

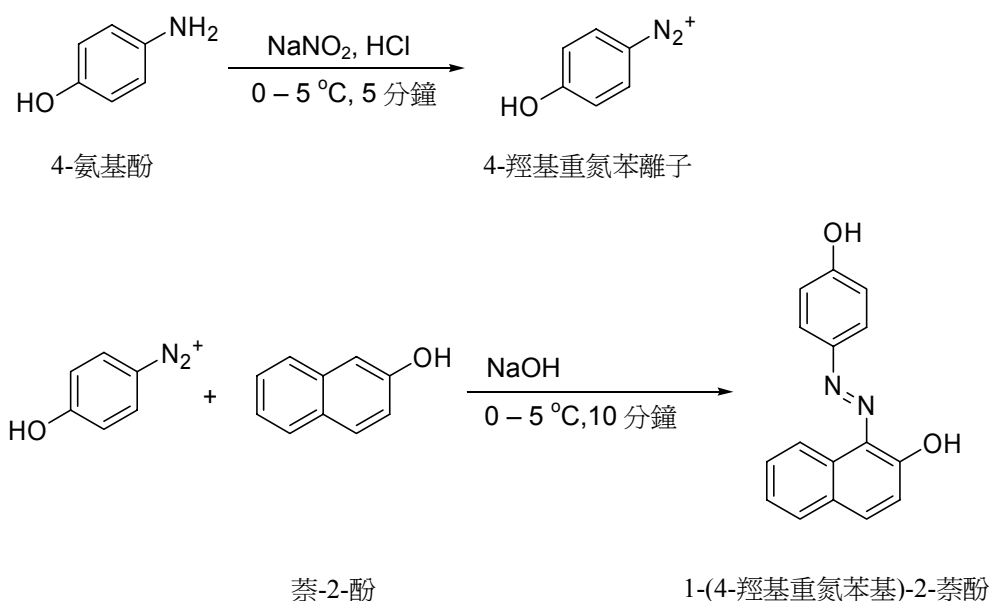
實驗(八)

偶氮染料的合成—重氮苯離子與萘-2-酚的偶合反應

學生工作紙

目的

利用從 4-氨基酚獲得的重氮苯離子與萘-2-酚之間產生的重氮偶合反應來製備偶氮染料 1-(4-羥基重氮苯基)-2-萘酚。



背景資料

從古時開始，染料在人類生活中就是不可或缺。染色的過程常被視為不同文化的重要特徵。染料幾乎用於每一種商品中，包括食物、衣料、顏料和油漆等。

染料的種類繁多，而偶氮染料是其中最重要的一種。約有一半的工業染料都是偶氮染料。偶氮染料有以下的基本結構： $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$ ，其中 Ar 和 Ar' 是芳香基團。

含有氮—氮雙鍵結構的部分稱為偶氮基團，而在一 $\text{N}=\text{N}$ 兩端芳香環上的取代基，則控制著這偶氮染料的顏色、水溶性和與纖維的結合能力。

在製備這偶氮染料的過程中，先把 4-氨基酚轉化為 4-羥基重氮苯離子，再讓重氮苯離子與萘-2-酚反應便可製得目標染料。

注意事項

這是有機合成中的一個典型實驗。在整個實驗中，你會觀察到很多的變化現象。準確而詳細地記錄全部現象是十分重要的，而且必須即時記錄觀察所得。

在本實驗，你會使用多種試劑來進行多項實驗步驟。在實驗前要確保自己了解各實驗步驟並能準確進行，請先在實驗前把實驗步驟仔細閱讀一次，並把它們繪畫成流程圖。若你有任何疑問，應在實驗前諮詢老師。

本實驗中所使用的試劑有一定程度的危害性，故請詳細閱讀安全措施。

以下幾個重要步驟必須小心進行：

1. 重氮苯鹽溶液並不穩定，在室溫下易於分解，因此應保存於 10 °C 以下，並在製備後儘快使用。故此在製備重氮苯鹽溶液之前應先製備鹼性的萘-2-酚溶液。
2. 因為萘-2-酚難溶於酸性水溶液，所以為了防止萘-2-酚在酸性溶液中過早沉澱出來，在把酸性的重氮苯鹽溶液加入萘-2-酚溶液中時，應緩慢加入，混合時會生成厚厚的糊狀物，可用玻璃棒攪拌以促進反應。
3. 生成物 1-(4-羥基重氮苯基)-2-萘酚是一種深顏色的染料。故此處理此化合物時必須小心，應穿戴安全手套以避免沾到皮膚上。
4. 把生成物在水溶液中再結晶，以獲得幼細的粉末，再置於空氣中乾燥 1-2 天，最後稱取生成物的質量以測定收穫百分率。

安全措施

實驗應在通風良好的實驗室或煙櫥中進行。當處理化學藥品時必須小心，不要讓皮膚沾上化學藥品。應按照老師的指導，來處理化學廢物、破爛玻璃用品及剩餘的物料。

氫氧化鈉溶液和濃氫氨酸均具有強腐蝕性，需要時戴手套以免皮膚沾上化學藥品。濃氫氨酸能放出窒息的氯化氫氣體，它能腐蝕呼吸組織，因此應在通風煙櫥中使用濃氫氨酸。

氫氧化鈉在水中溶解時會放熱，應小心處理。此外，在稀釋濃酸時，應把酸加入水中而不能把水加入酸中。因為濃酸與水混合時會放出大量熱能，若不能及時散熱，則所放出的熱足以令局部溶液沸騰，令高溫的酸液飛濺出來。

2-萘酚和 4-氨基酚都是有害的有機固體。進行實驗時應在通風良好的環境下進行，2-萘酚有中等刺激性，而且呈粉末狀，須小心避免吸入肺部。







必須戴上安全眼鏡


生成物 1-(4-羥基重氮苯基)-2-萘酚是一種偶氮染料。所有偶氮染料均有一定毒性，故處理生成物時要小心。


本實驗所使用的化學藥品的安全資料，可翻閱 << 物質安全數據手冊 (MSDS) >>。詳情請諮詢老師。

所用的物料和儀器

氫氧化鈉	 腐蝕性	4-氨基酚	 有害 / 刺激性	 有毒
萘-2-酚	 有害 / 刺激性	硝(III)酸鈉	 有毒	 氧化性
濃氫氨酸	 腐蝕性		 有毒	冰水浴
150-cm ³ 錐形瓶		濾紙		
100-cm ³ 錐形瓶 (2 個)		抽濾燒瓶		
50-cm ³ 燒杯 (2 個)		刮勻		
布赫勒爾漏斗		滴管		
玻璃棒		稱量天平		
熔點測定器 (選擇項目)		錶面玻璃		

實驗步驟

 有關本實驗的照片可在以下網站取得 <http://www.chem.cuhk.edu.hk/ssc.htm>。

1. 製備 30 cm³ 約 10% 的氫氧化鈉水溶液：可把 3 g 氫氧化鈉加入盛有 27 cm³ 水的 150-cm³ 錐形瓶中，使之溶解。
2. 稱取 1.44 g 萘-2-酚 (0.01 mol)，加入上述的氫氧化鈉溶液中。把混合物攪拌直至萘-2-酚完全溶解，並把溶液放作冰水浴中冷卻。
3. 製備重氮苯鹽溶液：
 - (a) 把 0.70 g NaNO₂ (0.01 mol) 溶於 5 cm³ 水中。
 - (b) 把 1.20 g 4-氨基酚 (0.011 mol) 加入盛有 45 cm³ 水的 100-cm³ 錐形瓶中。然後慢慢加入濃氫氨酸 (12 cm³)，並慢慢攪拌混合物直至 4-氨基酚完全溶解。

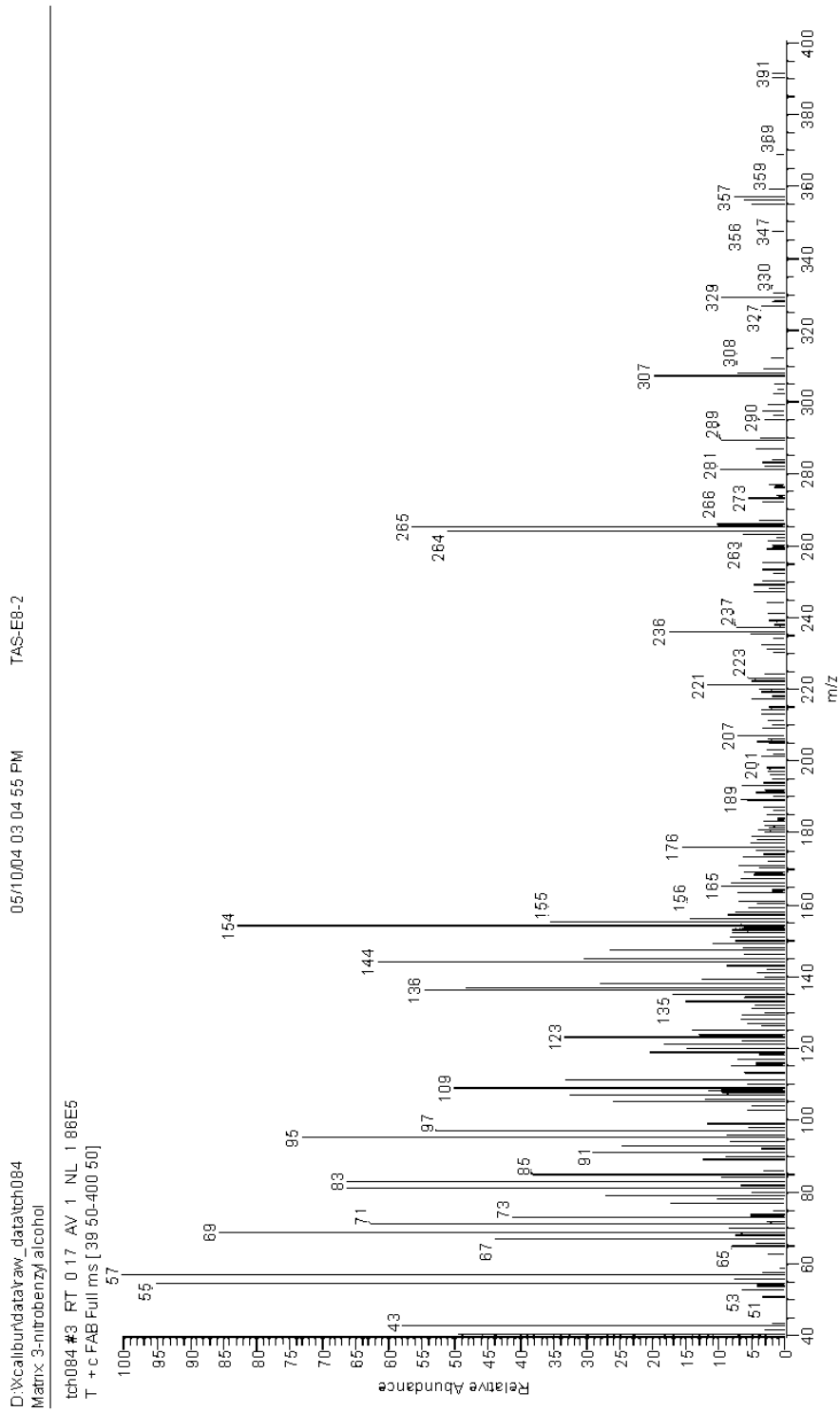
實驗(八)

偶氮染料的合成—重氮苯離子與萘-2-酚的偶合反應

- (c) 把 4-氨基酚溶液置於冰水浴中冷卻。經冷卻後，可能有一些 4-氨基酚沉澱析出。把溶液保持在 0 °C，在不停攪拌下用滴管加入硝(III)酸鈉溶液。把溶液全部加入後，仍繼續攪拌混合物 2~3 分鐘。生成的有少許混濁的淺灰色溶液便是重氮苯鹽溶液。
- 繼續把鹼性的萘-2-酚溶液置於冷水浴中，在不停攪拌下，把重氮苯鹽溶液慢慢加進鹼性的萘-2-酚溶液中，在五分鐘內完成，反應生成大量磚紅色沉澱。
 - 把重氮苯鹽溶液完全加入後，繼續把混合物置於 0°C 冷水浴中，並攪拌 5~10 分鐘，保證反應完全進行。
 - 利用吸濾法過濾混合物，用小量冷水沖洗布赫勒爾漏斗中的固體生成物。把固體生成物繼續留在布赫勒爾漏斗中，讓吸濾的流動空氣把生成物風乾數分鐘。
 - 然後把生成物置於錶面玻璃中，讓生成物風乾 1~2 天。稱取生成物的質量，並計算反應的收穫百分率。
 - 測定生成物的熔點，並與文獻所記載的熔點 197~198 °C 作比較（選擇步驟）。
-

光譜分析

以下是 1-(4-羥基偶氮苯基)-2-萘酚的質譜圖。識別質譜圖中特徵訊號，並完成實驗報告表的「光譜分析」部分。



實驗(八)

偶氮染料的合成—重氮苯離子與萘-2-酚的偶合反應

思考題

1. 計算在本實驗中重氮染料的收穫百分率。
(提示：在實驗中，萘-2-酚和硝(III)酸鈉均為極限試劑，因此收穫百分率可基於這兩試劑的量來計算。)
 2. 萘-2-酚與重氮苯鹽溶液反應生成一磚紅色沉澱，這磚紅色沉澱是甚麼？寫出此反應的化學方程式。
 3. 4-氨基酚與硝(III)酸鈉在氫氨酸溶液中反應生成一氣體，這氣體是甚麼？
 4. 若用一種脂肪族胺（例如丁-1-胺）來代替實驗中的芳香族胺（4-氨基酚），是否仍能獲得偶氮化合物？為甚麼？
 5. 萘-2-酚易溶於氫氧化鈉溶液但並不溶於純水和稀酸。為甚麼？
 6. 為何應製備萘-2-酚的鹼性溶液，然後才配製重氮苯鹽溶液？
 7. 解釋為何製備重氮苯鹽的實驗必須在低於 10 °C 下進行。
-

偶氮染料的合成——重氮苯離子與萘-2-酚的偶合反應

實驗報告表

姓名： _____ 日期： _____

題目： _____

目的： _____

所用的物料：

	相對分子量	密度	質量 / 容積	摩爾數
硝(III)酸鈉	68.995			
萘-2-酚	144.17			
濃氫氯酸	36.46			
4-氨基酚	109.13			
氫氧化鈉	39.997			

涉及的化學反應：

實驗(八)

偶氮染料的合成—重氮苯離子與萘-2-酚的偶合反應

觀察：

(a) 配製萘-2-酚溶液

(b) 配製 4-羥基重氮苯鹽溶液

(c) 4-羥基重氮苯鹽溶液與萘-2-酚的反應

結果：

生成物的外觀： _____

熔點範圍 (°C)： _____

獲得 1-(4-羥基重氮苯)-2-萘酚的質量： _____

1-(4-羥基重氮苯)-2-萘酚的摩爾數： _____

用去的 2-萘酚的摩爾數 (極限反應物)： **0.01 mole**

反應的收穫百分率： _____

光譜分析

質譜儀

1-(4-羥基重氮苯)-2-萘酚的分子式： _____

1-(4-羥基重氮苯)-2-萘酚的分子質量： _____

在質譜圖中的分子離子的 (m/z) 峰： _____

總結
