今における「理科離れ」を助長しているようにも感じられる。

この課題を克服するには，高等学校の授業時間内において継続的に実施出来，生徒が積極的に探究の過程を繰り返し体験しながら，正確な実験操作，化学的基礎・基本事項の知識を身に付けることが出来る教材開発が必要である。

今回我々は，生徒の科学的に探究する能力と科学的思考力・創造力の育成を目的とする実践教育をめざし，高校の化学の教科書に記載されているジアゾカップリング反応を用いて，実験の一つの手法として三次元分子モデリングソフト(CAChe^{1),2)}を導入した色素化学実験教材を開発したので報告する。

2. 実験

2.1 塩化ベンゼンジアゾニウム塩および塩化ベンゼンスルファニルジアゾニウム塩の生成

200ml 三角フラスコに 15%塩酸水溶液 40ml とアニリン 10ml を加え，アニリン塩酸塩水溶液にする。その水溶液を外温 $-10\sim-8^{\circ}\text{C}$ に氷水冷(塩化ナトリウムを含む)しながら，30%亜硝酸ナトリウム水溶液 25ml を駒込ビベットにより，反応を 5°C 以下に保ち少量ずつ攪拌しながら滴下し，塩化ベンゼンジアゾニウム塩を調整した。

200ml 三角フラスコに 15%塩酸水溶液 40ml とスルファニル酸水溶液 10ml を加え，スルファニル塩水溶液にする。その水溶液を外温 $-10\sim-8^{\circ}\text{C}$ に氷水冷(塩化ナトリウムを含む)しながら，30%亜硝酸ナトリウム水溶液 25ml を駒込ビ

ベットにより，反応を 5°C 以下に保ち少量ずつ攪拌しながら滴下し，塩化ベンゼンスルファニルジアゾニウム塩を調整した。

なお，ヨウ化カリウムデンプン紙を用いて過剰の亜硝酸ナトリウムの存在を確認することにより，反応の終了を決定した。

2.2 ジアゾカップリング反応

100ml ビーカーに 5%水酸化ナトリウム水溶液 40ml と 2-ナフトール 1.5 g を加えて溶かした。外温 $-10\sim-8^{\circ}\text{C}$ に水溶液を氷水冷(塩化ナトリウムを含む)しながら，駒込ビベットにより塩化ベンゼンジアゾニウム塩水溶液 5ml を 5 分間かけて攪拌しながら滴下した。

生成した赤褐色の沈殿物(0.8 g)を吸引濾過により得た。

2.3 アゾ色素の構造解析

合成した 1-ファニルアゾ-2-ナフトールを紫外可視吸収(UV-VIS)，質量分析(MS)，核磁気共鳴(NMR)スペクトルおよび TLC(展開溶媒： CHCl_3 ， $R_f=0.66$)を用いて構造を決定した。

2.4 構造と発色の関連性

紫外可視吸収スペクトル(UV)および CAChe により，2-ナフトールと合成したアゾ色素を用いて構造と発色の関係について考察した。

3. 結果と考察

3.1 ジアゾニウム塩の保存法について

従来ジアゾニウム塩は，不安定で 5°C 以上で分解する性質がある。このため，学校教育現場において種々のジアゾカップリング反応を行い際には，毎時調整に時間を要することから，教材化が困難であり，その解決法として我々は調整したジアゾニウム塩を冷凍庫内で保管する事により，6 ヶ月間は使用可能である保存法を見出した。

3.2 ジアゾカップリング反応のメカニズム

CAChe により 2-ナフトールと塩化ベンゼンジ

アゾニウム塩および塩化ベンゼンスルファニルジアゾニウム塩の電子密度および各原子における正負の電荷を相対的な球の大きさを三次元モデルにより表示し、何故 2-ナフトールの 1 位にカップリング反応が起こるのかを検討した。

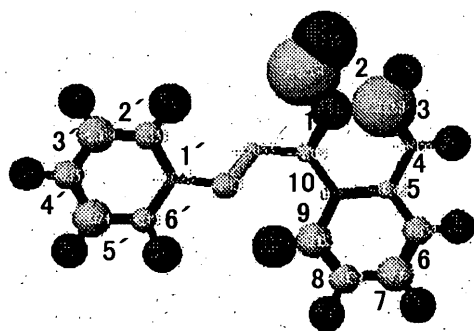
即ち、2-ナフトールの水酸基の存在および芳香環の共役により負電荷を帯びた 1 位の炭素原子上の π 電子が、塩化ベンゼンジアゾニウム塩および塩化ベンゼンスルファニルジアゾニウム塩の正電荷を帯びた窒素電子(アゾ基)に攻撃をする反応である事が視覚的に理解出来、ジアゾカップリング反応における生徒の理解を促すことが出来る。

3.3 アゾ色素の構造解析について

1-フェニルアゾ-2-ナフトールは、MS, NMR および UV-VIS の分析機器を用いて測定し、構造解析を行った。そのデータを以下に示す。

EI-HRMS : 分子式 $C_{11}H_9N_2O$ (Found : 248.0925, Calcd: 248.0949); UV-VIS ($CHCl_3$) λ_{max} 483nm

1H -NMR ($CDCl_3$, δ H) (J 値: Hz)	
H-3	6.85 (1H, d, J=9.3)
H-4	7.68 (1H, d, J=9.3)
H-6	8.54 (1H, d, J=8.4)
H-7	7.55 (1H, t, J=7.8, 8.4)
H-8	7.46 (1H, t, J=7.8, 8.4)
H-9	7.72 (1H, d, J=7.8)
H-2', 6'	7.45 (1H, d, J=7.2)
H-3', 5'	7.28 (1H, t, J=7.2, 7.5)
H-4'	7.36 (1H, t, J=7.2, 7.5)

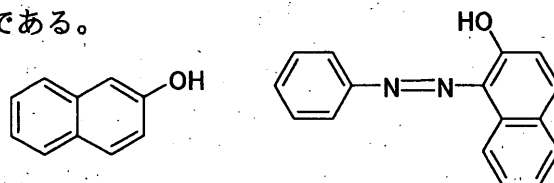


CAChe により計算した 1-フェニルアゾ-2-ナフトールの電子密度

3.4 アゾ色素の構造と発色の関連性について

2-ナフトールと 1-フェニルアゾ-2-ナフトールの UV スペクトルの実測値と計算値を比較・検討した結果、実測値と計算値の値はほとんど一致している。高等学校の教育現場で高価な UV 機器を用いることは困難であるが、教育現場で

構造と発色の関係の説明に CAChe の応用が有効である。



2-ナフトール	1-フェニルアゾ-2-ナフトール
UV : 実測値 λ_{max} 274nm	UV : 実測値 λ_{max} 483nm
計算値 λ_{max} 277nm	計算値 λ_{max} 518nm

4. おわりに

本実験教材の特徴は、以下の様に考えている。
1) 従来不安定で取り扱いが困難であった塩化ベンゼンジアゾニウム塩および塩化ベンゼンスルファニルジアゾニウム塩を冷凍庫内で保存する事により 6 ヶ月間は使用可能であることを見出した。高等学校の課題研究や選択教科の時間においても、継続的に十分実施可能である。
2) ジアゾカップリング反応を用いて、科学の基本である物質の分離精製(合成)・構造解析・反応性に関する種々の実験・実習を経験することにより、生徒の科学的に探究する能力および創造力を育成することが出来る。

我々は、キャリア教育を含めた分野横断的科学実験教材として本教材を発展させ、サイエンスパートナーシッププログラム(SPP)において、理系を目指す高校生(2校, 1・2年生 21人)に対して改良した科学実験を実施し、その有効性を確認した。

現在、本実験教材の教育現場での実践教育を始め、種々の化学反応による色素を用いた実験教材の開発を進めている所である。

本研究の一部は、平成 16 年度科学研究補助金特定領域研究(2)No.15020246 により行ったものである。

<参考文献>

- 1) 本ソフトの体験版が入手出来る。(富士通株式会社, cache@strad.ssg.fujitsu.com, Tel: 043-299-3680)。もしくは我々の研究室に要求してもらえば、教育用として許可を得ている本ソフトを貸し出し可能。
- 2) 原秀光・早藤幸隆・村田勝夫・山下伸典・今倉康宏 化学と教育, **47**, 412(1999)
早藤幸隆・中川 存・今倉康宏 化学と教育, **48**, 828(2000)