

有機化学実験のスモールスケール化VI ーサンプル管ビンを反応容器とした アゾ染料合成ー

巻本 彰一・藤田 義人*

Small Scale Scaling of Organic Chemistry Experiment VI
ー Azo Dyes Synthesis Using a Sample Tube Bottle as a Reaction Vessel ー

Shoichi MAKIMOTO and Yoshito FUJITA *

Accepted June 19, 2019

抄録：芳香族アミンを出発物質とするアゾ化合物は、高等学校の実験設備でも非常に簡単に合成できる黄色から赤色の色彩を示す合成染料である。染色は染料分子と繊維間との分子間相互作用が関係するが、アゾ化合物に種々の官能基をつけることで、染色による分子間相互作用の重要性を認識できる教材になる。そこで、サンプル管ビンを用いたスモールスケール実験を行い、合成したアゾ化合物で繊維の染色を行うこととした。その結果、当初の目的を達したと考えられる実験方法が開発できたので、大学の授業での実施例を紹介する。

索引語：スモールスケール，マイクロスケール，アゾ染料合成，染色，サンプル管ビン

Abstract: An azo compound derived from an aromatic amine is a synthetic yellow or red dye that can be synthesized very easily, even using the most basic laboratory equipment. The dyeing process demonstrates intermolecular interactions between dye molecules and fibers, and by attaching various functional groups to azo compounds, it can also be used as an educational exercise in organic chemistry classes. We developed a small-scale experiment using a sample tube bottle as the reaction vessel in which we dyed fibers with a synthesized azo compound. This experimental method is suitable for use in university laboratory lessons.

Key Words: small scale, micro scale, azo dye synthesis, dyeing, sample bottle

* 和歌山県立向陽高等学校

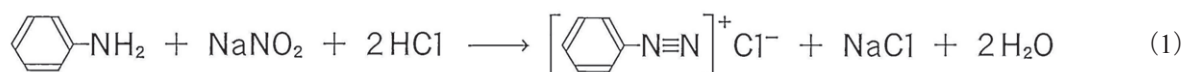
1. はじめに

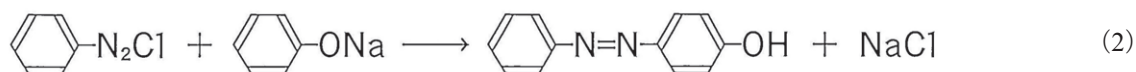
アゾ基 ($-N=N-$) を分子内に含む化合物はアゾ染料として工業的に製造されており、染色に用いられている。染色とは、染料によって繊維を染めることをいい、古代から動植物より得られる天然染料を用いて染色が行われてきた。現在では化学構造が合理的にデザインされた多種多様な合成染料が作り出され、私たちの日常生活にとっても密接に関わっている。また、趣味や手工芸などの分野では、身近な材料で染められるという点などから、天然染料を用いた染色は幅広く行われている。学校現場では、幼稚園や小学校の総合的な学習の時間で、アサガオの花弁やタマネギの皮などの植物を用いた絞り染めなどが実践されている。

染色にはイオン結合や水素結合などの化学結合が密接に関わっているため、化学に密着した分野であると言える。旧課程の「高等学校学習指導要領理科¹⁾」、『化学Ⅱ』の(2)生活と物質、ア食品と衣料の化学、(イ)衣料では繊維や染料、染色に関して取り扱っており、「代表的な天然繊維及び合成繊維の構造、性質、合成および用途を扱うこと。染料や洗剤にも簡単に触れること。」とされていた。また、現行の「高等学校学習指導要領理科²⁾」、『化学』の(4)有機化合物の性質と利用、イ有機化合物と人間生活、(イ)有機化合物と人間生活の内容の取り扱いにおいても「代表的な医薬品、染料、洗剤などの主な成分にも触れること。」とある。さらに「ウ 有機化合物の性質と利用に関する探求活動では、「イ 有機化合物と人間生活」については、日常生活で使用している糖類、医薬品、染料、洗剤などの有機化合物の性質と利用との関係や、その合成について探求させることなどが考えられる。」とある。新学習指導要領³⁾では「(5)化学が果たす役割(ア)人間生活の中の化学では、克服してきた課題や科学技術の発展について、科学的な根拠に基づいて考察させることが考えられる1つの例として、アゾ化合物などの染料としての利用」の記述がある。

ところで、旧課程の学習指導要領では繊維について詳しく学習した後、染料について学習する流れとなっていたので、高等学校『化学Ⅱ』の教科書⁴⁾を見てみると、染色の仕組みについても取り扱われていた。しかし、現行の学習指導要領では、別の単元で合成高分子として化学繊維は学習するが、染色に関しては「染料などの主な成分にも簡単に触れること。」となっているため、現行では、あまり詳しく染色という現象に触れられていない。しかし、染色の仕組みは化学的な要素を多く含んでいる。染色の善し悪しは、よく繊維と染料間との相性ともいわれるが、特に繊維と染料との分子間相互作用形成という点が化学に密接に関わり、この相互作用形成は、高等学校化学において重要な化学結合について理解する足掛かりとなる。

アゾ染料は(1)式に示すように芳香族アミン(例はアニリン)をジアゾ化して塩化ベンゼンジアゾニウム塩を形成させ、これが求電子試薬となるため、(2)式のように芳香族化合物(例はフェノール)の電子密度の高い部位と置換反応(カップリング反応)を起こさせて合成できる。特徴的なことは、反応物である芳香族化合物に種類の官能基が存在しても、そのまま合成後のアゾ染料に官能基が残ることである。それゆえ、繊維と染料間に望ましい分子間相互作用をする官能基を染料に導入することが自由にできる。生徒が各自で分子構造のデザインを考えた合成アゾ染料を用いて染色を行えば、総合的学習の教材ともなると思われる。





アゾ染料の合成方法は実験書や高等学校『化学』の教科書に実験例⁵⁻⁹⁾が扱われているが、主にビーカーを用いた合成である。しかし、小さな紙や布の染色に対してビーカーを反応容器とするのでは、用いる試薬の量などが多すぎる。そこで、サンプル管ビンを用いていくつかのアゾ染料の合成実験を検討した。実験のモジュール化により試薬量を減少させ、アゾ染料を溶液として取り出すことで安全を確保することを考えた。また実験時間の短縮化を可能にして授業に実験を取り入れ易くなることも期待した。さらに、得られたアゾ染料を用いて繊維を染色することにより、繊維と染料間の分子間相互作用の重要性について考察できる教材を目指した。その結果、当初の目的を達したと考えられる実験方法が開発できたので紹介する。

2. モジュール化簡易蒸留装置の作製とシステム化

サンプル管ビンは、前報¹⁰⁻¹²⁾と同様に、ホウ珪酸ガラス製の 10mL- サンプル管ビン（高さ 45mm, 口径 15φ, 胴径 21φ）を用いることとした。アゾ染料の合成では、カップリング反応のため、2 種類の反応液を冷却する必要がある。前報¹⁰⁻¹²⁾では針金を螺旋状に曲げて簡易的なサンプル管ビン立てを作製したが、その形を踏襲した 2 連の簡易的なサンプル管ビン立てを作製した（図 1）。これは、針金の長さを前報の 2 倍にして、針金の両側から逆方向に螺旋状に巻くことによって作製したものである。冷却は図 2 のように内径 90φ のシャーレに氷を入れて行うので非常にコンパクトである。実験を行う時は常に、サンプル管ビンをこのビン立てに立てて実験操作を行った。それにより、氷での冷却時の浮き上がり防止等でサンプル管ビンの安定性が増し、安全に実験操作を行うことができたようになった。



図 1 2 連の簡易的なサンプル管ビン立て

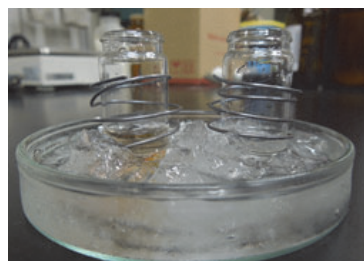


図 2 シャーレを用いた冷却方法

3. アゾ染料の合成実験

染料は高等学校化学で扱う有機化合物の中でも日常生活に関係の深い物質の一つである。特に、アゾ染料はジアゾ化とカップリングという 2 つの学習事項を用いて合成できるので、高校生に対する実験教材として適していると考えられる。アゾ染料の合成方法は、実験書や教科書にも多くの実

験例⁵⁻⁹⁾が記載されているので、それらの実験方法を参考にして、スモールスケール化したアゾ染料合成を行った。実験方法は、Ⅰ：ろ紙上でカップリング反応を起こし着色した色でアゾ染料の確認を行う方法と、Ⅱ：浸染を行うためにアゾ染料を反応容器で合成後に取り出して布を染色する方法の2つあり、両者はカップリング反応を起こす場所と染色物が異なる。それゆえ、教科書の代替実験である合成実験Ⅰと、染料と繊維間の相性から分子間相互作用の重要性を確認する合成実験Ⅱとに分けて、実験方法を記述する。

合成した主なアゾ染料は以下の4種類であり、それらの構造式を図3～図7に示す。

- ・p-フェニルアゾフェノール（染料Ⅰ）
- ・1-フェニルアゾ-2-ナフトール（スダンⅠ）（染料Ⅱ）
- ・オレンジⅡ（染料Ⅲ）
- ・メチルオレンジ（染料Ⅳ）

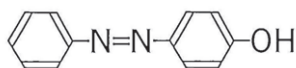


図3 染料Ⅰの構造式

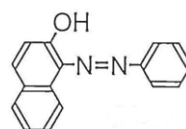


図4 染料Ⅱの構造式

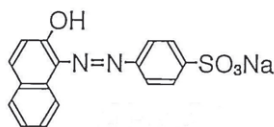


図5 染料Ⅲの構造式

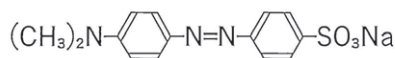


図6 染料Ⅳの構造式

構造式から判るように、中性の水溶液中では、染料ⅠとⅡは中性の分子であり、染料ⅢとⅣは電離後に負電荷を持つ酸性の分子である。

(1) アゾ染料の合成実験Ⅰ

この実験では、芳香族アミンをジアゾ化した反応液Aと、それにカップリング反応させる芳香族化合物の反応液Bを用意し、ろ紙をB液に浸した後に取り出し、その上からA液を垂らすことで、ろ紙上でカップリング反応させ着色した色を観察する。従って、A液とB液に含まれる化合物を色々なものに変えることにより種々のアゾ染料を合成できるが、合成した染料は固体として単離しない。以下にAがアニリン、Bがフェノールであり、合成するアゾ染料がp-フェニルアゾフェノール（染料Ⅰ）の場合の操作手順を示す。

【p-フェニルアゾフェノール（染料Ⅰ）】

（試薬）：アニリン、フェノール、2mol/L-亜硝酸ナトリウム水溶液、2mol/L 塩酸、2mol/L 水酸化ナトリウム水溶液

<実験操作>

操作Ⅰ：（A液の調製）サンプル管ビンにアニリン0.2mL取り、そこに2mol/L-塩酸2mL加えて溶かした。これを氷水で冷やし、攪拌棒でよくかき混ぜながら、さらにそこに2mol/L-亜硝酸

ナトリウム水溶液を 2mL 少しずつ加えて反応させた（ジアゾ化）。この混合液はシャーレに張った氷浴中で冷却保存した。

操作 2：(B 液の調製) サンプル管ビンにフェノール 0.1mL 取り，2mol/L-水酸化ナトリウム水溶液 4mL で溶かし，シャーレに張った氷浴中で冷却保存した。

操作 3：ろ紙を B 液に浸して（図 7）時計皿の上に置き，A 液を 1 滴滴下してカップリング反応をさせ，色の変化を観察した（図 8）。図 8 にはフェノール以外の芳香族アルコールを用いてカップリングさせた結果も示してある。



図 7 B 液にろ紙を浸す様子



図 8 ろ紙の染色結果 (B 液) 左上：フェノール

左下：ナフトール，右上：o-クレゾール，

右中：m-クレゾール，右下：p-クレゾール

ろ紙が黄色に染色された図 8 から，染料 I が合成できたと考えられる。同様に A 液を操作 1 のアニリンのままで，B 液のフェノールを 2-ナフトールに変えると，(スダン I) (染料 II) ができる。また，フェノールの代わりに o-クレゾール，m-クレゾール，p-クレゾールに変えた場合でも，図 8 の結果からアゾ染料を合成することができたと思われる。

染色の結果から，染料が変われば染色されたろ紙の色に違いがでることがわかる。アゾ染料は長い共役の π 結合を持つが，染料 I よりも長い π 結合を持つ染料 II は，より長波長側の（エネルギーの低い）色を吸収するため赤みがかかっていることが判る。このことから，染料の構造と光の吸収の学習，クレゾールを用いた染料で配向性の違いと色の違いの学習など¹³⁾にも発展させることができると考えられる。

(2) アゾ染料の合成実験 II

この実験では，芳香族アミンをジアゾ化した反応液 A と，それにカップリング反応させる芳香族化合物の反応液 B を用意し，A 液に B 液を混ぜてカップリング反応させる。反応後が溶液の場合はそのまま浸染による染色に，固体を析出させた場合は通常はろ過をして生成物を取り出した後，再度溶液とするが，時間が無い場合は上澄み液を用いるのが簡便と思われる。この実験では下記の 4 種類の合成染料を用いて実験を行った。

- ・ p-フェニルアゾフェノール (染料 I)
- ・ 1-フェニルアゾ-2-ナフトール (スダン I) (染料 II)

- ・オレンジⅡ（染料Ⅲ）
- ・メチルオレンジ（染料Ⅳ）

合成方法については、染料Ⅰと染料Ⅱは前述Ⅰの実験とサンプル管ビンを用いる方法で行ったが、布を浸染して着色するため、カップリング反応はビーカーを用いて行い、そのビーカー内の溶液を使って浸染による染色を行った。一方、染料Ⅲと染料Ⅳは、サンプル管ビンを用いて染料を合成した時に固体が析出するため、一旦吸引ろ過を行って析出物を取り出し、析出物をビーカーを用いて水溶液にして染色を行った。

【p-フェニルアゾフェノール（染料Ⅰ）】

（試薬）：アニリン，フェノール，2mol/L-亜硝酸ナトリウム水溶液，2mol/L 塩酸，2mol/L 水酸化ナトリウム水溶液

＜実験操作＞

操作1：（A 液の調製）サンプル管ビンにアニリン 0.4mL 取り，そこに 2mol/L-塩酸 4mL 加えて溶かした。これを氷水で冷やし，攪拌棒でよくかき混ぜながら，さらにそこに 2mol/L-亜硝酸ナトリウム水溶液を 4mL 少しずつ加えて反応させた（ジアゾ化）。この混合液はシャーレに張った氷浴中で冷却保存した。

操作2：（B 液の調製）サンプル管ビンにフェノール 0.2mL 取り，2mol/L-水酸化ナトリウム水溶液 8mL で溶かした。この混合液はシャーレに張った氷浴中で冷却保存した。

操作3：100mL ビーカーに A 液を移し，そこに B 液を徐々に加えてカップリング反応させ，染料Ⅰを合成した。

【1-フェニルアゾ-2-ナフトール（染料Ⅱ）】

（試薬）：アニリン，2-ナフトール，2mol/L-亜硝酸ナトリウム水溶液，2mol/L 塩酸，2mol/L 水酸化ナトリウム水溶液

＜実験操作＞

操作1：（A 液の調製）サンプル管ビンにアニリン 0.4mL 取り，そこに 2mol/L-塩酸 4mL 加えて溶かした。これを氷水で冷やし，攪拌棒でよくかき混ぜながら，さらにそこに 2mol/L-亜硝酸ナトリウム水溶液 4mL を少しずつ加えて反応させた（ジアゾ化）。この混合液はシャーレに張った氷浴中で冷却保存した。

操作2：（B 液の調製）サンプル管ビンに 2-ナフトール 0.2g 取り，2mol/L-水酸化ナトリウム水溶液 8mL で溶かした。この混合液はシャーレに張った氷浴中で冷却保存した。

操作3：100mL ビーカーに A 液を移し，そこに B 液を徐々に加えてカップリング反応させ，染料Ⅱを合成した。

【オレンジⅡ（染料Ⅲ）】

（試薬）：スルファニル酸，2.5%炭酸ナトリウム水溶液，2mol/L-亜硝酸ナトリウム水溶液，6 mol/L-塩酸，2-ナフトール，3mol/L 水酸化ナトリウム水溶液，塩化ナトリウム，50%エタノール水溶液

<実験操作>

操作1：(A 液の調製) サンプル管ビンにスルファニル酸 0.3g を 100mL ビーカーに取り、2.5%炭酸ナトリウム水溶液 4mL を加えた。ホットプレート上で加熱攪拌して溶解後、氷水で約 5℃ に冷却した。そこに、2mol/L-亜硝酸ナトリウム水溶液 4mL を少しずつ加えて反応させた(ジアゾ化)。この混合液はシャーレ上の氷浴中で冷却保存した。溶液の温度が 10℃ 以上にならないようにそのまま氷水で冷やししながら、6mol/L- HCl 1 ml を駒込ピペットで滴下した。ジアゾニウム塩が析出したが、そのまま冷却保存した。

操作2：(B 液の調製) サンプル管ビンに 2-ナフトール 0.2g と 3mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 2ml をとり、透明になるまでホットプレート上で加熱攪拌して溶解後、氷水で約 5℃ に冷却した。

操作3：B 液を懸濁状態の A 液にかき混ぜながら静かに加えた。10 分間かき混ぜた後、塩化ナトリウム 0.5g をかき混ぜながら加えて、すべてが溶けるまでホットプレート上で加熱した。

操作4：加熱溶解後、かき混ぜながら室温まで氷水中で冷やし、析出した染料Ⅲを吸引ろ過した。得られた沈殿を 50%エタノール水溶液 3mL で洗浄し、ろ紙を上から重ねて薬さじ押さえ、約 10 分間吸引ろ過をした。ろ紙に残った染料Ⅲを十分に乾燥し、粉末にした。

【メチルオレンジ (染料Ⅳ)】

(試薬)：スルファニル酸、ジメチルアニリン、炭酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、6mol/L 塩酸 3mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム

<実験操作>

操作1：(A 液の調製) サンプル管ビンにスルファニル酸 0.3g を 100mL ビーカーに取り、2.5%炭酸ナトリウム水溶液 4mL を加えた。ホットプレート上で加熱攪拌して溶解後、氷水で約 5℃ に冷却した。そこに、2mol/L-亜硝酸ナトリウム水溶液 4mL を少しずつ加えて反応させた(ジアゾ化)。この混合液はシャーレに張った氷浴中で冷却保存した。溶液の温度が 10℃ 以上にならないようにそのまま氷水で冷やししながら、6 mol/L-HCl 0.5 ml を滴下した。ジアゾニウム塩が析出したが、そのまま冷却保存した。

操作2：(B 液の調製) サンプル管ビンにジメチルアニリン 0.5mL と 6mol/L 塩酸 1mL を混ぜ、氷水中で冷却した。

操作3：懸濁状態の A 液をかき混ぜながら静かに B 液に加えた。これに 3mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を完全にオレンジ色の塩になるまでゆっくり加えた。10 分間かき混ぜた後、塩化ナトリウム 1g をかき混ぜながら加えて、すべてが溶けるまでホットプレート上で加熱した。

操作4：加熱溶解後、かき混ぜながら室温まで氷水中で冷やし、析出した染料Ⅳを吸引ろ過した。得られた沈殿を冷やした蒸留水 1mL で洗浄し、ろ紙を上から重ねて薬さじ押さえ、約 10 分間吸引ろ過をした。ろ紙に残った染料Ⅳを十分に乾燥し、粉末にした。

4. 合成したアゾ染料を用いた染色

染色溶液に繊維を浸漬した場合、染浴にある繊維が染料に染まっていよいよ染色が完結するまでの過程であるが、染料は水和水を伴ったまま繊維の表面によって拡散し、繊維表面に達すればそこで繊

維への吸着を起こし、さらに時間とともに内部に向かって拡散していく。このとき染料と繊維間に分子間相互作用が働いて染料－水分子間、繊維－水分子間の結合の1部が切断されて新たに染料－繊維間の分子間相互作用（結合）が生じる。この染色の過程は一般に次の3つの過程に分けて考えることができる¹⁴⁾。

過程Ⅰ：染浴中の染料分子の拡散移動

過程Ⅱ：染浴・繊維界面における染料分子の吸着

過程Ⅲ：繊維相における染料分子の拡散移動

過程Ⅰは比較的速度が速いので、染料分子による差はほとんど生じないと思われる。過程Ⅱは染料分子と繊維表面間に起こる分子間相互作用であり、染料分子の持つ官能基を変化させると染料と繊維間に生じる相互作用は変化するので、染料分子と繊維間の相性を見ることができる。過程Ⅲは、染料分子の繊維内への移動になり、固相における固体染料分子の拡散速度となるので非常に遅く、この過程が染色過程の律速段階となる。通常は、染着平衡に達するまで非常に長い時間がかかるので、途中で染色操作が打ち切られることになる。つまり、実際には繊維は円柱の棒ではなく、繊維によって結晶度や結晶の配向性、非晶部分の構造、繊維の断面構造等で染料が吸着できる表面積が異なるので、過程Ⅱの分子間相互作用のみで染色性の相性が決まるわけではないが、ここでは最初に過程Ⅱを重視して染色の相性を考え、その後で繊維の特性に触れることにする。

染料による染色度合いは、マルチファイバートストクロス（多繊維交織布）を用いると違いがよく分かる^{15, 16)}。この布は図9のように縦糸にポリエステル、横糸に左から①綿、②ナイロン、③アセテート、④羊毛、⑤レーヨン、⑥アクリル、⑦絹、⑧ポリエステルの8種類の糸が織り込まれているので、一度に8種類の布の染まり方が判る。その染色度合いから繊維と染料間の分子間相互作用の強弱を見て取ることができる。①と⑤はセルロース繊維、②はポリアミド繊維、③は半合成繊維、④と⑦はタンパク繊維、⑥と⑧は疎水性合成繊維に分類され、繊維の分子構造が近いと染色の相性も近い¹⁵⁾と思われる。



図9 多繊維交織布

(1) 染料と繊維間に期待される分子間力

合成染料中の色素分子や繊維を構成しているモノマーの分子構造には様々な官能基がある。それらが分子間で相互作用することで化学結合を形成し、繊維が染料によって染着される。本実験で用いた4種類の合成染料と多繊維交織布の横糸の繊維の構造から、両者の間には次のような化学結合が形成されると期待できる（表1）。

表1 繊維－染料間で形成できる化学結合

	染料Ⅰ	染料Ⅱ	染料Ⅲ	染料Ⅳ
①綿	水素結合	水素結合	水素結合	－
②ナイロン	水素結合	水素結合	水素結合，イオン結合	イオン結合
③アセテート	水素結合	水素結合	水素結合	－
④羊毛	水素結合	水素結合	水素結合，イオン結合	イオン結合
⑤レーヨン	水素結合	水素結合	水素結合	－
⑥アクリル	－	－	－	－
⑦絹	水素結合	水素結合	水素結合，イオン結合	イオン結合
⑧ポリエステル	－	－	－	－

以下にその理由を列挙する。

- ・染料Ⅰ，Ⅱ，Ⅲはヒドロキシ基を持っているので，繊維のヒドロキシ基，アミノ基，カルボキシ基などと水素結合を形成できる。
- ・染料Ⅲ，染料Ⅳはスルホ基を持っているので負電荷を持ち，ナイロンやタンパク質系の繊維である羊毛，絹の塩基性の官能基とイオン結合を形成できる。
- ・アクリルとポリエステルは水素結合を形成する官能基を持つてはいるが，それよりも繊維が疎水性で結晶性が高く緻密であるため，強固な分子間相互作用は形成されず，従って染色されにくい^{17, 18)}。

(2) アゾ染料による多繊維織布の染色実験

染料Ⅰ，染料Ⅱは合成実験で最終的に溶液としたのでそのまま染液として，染料Ⅲ，染料Ⅳは粉末として取り出したので蒸留水 200mL に 0.1g 溶かし，それを染液とした。

<実験操作>

操作 1：多繊維織布を約 1cm 幅に切り，水に浸しておいた（図 10）。

操作 2：染料Ⅰと染料Ⅱは室温で，染料Ⅲと染料Ⅳの染液は 80℃程度に加熱し，そこに多繊維織布を浸して，そのまま 10 分間放置した（図 11）。

操作 3：10 分後，染液から多繊維織布を取り出し，井水で洗浄した（図 12）。その後，十分に乾燥させた。このときすぐに干さずに，はじめに少しドライヤーで水気を取っておくと，染まった繊維から染まっていない繊維に色が移らなかった（図 13）。

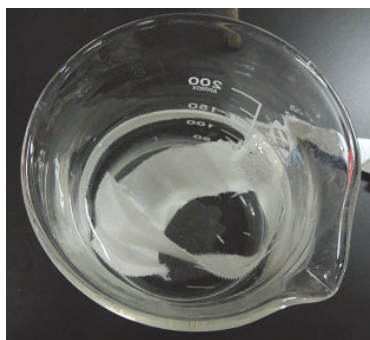


図 10 不織布の前処理

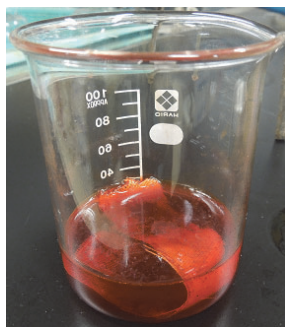


図 11 染色



図 12 水洗い

(3) 染色された多繊維織布の色落ち実験

<実験操作>

操作 1：恒温槽で蒸留水の水温を 25℃に維持をした。

操作 2：蒸留水に染色した多繊維織布を浸し，スターラーを使って一定の速度でかき混ぜながら，10 分間放置した（図 14）。

操作 3：10 分後，多繊維織布を取り出し，井水で洗浄した後，十分に乾燥させた。



図 13 水洗い後の乾燥



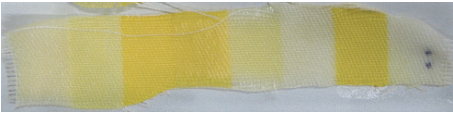
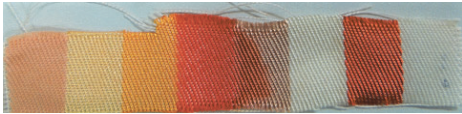
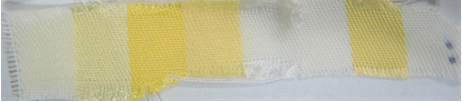
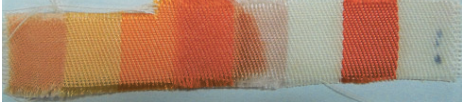
図 14 色落ち実験

(4) アゾ染料による多繊維交織布の染色実験結果

次に、染色実験と色落ち実験の結果を、中性の染料ⅠとⅡを中性染料、酸性の染料ⅢとⅣを酸性染料と区別して表 2 と表 3 に示す。

【中性染料】

表 2 中性染料の染色と色落ち実験の結果

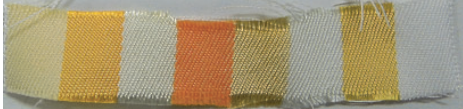
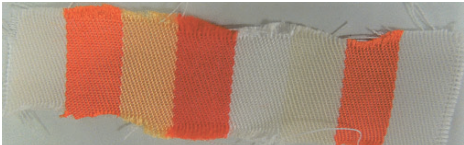
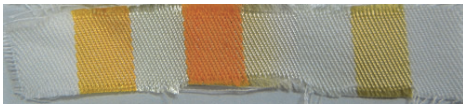
	染料Ⅰ								染料Ⅱ							
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
染色実験																
色落ち実験																

繊維の種類 (①：綿，②：ナイロン，③：アセテート，④：羊毛，⑤：レーヨン，⑥：アクリル，⑦：絹，⑧：ポリエステル)

- ・繊維によって染まり方に違いがあった。どちらの染料でも，①，②，③，④，⑤，⑦で着色し，特に④，⑦は濃く，次いで③が濃く，鮮やかに色がついていた。
- ・どちらの染料でも，⑥と⑧は色が全くついていなかった。
- ・染料Ⅰの色落ち実験では，①と⑤で完全に色が落ち，④，⑦でも少し色落ちが見られた。染料Ⅱの色落ち実験では，⑤で完全に色落ちが見られた。

【酸性染料】

表 3 酸性染料の染色と色落ち実験の結果

	染料Ⅲ								染料Ⅳ							
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
染色実験																
色落ち実験																

繊維の種類（①：綿，②：ナイロン，③：アセテート，④：羊毛，⑤：レーヨン，⑥：アクリル，⑦：絹，⑧：ポリエステル）

- ・繊維によって染まり方に違いがあり，染料Ⅲの染色実験では①，②，③，④，⑤，⑦で着色し，特に②，④，⑦は濃く，鮮やかに色がついていた。また，⑥，⑧では全く色がついていなかった。
- ・染料Ⅳの染色実験では①，②，④，⑤，⑦で着色し，特に②，④，⑦は濃く，鮮やかに色がついていた。また，⑥，⑧では全く色がついていなかった。
- ・どちらの染料の色落ち実験でも①，⑤で完全に色が落ちていた。

以上の実験結果を以下の表 4 にまとめた。

表 4 染色実験と色落ち実験の結果

	染料Ⅰ	染料Ⅱ	染料Ⅲ	染料Ⅳ
①綿	△ ▲	○ ●	□ ▲	△ ▲
②ナイロン	△ ●	△ ●	○ ●	○ ●
③アセテート	□ ●	□ ●	△ ●	× -
④羊毛	○ ■	○ ●	○ ●	○ ●
⑤レーヨン	△ ▲	△ ▲	□ ▲	△ ▲
⑥アクリル	× -	× -	× -	× -
⑦絹	○ ■	○ ●	○ ●	○ ●
⑧ポリエステル	× -	× -	× -	× -

○：鮮やかに染色された，□：かなり色がついた，△：少し色がついた，×：ほとんど染色されなかった，

●：色落ちしなかった，■：少し色落ちした，▲：ほとんど色が落ちた

5. 繊維による染着性の違いに関する考察

表 2 ～ 4 から，同じ染料で染色を行っても繊維によって着色する組み合わせと，あまり着色しなかつ

た組み合わせがあることがわかる。①と⑤はセルロース繊維、②はポリアミド繊維、③は半合成繊維、④と⑦はタンパク繊維、⑥と⑧は疎水性合成繊維に分類されている。さらに、繊維モノマーの分子構造の類似性からは、③のアセテートはセルロース繊維を部分的にアセチル化したものであるので、少し疎水性の高いセルロース繊維と考えることができる。また②のポリアミド繊維は主鎖が疎水性の高いタンパク繊維と考えられるので、繊維モノマーの分子構造からは、③は①と⑤に、②は④と⑦に染色の相性が近い結果が得られると思われる。

(1) 中性染料を用いた染色

染色の結果は染料Ⅰ、Ⅱとも、①、②、③、④、⑤、⑦で着色し、特に④、⑦は濃く、次いで③が濃く、鮮やかに色がついていた。またどちらの染料でも、⑥と⑧は色が全くついていなかった。この結果は、強く染色された③、④、⑦、弱く染色された①、②、⑤、全く染色されなかった⑥と⑧に大別出来る。

染料Ⅰと染料Ⅱはどちらも色素の分子構造にヒドロキシ基 ($-OH$) をもち、これがプロトン供与基、またはプロトン受容基として、繊維-色素間で水素結合が形成する。③はエステル基 ($-COO-$) を官能基としてもつ。また、④と⑦はタンパク質繊維であるためペプチド結合 ($-CONH-$) や、側鎖や分子末端にカルボキシ基 ($-COOH$) やアミノ基 ($-NH_2$) といった構造をもつ。これらが染料のヒドロキシ基と水素結合を形成して染着したと考えられる。また、色落ち実験の結果からは、この3つの繊維では色落ちがほとんどなかったので、染料の疎水性部分が繊維の疎水性部分としっかりとした疎水性相互作用を形成していたと考えられる。

次に染まっていたのは①、②、⑤である。⑤は綿の主成分であるセルロースを再生して作られた再生繊維であり、①、⑤どちらも主成分は分子構造に多くのヒドロキシ基をもつセルロースである。②ナイロンはペプチド結合、末端にはカルボキシ基とアミノ基をもつ。これらの官能基が同様に色素と水素結合を形成し染着したと考えられる。色落ち実験から、②は色落ちがなく、しっかりと染料がナイロン繊維に染着したと考えられるが、①と⑤については両方とも完全に色落ちした。染浴・繊維界面における染料分子の吸着は平衡反応であるので、当然、水洗いをすれば平衡は染料が水に溶ける方向に傾く。また、①と⑤は多くのヒドロキシ基をもち非常に親水性であるので、ベンゼン環やナフタレン環という疎水性部分がある染料Ⅰと染料Ⅱを吸着させる部分が非常に少なく、その結果、①と⑤は色落ちを起こしたと考えられる。

染まりの悪かった⑥と⑧は、用いた他の繊維に比べて結晶性が高くきわめて疎水性であることが知られている。アクリルはニトリル基 ($-CN$) を、ポリエステルはエステル基を持ち、これらはプロトン受容基として働く性質を持っているが、官能基の間には長い炭化水素鎖 ($-(CH_2)_n-$) またはベンゼン環が存在し、繊維全体として疎水性となっている。このため、水素結合が起こりにくく、結果として染料の染着が悪くなったと考えられる。

また、繊維の構造としてアクリル、ポリエステルの非結晶領域の隙間の間隔が天然繊維や他の化学繊維に比べて小さいことも染まりにくかった原因の一つと考えられる。染色するには、最終的に繊維相における染料分子の拡散移動が起こり、染料分子が繊維中の非結晶領域に入り込む必要がある。この非結晶領域の間隔の大きさは、タンパク質系繊維>セルロース系繊維>アセテートおよびナイロン>アクリルおよびポリエステルと考えられている¹⁸⁾。つまり、天然繊維に対して合成繊維は構造が緻密になっており、特にアクリルとポリエステルは非結晶領域の隙間が小さいので、染料分子が入る

ことができず、染着もできなかったのもこの2つの繊維は染まらなかったようだ。また、④や⑦と②は同じペプチド結合やカルボキシ基、アミノ基をもっているのに、④や⑦に比べて②の染まり具合が悪かったのも、ナイロンの非結晶領域の隙間が小さいからだとわかる。

(2) 酸性染料を用いた染色

染料Ⅲの染色実験では①, ②, ③, ④, ⑤, ⑦で着色し、特に②, ④, ⑦は濃く鮮やかに着色していたが、⑥, ⑧では全く着色しなかった。染料Ⅳの染色実験では①, ②, ④, ⑤, ⑦で着色し、特に②, ④, ⑦は濃く鮮やかに着色していたが、⑥, ⑧では全く着色がなかった。

染料Ⅲはヒドロキシ基とスルホ基 ($-\text{SO}_3$) を、染料Ⅳはスルホ基のみを構造にもつ。染料Ⅲではヒドロキシ基とスルホ基の両方で繊維の官能基と結合ができる②, ④, ⑦は濃く染色され、水素結合のみで繊維の官能基と結合が出来る①, ③, ⑤は次いでよく染色されていることがわかる。ほとんど染まらなかった⑥と⑧は、前述の染料Ⅰ, 染料Ⅱの場合と同様に疎水性の繊維であるので、分子間相互作用が形成しにくいのが理由であると考えられる。また、色落ち実験で①と⑤が完全に色落ちしたのも、中性染料の場合と同様で、これらの繊維は水素結合を形成する官能基しか持っていないのが理由であると考えられる。

染料Ⅳの結果は、負電荷を持つ染料と結合できる②, ④, ⑦は濃く染色され、水素結合で染料と結合できる①と⑤は弱く染色されたが、③, ⑥, ⑧は全く染色されなかった。②, ④, ⑦については、染料Ⅲと同様に、染料Ⅳのスルホ基の分子間相互作用による結合である。しかし、水素結合で染料と結合できる①と⑤が染料Ⅳで弱く染色された理由は何であろうか。染料Ⅳはスルホ基以外に、アゾ基による弱い水素結合が可能なのかもしれない。その結果、①と⑤は弱く染色されたと思われる。それは、色落ち実験により①と⑤が完全に色落ちしていることでもわかり、水素結合形成をしていた中性染料の場合と同様な結果となっている。また、疎水性場の中にイオンは入りにくいので、③, ⑥, ⑧は全く染色されなかった、と考えられる。

(3) 分子間相互作用から見た染色の相性

染料と繊維の相性を分子間相互作用で判断する課題については、全ての繊維の染色結果を説明するには、分子間相互作用の観点以外に繊維の構造に対する知識が必要であることがわかった。ただ、浸染による染色では、タンパク繊維系は非常に染まりやすく、セルロース繊維系は次に染まりやすく、疎水性の合成繊維は非常に染まりにくい、ということまでは、染料と繊維間に形成される分子間相互作用の観点から説明できると思われる。染色する繊維に多繊維交織布を用いた場合は、8種類の全てに渡って染色差の解釈が成立しなければならないので、どうしても繊維の構造に対する知識が必要となる。そこで染色に多繊維交織布を使う場合は、水素結合形成が出来る①, ③, ⑤のセルロース繊維系、イオン結合が出来る②, ④, ⑦のタンパク繊維系とポリアミド繊維、疎水性の⑥と⑧の合成繊維に荒く分類するか、繊維モノマーの分子構造の類似性から④：羊毛, ⑤：レーヨン, ⑧：ポリエステル の三種の布を用いて染色を行えば、繊維と染料間の分子間相互作用形成の観点のみで考察ができると思われる。

6. スモールスケール化した有機合成実験の活用

スモールスケール化を行った有機合成実験の活用を目的として、アゾ染料合成実験の操作性や結果の明瞭性を検証するために、京都教育大学大学院の授業において授業実践を行った。

理科教育実践演習での授業実践

【日時】2014年7月27日（日）2限目

【対象】京都教育大学大学院 理科教育専修 1回 5名

保健体育専修 3回 1名

科目等履修生 1名 合計 7名

理科教育実践演習は「エキスパート講座・エキスパートパッケージ」を構成する授業の1つであり、理科の探求学習に求められる授業力・コーディネート力を身につけるために、大学院生や現職教員が受講していた。この実践では、サンプル管ビンを用いた「脂肪族エステル合成実験」と「アゾ染料合成実験」を二人一組のペアで行った。アゾ染料の合成実験では、染料Ⅰと染料Ⅱをろ紙上で合成して着色をさせた。2つの合成実験を行っているため、回答の内容からアゾ染料の合成と判断できるアンケート結果をまとめた形にして報告する。

質問：「アゾ染料の合成」を行って、実験操作や結果の観察についてどう思いましたか。

（自由記述）

- ・薬品の種類は多かったが加えていだけなのでやりやすかった。
- ・面白かった。ろ紙だけではもったいないので、布や丈夫な紙で染めるのもいいと思う。
- ・キレイに染まることによって視覚的にも楽しい実験だと思った。
- ・染色の様子がしっかりと観察できてよかった。冷却方法に工夫できる点があるかもしれない。
- ・発色がきれいに感じられた。
- ・オレンジ色の美しさが印象的だった。
- ・よく理解しながら簡単に合成することができた。

全体的な意見としては、「操作が簡単なうえ、各自に配って実験ができるので良いと思った。」「サンプル管ビン反応容器として用いたことで、攪拌や観察が行いやすくなった」という意見が多くでた。最後に、実験を行った院生7人全員が、操作や後処理が簡単になったこと、観察が行いやすかったことなどから、高校生でもスモールスケール有機合成実験をうまく行うことができると思うと回答した。

7. 結論

スモールスケール化により、実験装置全体のスケールダウンを行うことができたと考えられる。実験書記載の使用量⁹⁾と比較すると約1/5になった。ろ紙上での合成反応では、全て教科書に示されて

いるような実験結果と同様の結果となった。このことから、従来の実験教材に代わるものとしてモジュールスケール化実験を用いたとしても、従来の実験教材と同等の教育効果を学習者に与えることができると考えられる。一方、染料と繊維の相性を分子間相互作用で判断する課題については、荒く分類して、タンパク繊維系は非常に染まりやすく、セルロース繊維系は次に染まりやすく、疎水性の合成繊維は非常に染まりにくい、ということまでは、繊維の構造に対する知識を必要とせず、染料と繊維間に形成される分子間相互作用の観点から説明できる教材となっていると思われる。

参考文献

- 1) 文部科学省『高等学校学習指導要領解説 理科編・数理編』実教出版 1999.
- 2) 文部科学省『高等学校学習指導要領解説 理科編・数理編』実教出版 2010.
- 3) 文部科学省 HP (2019 年 7 月 15 日閲覧)
www.mext.go.jp/component/a.../1407073_06_1_1.pdf.
- 4) 細矢治夫ら『化学Ⅱ』三省堂, 2006, pp.137-138.
- 5) 齋藤烈ら『化学』啓林館, 2013, p. 350.
- 6) 竹内敬人ら『化学』東京書籍, 2013, p. 400.
- 7) 山内薫ら『化学』第一学習社, 2013, p. 330.
- 8) 井口洋夫ら『化学』実教出版, 2013, p. 244.
- 9) 竹内敬人ら『新編化学』東京書籍, 2013, p. 239.
- 10) 卷本彰一, 藤田義人「有機化学実験のモジュールスケール化Ⅰーサンプル管ビンを反応容器とした脂肪族エステル合成ー」『京都教育大学紀要』, 133, 2018, pp.7-19.
- 11) 卷本彰一, 藤田義人「有機化学実験のモジュールスケール化Ⅱーサンプル管ビンを反応容器とした芳香族エステル合成ー」『京都教育大学紀要』, 133, 2018, pp.21-33.
- 12) 卷本彰一ら「有機化学実験のモジュールスケール化Ⅲーサンプル管ビンを反応容器としたニトロベンゼンとアニリン合成ー」『京都教育大学紀要』, 134, 2019, pp.1-12.
- 13) 大河原信ら,『機能性色素』講談社サイエンティフィック, 1992, pp.39-43.
- 14) 矢部章彦, 林雅子『新版染色概説』光生館, 1979, pp.68-70.
- 15) 森岡久美子, 卷本彰一「植物色素を用いた染色の教材化」『フォーラム理科教育』, 12, 2011, pp.15-19.
- 16) 武智寛子「多繊維交織布を用いた染色」『化学と教育』, 63 (9), 2015, pp.440-441.
- 17) 矢部章彦, 林雅子『新版染色概説』光生館, 1979, pp.177.
- 18) 繊維学会編著『やさしい繊維の基礎知識』日刊工業新聞社, 2004, pp.122-128.