

甲基橙合成方法机理的新探究

张 民, 袁桂梅*, 夏玥瞳, 郭巧霞, 俞 欣

中国石油大学(北京)理学院, 北京

收稿日期: 2024年3月20日; 录用日期: 2024年4月15日; 发布日期: 2024年4月22日

摘 要

通过实验验证,提出了一种甲基橙合成的新机理:由于氨基苯磺酸芳环上磺酸基的吸电子效应和强酸性,在室温下即可进行重氮化反应;由于N,N-二甲基苯胺“-NR₂”的空间效应、R基与氨基N杂化轨道的超共轭效应以及磺酸基的吸电子效应和强酸性,在酸性条件下,偶合反应不但可以正常进行并且反应选择性增强,即亲电偶合反应更多发生在N,N-二甲基苯胺的对位上,从而在室温及pH < 2的酸性条件下生成产率、纯度均高的甲基橙产品。

关键词

常温, 重氮化, 酸性偶合反应

A New Study on Synthesis Mechanism of Methyl Orange

Min Zhang, Guimei Yuan*, Yuetong Xia, Qiaoxia Guo, Xin Yu

College of Science, China University of Petroleum (Beijing), Beijing

Received: Mar. 20th, 2024; accepted: Apr. 15th, 2024; published: Apr. 22nd, 2024

Abstract

A new mechanism for the synthesis of methyl orange is proposed through experimental verification. Due to the electron absorption and strong acidity of the sulfonic group on the aromatic ring of aminobenzenesulfonic acid, diazotization reaction could be carried out at room temperature. Because of the space effect of N-dimethylaniline “-NR₂”, the superconjugation effect of R-group and amino N hybrid orbital, the electron absorption effect and strong acidity of sulfonic group, the coupling reaction not only can be carried out normally, but also can be selectively enhanced under acidic conditions. As a result, the electrophilic coupling reaction takes place more frequently in

*通讯作者。

the para-position of N-dimethylaniline, resulting in higher yield and higher purity of methyl orange products at room temperature and pH < 2 acidity.

Keywords

Ambient Temperature, Diazotization, Acid Coupling Reaction

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

甲基橙合成实验是大学化学实验中训练学生低温控制、反应物用量控制的基本操作实验，采用对氨基苯磺酸、亚硝酸钠和盐酸，经低温(0℃~5℃)重氮化反应生成重氮盐，再与 N,N-二甲基苯胺在弱酸性(pH = 5~7)条件下偶合而成[1]-[10]。李建鹏等[11]、刘婷婷等[12]、杨丽君等[13]、张建丽等[14]、袁桂梅等[15]研究了常温合成甲基橙，提高了收率，陈勇等[16]改进了偶合反应的酸度也取得了较好的结果，索福喜[17]对甲基橙合成反应式进行了修改，黄飞等[18]、王俊茹等[19]对甲基橙的三种合成方法进行了比较研究，丰富了教学内容，开阔了学生思路。王乾晓等[20]对甲基橙制备实验进行了衍生与探索，但这些研究均未涉及合成机理。我们在甲基橙合成反应的教学和制备实验的实际操作中发现：采用传统的甲基橙制备方法，即使没有将反应体系冷却到 0℃~5℃ 以下，重氮化反应却照常进行；虽然加入了醋酸，实际却在 pH < 2 的强酸性条件下进行了偶合反应。这与有机化学实验教材[1]-[10]和有机化学教材[21] [22] [23] [24]中讲述的“甲基橙需在低温微酸性条件下制备”的结论不同。带着这个疑问，本文进行了甲基橙实验改进的研究，以期对重氮化反应和偶合反应的机理有更深理解，并解释相关机理。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器及试剂

1) 仪器：傅立叶变换红外光谱仪 iS50FT-IR, Thermo, 烧杯(50、200、300 mL 各 1 个)、量筒(25 mL)、电加热套、水浴锅、温度计、电子秤、布氏漏斗、抽滤瓶、真空泵、干燥箱、表面皿、玻璃棒、试管、滴管、移液管(2 mL)。

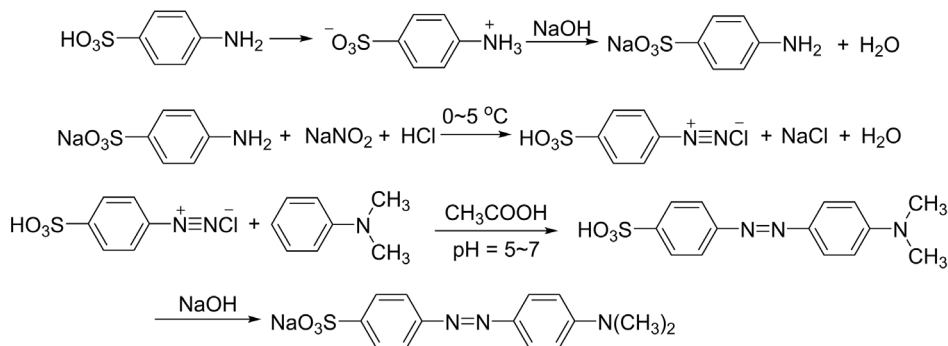
2) 试剂：对氨基苯磺酸晶体、N,N-二甲基苯胺，亚硝酸钠、盐酸、氢氧化钠、乙醇、冰醋酸、淀粉-碘化钾试纸，去离子水、冰、5% NaOH、10% NaOH、NaCl、乙醚。

2.2. 实验方法

1) 传统方法[1]-[10]

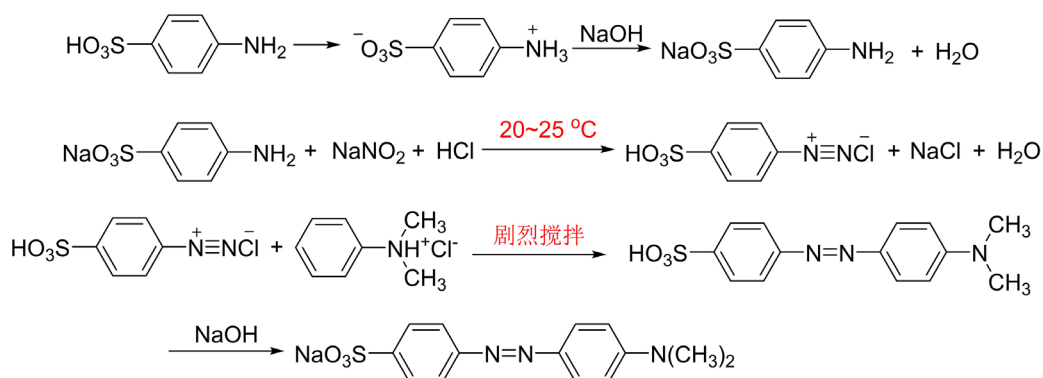
操作步骤：将对氨基苯磺酸与 NaOH 反应转化成对氨基苯磺酸钠使其完全溶于水中，在低温下(0℃~5℃)，加入亚硝酸钠水溶液和过量的盐酸进行重氮化反应合成重氮盐；然后将混合了冰醋酸的 N,N-二甲基苯胺溶液加入上述合成的重氮盐溶液中进行偶合反应合成酸式甲基橙，再碱化得到粗品碱式甲基橙；冷却、过滤出的粗品在 NaOH 水溶液中重结晶得到纯度较高的甲基橙产品。产品经干燥、称重，以对氨基苯磺酸计算甲基橙产品产率为 70%~80%。

反应方程式：



2) 改进方法

反应方程式:



操作步骤: 在常温下(20℃~25℃), 先将对氨基苯磺酸与 NaOH 反应转化成对氨基苯磺酸钠使其完全溶于水中, 再加入亚硝酸钠水溶液和过量的盐酸进行重氮化反应合成重氮盐; 然后将 N,N-二甲基苯胺溶液加入上述合成的重氮盐溶液中进行偶合反应合成酸式甲基橙, 再碱化得到粗品碱式甲基橙; 冷却、过滤出的粗品在 NaOH 水溶液中重结晶得到纯度较高的甲基橙产品。产品经干燥、称重, 以对氨基苯磺酸为基准计算甲基橙产品产率为 80%。

3. 结果与讨论

3.1. 结果分析

根据上述实验方案, 将传统方法与改进方法进行了对比, 见表 1。

Table 1. Comparison of main differences between the two synthesis methods

表 1. 两种合成方法主要不同点的比较

方案项目	传统方法	改进方法
重氮化反应温度, °C	0~5	20~25
时间, h	3	2
冰醋酸	加入醋酸后偶联	不加醋酸直接偶联
产率, %	70~80	80
产品外观(纯度)	目测: 略有发暗, 片状晶型不明显, 略泛金属光泽	目测: 颜色晶状很好, 泛金属光泽, 片状晶型完好

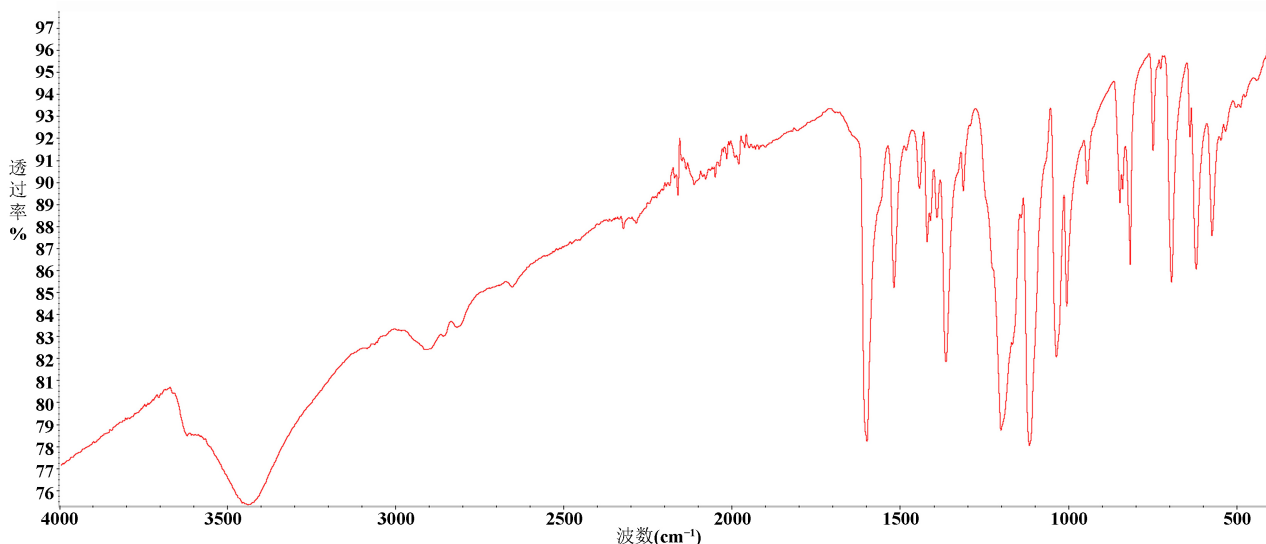


Figure 1. Infrared spectrum of methyl orange sample

图 1. 甲基橙样品的红外图谱

我们对改进方法得到的甲基橙产品进行了红外光谱分析, 光谱图见图 1。由图可见, 在 1600 cm^{-1} 有强吸收峰, 这是苯环的骨架振动特征峰; $845\sim 810\text{ cm}^{-1}$ 有强吸收峰, 说明有对位取代的苯基存在; 2818 cm^{-1} 是 N-CH_3 的特征峰; 1519 cm^{-1} 是 N=N 的特征峰; $1230\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ 是 C-N 的伸缩振动特征峰; 1420 cm^{-1} 是 -CH_3 弯曲振动吸收峰。由此可判断, 分子中含有 $\text{Ar-N=N-C(CH}_3)_2$ 结构。此外, 619 cm^{-1} 的强吸收峰是 S-O 的伸缩振动特征峰, 1036 cm^{-1} 是 SO_3^- 的特征峰, 1201 cm^{-1} 是 SO_3^- 振动特征峰, 由此可判断分子中含有 $\text{Ar-SO}_3^- \text{Na}^+$ 结构[25] [26]。

通过与甲基橙标准红外图谱(见图 2)比较可知, 改进方法得到的甲基橙产品没有杂质基团的吸收峰, 与甲基橙标准品结构一致。

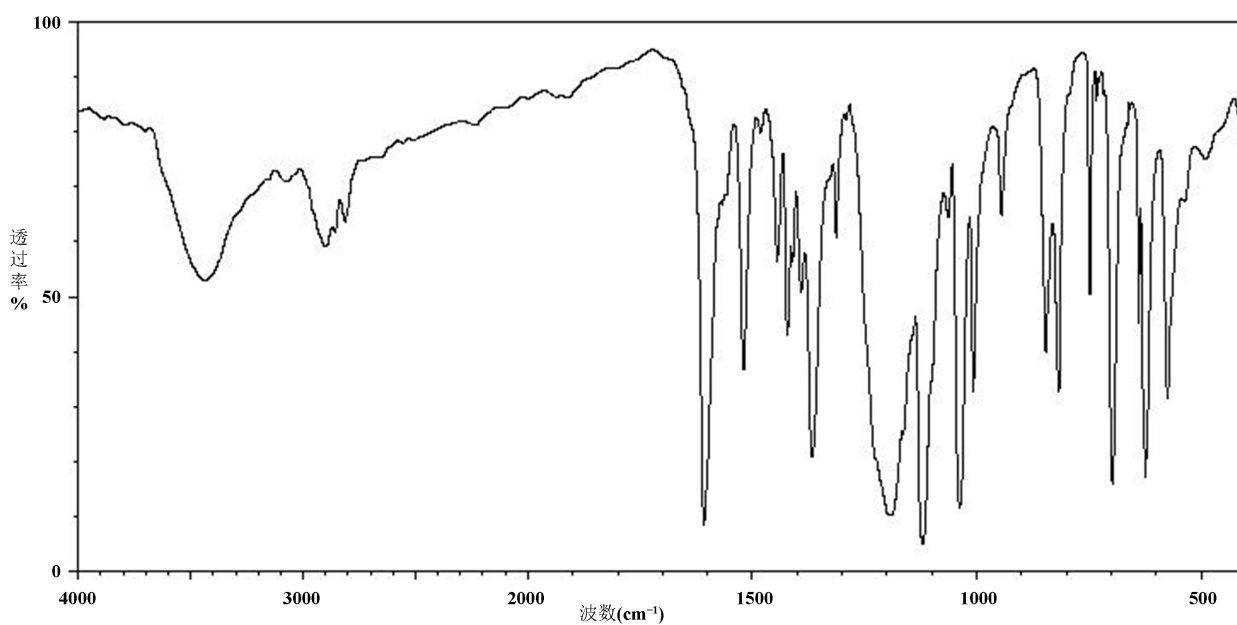


Figure 2. Standard infrared spectrum of methyl orange

图 2. 甲基橙标准红外图谱

3.2. 有关机理论

3.2.1. 室温重氮化反应

1) 利用了对氨基苯磺酸芳环上磺酸基的两种性质

① 对氨基苯磺酸的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 是吸电子基团,其强的吸电子效应加强了苯环和氨基N上电子间的共轭效应使得重氮盐十分稳定,保证了在室温下的反应。

② 对氨基苯磺酸的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 具有强酸性。由于反应物的酸性越强,生成的重氮盐稳定性越好[27],因此对氨基苯磺酸的重氮化反应在室温下就能很快地进行,并生成相对一般盐稳定得多的重氮盐。

2) 利用了连续操作的过程

通常,重氮化反应在连续操作过程中(重氮盐生成后立即使用), $20^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 下即可进行。若苯环上有吸电子基团存在时,重氮盐稳定性提高,在 $40^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ 的较高温度下亦可进行[13]。由于连续操作下重氮盐反应温度较高,所以反应速度快,从而得到较高的收率和纯度。从合成方法中可知:传统方案和改进方案的重氮化和偶合反应过程都联结紧密,是连续操作过程,因而更好的保证了在室温下进行重氮化反应。正因为改进方案采用室温进行重氮反应,温度比传统方案高,因此反应时间短,且所得产品质量相对高一些。

3.2.2. 酸性偶合反应

与改进方案相比,传统方案中重氮反应结束后($\text{pH} = 1.5\sim 2$),加入了1 ml冰醋酸($\text{pH} = 4\sim 7$, $[\text{H}^+] = 10^{-4}\sim 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。经计算和实际测定,1 mL冰醋酸的加入对pH的影响几乎忽略不计,pH值仍保持在2以下,偶合反应在酸性条件下进行。为验证此结论,在试验方案免去醋酸的加入,在强酸性条件下仍可进行偶合反应,甲基橙收率可达80%,较加入醋酸后收率70%~80%略高或相近。实验结果与有机化学教材[21][22][23][24]中所指出的芳香胺偶合反应只能在弱酸或中性条件下进行的理论相悖。

1) 一般机理解释:

有机化学教材中普遍认为:一般的重氮芳盐为弱亲电试剂,较难和芳胺发生亲电偶合。芳香胺的苯环之所以能和重氮盐较快的发生亲电偶合反应是因为其具有“ $-\text{NH}_2$ ”结构,该结构的N上有一对孤对电子,能与苯环形成共轭系统。N的电子游离到苯环上,使其电子云密度增大,可以活化苯环,从而促进苯环对位发生的亲电反应,起到激活苯环的作用。但是当溶液呈较强的酸性时,氢离子极易与N的孤对电子结合,而使苯环的活性下降,甚至失活。因此认为只有在弱酸或中性的条件下,才能一方面保证重氮芳盐有较好的稳定性,另一方面保证“ $-\text{NH}_2$ ”不与质子生成 $-\text{NH}_3^+$,而是以 $-\text{NH}_2$ 的形式给苯环供电,使苯环足够活泼,从而较快地进行偶合反应。

2) 新机理解释:

改进方案的结果表明,甲基橙制备实验的偶合反应,在强酸性条件下就能较快较好地进行。从影响偶合反应的因素分析,可解释如下:

① 重氮芳盐活性的影响

反应原料——对氨基苯磺酸($\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$)的芳核上具有强吸电子基 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。形成重氮芳盐($\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{NCl}$)后,其强的吸电子效应使得重氮基上的电子离域到苯环上,进行亲电偶合反应的N上正电荷密度显著增大,这就极大提高了重氮组分的活泼性,从而极大程度的加快偶合反应。

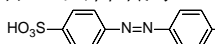
② 芳胺活性的影响

反应原料——N,N-二甲基苯胺($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)具有的是“ $-\text{NR}_2$ ”结构,两个甲基的C-H σ 轨道与具有一对孤对电子的N原子 sp^3 杂化轨道之间可以产生较强超共轭效应。这使得与“ $-\text{NR}_2$ ”结合的 H^+ 的正电荷得到分散。并且,根据 NH_3 三角锥的空间结构,两个甲基与N的杂化轨道更大程度的交叠在一起,加强

了超共轭效应。因此，“-N(CH₃)₂”虽为胺类化合物，但碱性极弱[22]，极不易和H⁺结合。所以，“-NH(CH₃)₂⁺”上的氢相对“-NH₃⁺”，极易脱落，在强烈搅拌的条件下，使得“-N(CH₃)₂”基本保持了本就比-NH₃大的供电子活性，为偶合反应较快且完全的发生创造了条件。

③ pH 环境的影响

一方面，由于环境的强酸性会使重氮盐更加稳定，因此在强酸环境下进行偶合反应，会使偶合反应物重氮芳盐的稳定性增强，重氮盐和芳胺的溶解性都增加，能够充分发挥亲电功能，更快更完全地进行偶合反应；另一方面，由于活性的降低使反应物的选择性提高[28]，H⁺与“-N(CH₃)₂”短时间小部分的结合，虽降低了“-N(CH₃)₂”强烈的反应活性，却提高了偶合反应的选择性，使对位目的产物



4. 结论

通过实验结果的研究和分析，得出以下结论：

1) 芳环上的强吸电子基，加强了苯环和氨基N上电子间的共轭效应，使重氮盐具有高的稳定性和亲电反应活性，保证了常温下重氮化反应和酸性条件下偶合反应快速稳定地进行。

2) 芳叔胺在强酸性条件下偶合：活性虽有所降低却选择性增强，保证了亲电偶合反应更多地在其对位进行，而得到较高产率和纯度的甲基橙产品。

3) 改进方案与传统方案相比，偶合反应更专一、更充分。

4) 改进的甲基橙合成反应结果表明：在室温及强酸性条件下重氮、偶合反应亦可稳定、快速、充分地进行，可制得产率高纯度高的甲基橙产品。

甲基橙的改良方法不用控制低温反应条件，操作简便，反应时间短，产物纯度较高，色泽明艳，是一种较好的合成方法，为学生训练提供了又一思路。

参考文献

- [1] 高鸿宾. 有机化学[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [2] 房芳, 谭斌. 有机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2020.
- [3] 吴肇亮, 俞英, 等. 基础化学实验(下册)[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003.
- [4] 李兆陇, 等. 有机化学实验[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
- [5] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心, 编. 有机化学实验[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004.
- [6] 浙江大学化学系, 编. 有机化学实验[M]. 第三版. 北京: 科学出版社, 2002.
- [7] 佟玲. 有机化学实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2023.
- [8] 黄燕敏, 刘志平, 谏文强, 等. 有机化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2023.
- [9] 兰州大学. 有机化学实验[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [10] 高占先, 于丽梅. 有机化学实验[M]. 第五版. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [11] 李健鹏, 李险峰, 陈鸿雁, 等. 高稳定性甲基橙的室温合成及其性能研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2020, 42(4): 428-435.
- [12] 刘婷婷, 石春玲. 甲基橙制备方法的改进[J]. 广州化工, 2015(1): 76-77.
- [13] 杨丽君, 高小茵, 仲一卉. 甲基橙制备方法的改良[J]. 云南师范大学学报, 2003, 23(3): 57-59.
- [14] 张建丽, 魏媛, 曹毅. 甲基橙合成实验的改进[J]. 化学与黏合, 2009, 31(1): 75-77.
- [15] 袁桂梅, 张民, 刘植昌. 基础有机化学实验[M]. 第二版. 青岛: 中国石油大学出版社, 2023.
- [16] 陈勇. 关于甲基橙合成反应条件的探讨[J]. 化学教育, 2010, 31(7): 67-68.
- [17] 索福喜. 关于甲基橙制备实验的两点意见[J]. 大学化学, 1994, 9(3): 35-36.

- [18] 黄飞, 屈飞强, 任晓琼, 等. 甲基橙合成方法的研究[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2015, 31(2): 30-34.
- [19] 王俊茹, 王宝丰. 甲基橙合成方法实验教学改革[J]. 天津化工, 1997(3): 45-46.
- [20] 王乾晓, 李诗勉, 王琨, 等. 甲基橙制备实验的衍生与探索[J]. 大学化学, 2020, 35(9): 132-140.
- [21] 覃兆海, 金淑惠, 李楠. 基础有机化学[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2005.
- [22] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学[M]. 第四版. 北京: 北京大学出版社, 2016.
- [23] 聂麦茜. 基础有机化学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2022.
- [24] 四川大学化学工程学院, 编. 近代化学基础. 基础有机化学分册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2021.
- [25] 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳, 等. 有机波谱分析[M]. 第四版. 武汉: 武汉大学出版社, 2016.
- [26] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1985.
- [27] 段形信. 实用精细有机化工合成手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [28] 唐培堃, 冯亚青. 精细有机合成化学与工艺学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2006.