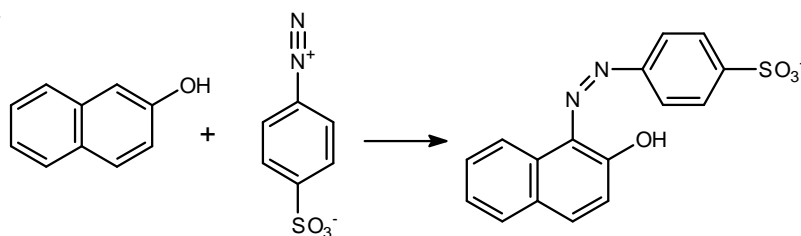


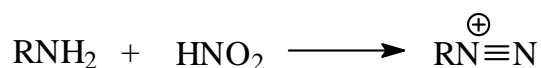
**Prefer path 1 :**



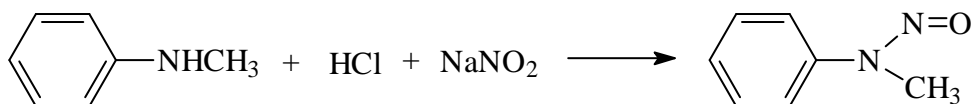
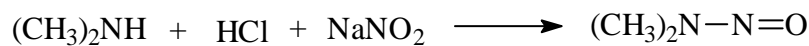
**三、實驗原理：**

**1、胺類和亞硝酸 (Nitrous acid—HNO<sub>2</sub>) 的反應的性質：**

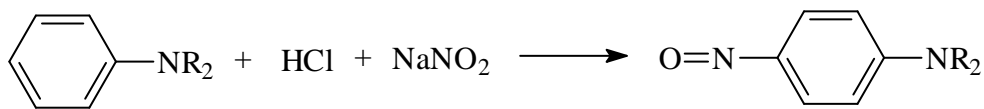
①1°胺—合成脂肪族或芳香族重氮鹽。有時在低溫下，脂肪族重氮鹽會自動分解為 N<sub>2</sub> 及碳陽離子，而碳陽離子會繼續產生烯、醇、鹵烷的混合物，藉由質子的移除，再與水及鹵陰離子反應。



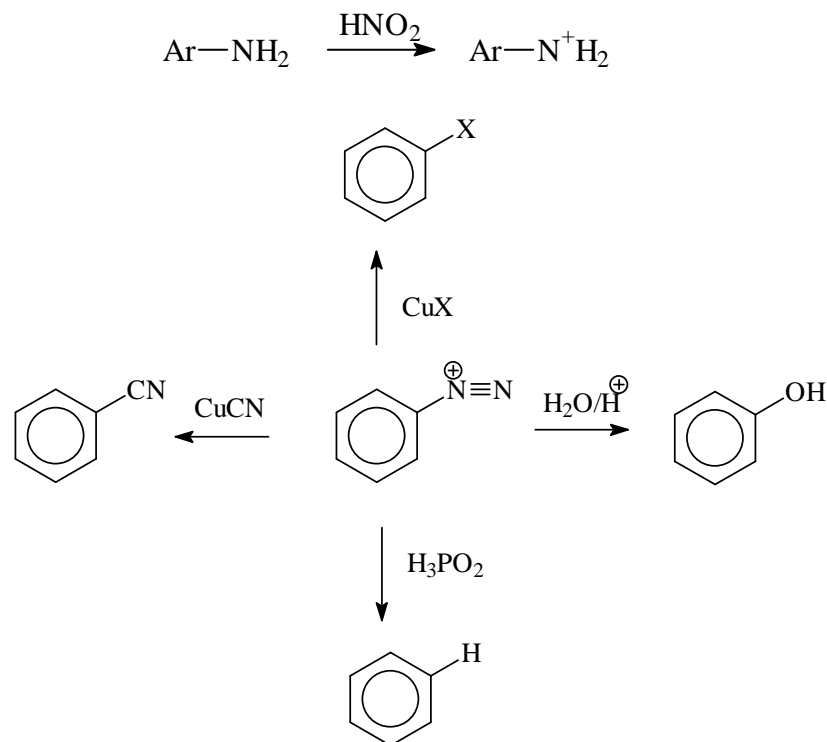
②2°胺—



③3°胺—Nitroation 發生幾乎完全在對位，少許發生在鄰位。因為—NR<sub>2</sub> 其位親電子性取代反應的強活化取代基。



2、芳香族重氮鹽的取代反應 (Sandmeyer reaction)：芳香族重氮鹽和氯化亞銅、溴化亞銅、氰化亞銅反應得到重氮基分別被  $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$  所取代的產物，此種反應稱為山德美反應。



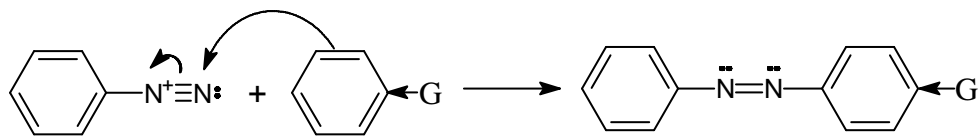
①重氮鹽類幾乎都是由  $1^\circ$  芳香族胺類的重氮化作用而來。而大部分芳香族的重氮鹽類在  $5\sim 10^\circ\text{C}$  以上不穩定，乾燥時可能會發生爆炸。

② 大多數的重氮鹽類的取代反應不需將重氮鹽分離出來，只要加入另一反應試劑 ( $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_2$ )，並將溶液稍微加熱即可進行取代反應。

3、芳香族重氮鹽的偶合 (coupling) 反應：

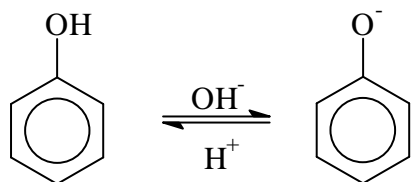
①芳香族重氮鹽離子為一弱的親電子性試劑 (electrophile)，其會與較具反應的芳香族化合物—酚 (phenol) 和  $3^\circ$  芳香胺 (tertiary aryl amine) 反應，形成偶氮化合物 (azo compound)，這個親電子性芳香族取代

反應又叫做重氮偶合反應 (diazo coupling reaction)。



②進行偶合反應時，與其反應的芳香族化合物環上必須含有強釋放電子的基團（如： $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$  等），反應才容易進行；而且反應通常接在活化基的對位或鄰位。

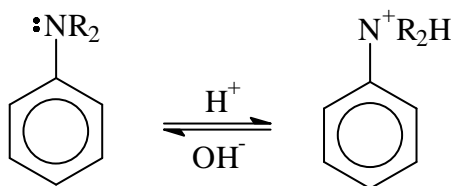
③與酚類進行偶合反應時，常在弱鹼性溶液中進行。在此情況下，酚大都以  $\text{ArO}^-$  (phenoxide ion 酚氧陰離子) 的形式存在，而  $\text{ArO}^-$  比  $\text{ArOH}$  甚至更易於進行親電子性取代反應。



酚 (偶合慢)

苯氧離子 (偶合快)

④與胺類進行偶合反應時，常在弱酸性溶液中進行 ( $\text{pH}=5\sim 7$ )。在此情形下，芳香重氮陽離子 (arenediazonium cation) 的濃度最大，而同時，胺類的過量不會被轉換成不會反應性的胺鹽。



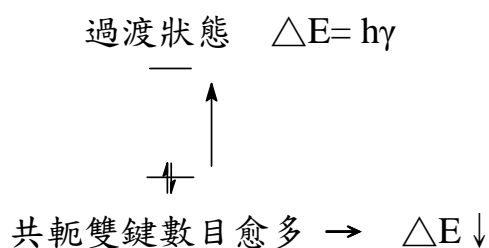
胺 (偶合)

銨鹽 (不偶合)

⑤偶氮化合物通常具有顏色：偶氮鏈， $-\text{N}=\text{N}-$ 使附在其上的芳香環互為共軛，擴大未定域 $\pi$ 電子系統，而吸收在可見光區域的光線。

⑥偶氮化合物常用於染料，而且偶氮染料大都包含一個或更多的  $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$  基團，使其和水可溶或將染料鍵結在極性纖維的表面。

#### 4、發光原理：



吸收光波長 $\lambda(\text{nm})$	吸收顏色	呈色
380~450	紫	黃~綠
450~480	藍	黃
480~490	綠~藍	橙
490~500	藍~綠	紅
500~570	綠	紫
570~590	黃	藍
590~620	橙	綠~藍
620~780	紅	藍~綠

#### 四、實驗步驟：

(1) 取一個乾淨的 50 毫升三角錐瓶加入對胺基苯磺酸 (sulfanilic acid) 1.2 克，再加入 2.5% 碳酸鈉溶液 12.5 毫升

↓

隔水加熱待完全溶解後

↓

冰浴冷卻下，緩慢加入亞硝酸鈉 ( $\text{NaNO}_2$ ) 0.48 克

↓

攪拌、搖晃三角錐瓶直至完全溶解 (混合液 A)。

(2) 取一個乾淨的 50 毫升燒杯加入冰水 6.25 克及鹽酸 1.25 毫升

(混合液 B)

↓

將混合液 A 倒入混合液 B 中，在室溫下靜置 5 分鐘

↓

白色的重氮鹽生成 (懸浮結晶液—混合液 C)

(3) 取一個乾淨的 50 毫升燒杯加入 2-萘酚 0.9 克及冰的 10% 氫氧化鈉溶液 5 毫升 (混合液 D)

↓

將混合液 C 倒入混合液 D 中

↓ (溶液呈現深紅色)

以 1 毫升蒸餾水清洗盛裝混合液 C 之三角錐形瓶後，將清洗液倒入混合液 D

↓

持續攪拌泥狀溶液約 5~10 分鐘

↓橘色固體生成

加入氯化鈉 2.5 克

↓

隔水加熱直至固體溶解

↓

冰浴下冷卻該溶液

↓

抽氣過濾收集固體 (並以冰的飽和食鹽水溶液清洗固體)

↓

烘乾、稱重——橘色二號染料

#### (4) 染色

取橘色二號染料 2 克加入 10 毫升的蒸餾水，溶在 100 毫升的燒杯

↓

將預先準備的白色棉布，浸入染料溶液中

↓

加熱至沸騰持續 10 分鐘

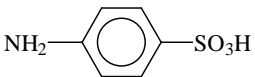
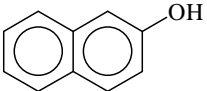
↓

取出棉布後烘乾

#### 五、儀器裝置：

加熱攪拌器、三角錐形瓶、試管及燒杯等。

#### 六、藥品性質：

Sulfanilic Acid 對氨基苯磺酸 $C_6H_7NO_2S$ 	無色結晶，內含 1 分子或 2 分子結晶水，加熱至 $100^{\circ}C$ 成無水物。無水物熔點約 $288^{\circ}C$ 。略溶於水、熱甲醇，幾乎不溶於乙醇、乙醚、苯。水溶液呈酸性，可由苯磺酸鹽精烘培磺化法製得。用於製造藥物、染料，在分析化學上作分析試劑。
2-Naphthol 2-萘酚 $C_{10}H_8O$ 	無色結晶，見光逐漸變暗。具有弱酸性，溶於鹼液中呈鹽。主要由萘為原料，通過磺化、鹼熔融合成，少量由煤焦油獲得。微帶苯酚臭。密度 1.217、熔點 $121\sim 123^{\circ}C$ 、沸點 $285\sim 286^{\circ}C$ 。易昇華，微溶於水，能溶於醇、醚及氯仿等。水溶液能還原多倫試液及三氯化鐵。可用作防腐劑及寄生蟲藥，大量用於合成染料及香料。
Sodium Nitrite 亞硝酸鈉	淡黃色的鹽，對熱穩定，加熱不分解而會熔化。熔點 $271^{\circ}C$ 。將硝酸鈉加熱則產生 $O_2$ 及 $NaNO_2$ 。

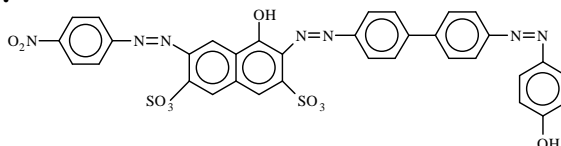
NaNO <sub>2</sub>	酸性溶液則將鹵鹽氧化為單體鹵素，但是將過錳酸鹽還原而變成硝酸。為一種從胺衍生物製造疊氮化合物的重要試劑。
Sodium Chloride 氯化鈉 NaCl	食鹽的主要成份，無色立方結晶或白色粉末，呈鹹味，熔點 801°C。通常含氯化鎂等雜質，易潮解，溫度對它的溶解度影響很小，難溶於乙醇。未高度精製的食鹽可供食用，精製後用以製備氯氣、金屬鈉、燒鹼等化工原料。生理上，氯化鈉是維持體內滲透壓平衡的主要鹽分，即所謂的生理食鹽水。
Sodium carbonate 碳酸鈉 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	亦稱純鹼、蘇打、鹼灰，白色粉末。易吸濕而結成硬塊，從潮濕空氣中吸收一氧化碳逐漸轉成碳酸氫鈉，比重 2.532。熔點 851°C。溶於水、甘油，不溶於乙醚。水溶液呈強鹼性，用於肥皂、玻璃、造紙及冶金等工業，也用於其他鈉化合物的製造。

### 七、注意事項：

- 1、盡量避免接觸到重氮鹽。
- 2、重氮鹽需存在於溶液中，不能使其乾燥，否則可能會爆炸。
- 3、2-萘酚具有致癌性，需小心使用。
- 4、染料需集中統一回收。

### 八、實驗問題：

- 1、試說明化合物發光顯色的原理？
- 2、為何橘色二號是一種好的染料？
- 3、你覺得右方染料為何種顏色？





# 染料——合成橘色二號 實驗報告

學系：            姓名：            學號：            組別：            日期：

## 數據及結果：

1、

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
對氨基苯磺酸				
碳酸鈉				
亞硝酸鈉				
2-萘酚				

2、

產物	顏色	分子量	理論莫耳數	理論值
結構式				
		熔點	晶型	實際值

\*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = \_\_\_\_\_%