两种不同颜色 C₆ H₄ (NH₂)₂ • 2HC1 的合成及光谱研究

宋富根¹,李丽娟¹,鲁晓明²,聂 锋¹,曾忠民¹,姬连敏¹,刘志启¹,冯 瑛³ (1.中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008;

2. 首都师范大学化学系, 北京 100037;

3.青海师范大学化学系,青海 西宁 810008)

摘 要:室温下,于 CH₃OH和 H₂O的混合溶剂中,钨酸钠存在下邻苯二胺和盐酸反应合成了棕色和红色两 种不同颜色的 C₆H₄ (NH₂)₂ • 2HCl晶体, X 一射线单晶衍射分析,晶体属单斜晶系,空间群为 C2/c a= 0.733 9(2) m, b=1.453 5(5) m, c=0.800 9(3) m, β =94.041(5)°, V=0.852 2(5) m³, z=4, R₁ = 0.024 7, WR₂ =0.068 4。奇特的是棕色晶体与红色晶体均为邻苯二胺盐酸盐,具有相同的晶体结构和 R 光谱,但 UV光谱呈现出差异。

关键词:邻苯二胺盐酸盐;晶体结构; R;合成 中图分类号:0734.1 文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2009)01-0058-05

邻苯二胺盐酸盐是燃料、农药、助剂、感光 材料等的中间体,其本身也可作为毛皮染料,用 途 十 分 广 泛。关 于 $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot ^2HC1$ $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot HC和 C_6H_4(NH_2)_2 \cdot ^2HBr的$ 合成及晶体结构在 20世纪 70年代就曾有报 道^[1-3],但至今尚未发现 $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot ^2HC$ 能以 两种颜色的晶体存在及其光谱性质的报道。本 实验在水和甲醇的混合溶剂中,在钨酸钠的存 在下,邻苯二胺与盐酸反应,得出了红色与棕色 两种 $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot ^2HC1晶体,虽然其红外光$ 谱以及其晶体结构均相同,但其紫外可见光谱却呈现出差异。此外,晶体的颜色还呈现出区域性的不同,这是由于晶体存在缺陷,提供了电子移动的可能性所致。

1 实验部分

1.1 实验条件、试剂与仪器

所有操作都在室温下进行,所有试剂均为

分析纯,购买后直接使用,没有特殊处理。

Bnker Smart 1000 X 一射线衍射仪; Bnucker EQU NOX 55型红外光谱仪, KBr压片; 岛津 UV-265紫外分光光度计。

1.2 **配合物的合成**

将2.0 的钨酸钠及0.5 的邻苯二胺加入4 mI甲醇和16 mI蒸馏水的混合溶剂中,磁力搅拌下滴加盐酸至 pH值为1.0~2.0之间,反应6 h后,过滤,在室温下滤液放置自然挥发两周,即有棕色和红色两种块状晶体析出。

1.3 **实验条件的优化**

相同条件下,分别进行了下面对比实验: (1)不同 pH值的对比; (2)变化钨酸钠质量的 对比。

1.4 光谱测定和 X-射线衍射实验

红外光谱测定在 Brucker EQU NOX 55型

收稿日期: 2008-07-22;修回日期: 2009-11-05

作者简介:宋富根 (1976-), 男, 助研, 主要从事无机材料研究。 E^{-mail} genfusong[@] 126. com。 (C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl 红外光谱仪上完成,波段为 4 000~370 cm^{-1} , KBr压片,于常温下 16次扫描测定红外光谱,分 辨率 4 cm^{-1} 。紫外一可见光谱测定在岛津 UV — 265上完成,所需样品用蒸馏水溶解,并用蒸馏 水进行背景校正,扫描范围为 190~350 rm。

X-射线衍射实验在 Bruker Apex Smart CCD X 射线衍射仪上进行,选取大小为 0.20 mm×0.18 mm×0.14 mm (红色块状晶体) 和 0.22 mm × 0.18 mm × 0.12 mm (棕色块状晶 体)的单晶,于293(2) K采用石墨单色化的 M oK α 射线 ($\lambda = 0.071$ 073 nm) 收集衍射强度数 据,用 ω-2θ扫描方式在 2.80 ≤ €≤ 26.35°(红 色块状晶体)和 2.80 ≈ 6≤ 26.42°(棕色块状晶 体)范围内依次收集了2395和2408个衍射点, 其中 I>2σ(I)的可观察衍射点分别为 871和 876用于结构修正。使用 SANT软件还原衍射 数据,经验吸收校正用 SADABS程序进行。晶体 结构用直接法解出初始结构模型,对所有非氡原 子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二 乘法修正,其它氢原子坐标由差 Fourier合成或 理论加氢程序找出。所有的计算和修正均采用 SHELXL程序^[4],最终偏差因子 $R_1 = 0.024$ 7, $WR_2 = 0.0684$ (红色块状晶体); $R_1 = 0.0300$, $WR_2 = 0.0744$ (棕色块状晶体)。

2 结果与讨论

2.1 影响因素

pH值和钨酸钠的质量对产物生成有较大影响。总的来说,该实验最佳 pH值为 1~2.最 佳钨酸钠与邻苯二胺的质量比为 1:4。

2.1.1 pH影响

固定钨酸钠与邻苯二胺的质量比为 1:4, 改变体系的 pH 值。当 pH 值为 $2\sim3$ 时,晶体 生长速度慢,析出晶体需要的时间长,得到的晶 体也较为细小。当 pH 值在 $1\sim2$ 时,晶型较 好,且产率较高。当 pH <1或 pH >3时,晶型 不好,且产率极低,且出晶体的时间最长。

固定体系的 pH 值为 1~2, 钨酸钠与邻苯

2.1.2 钨酸钠的影响

有利于该产物的生成。继续增加钨酸钠的质量
至钨酸钠与邻苯二酚的质量比为 1:1~1:2时,
钨酸钠质量的增加对产物没有太大影响。不加
钨酸钠时,反应缓慢,几乎得不到晶体,说明钨
酸钠在反应过程中起了重要的催化作用。

2.2 红外光谱

用 KBr压片在 4 000~400 cm^{-1} 范围内测 定了 C₆H₄ (NH₂)₂ • 2HCl的红外光谱 (图 1)。 其中 3 432 cm^{-1} 的吸收为 N H的伸缩振动吸收 峰; 2 811 cm^{-1} 和 2 575 cm^{-1} 两处的强峰分别归 属为 NH₃⁺的对称伸缩振动吸收峰和反对称伸 缩振动吸收峰; 1 579 cm^{-1} 和 1 528 cm^{-1} 的两个 峰可归属为 NH₃⁺的反对称变形振动吸收峰 、对称变形振动吸收峰和苯环的骨架振动吸收峰 强化叠加的结果; 指纹区 754 cm^{-1} 处的吸收峰 很好的说明了苯环上 NH₃⁺基的邻位取代。从 邻苯二胺的红外光谱图上可知 3 285 cm^{-1} 、 3 193 cm^{-1} 的吸收是很特征的伯胺吸收 (对称 伸缩振动和反对称伸缩振动)。

2.3 **晶体结构**

晶体结构解析表明,红色和棕色两种 C₆H₄ (NH₂)₂•2HC晶体具有相同的晶体和晶 体参数。本文将红色邻苯二胺盐酸盐晶体的主 要键长键角值列于表 1,分子结构列于图 2,晶 胞堆积图列于图 3。

从堆积图上可知,在对称单元的分子中,分 子间通过非共价的弱相互作用即氢键或 $\pi\pi$ 堆积作用而形成了有序的多分子体系。在邻苯 二胺盐酸盐分子中,邻苯二胺的 NH与邻近的 两个 Cl原子形成分子间氢键,同时 Cl也与邻 近的两个 NH形成分子间氢键,而在层与层之 间存在苯环的 $\pi\pi$ 堆积作用。比较有意思的 是,沿 a,b,c三轴方向的堆积图看,分子沿三个 晶轴排列时呈现出较大的差异。沿 a与 b轴方 向看,苯环的平面平行于 ab面,但沿 a轴方向 上的分子间的间隙明显大于 b轴方向上分子间 的间隙。比较有意思的是沿 c轴方向,晶胞中 各层的苯环呈现 $\pi\pi$ 堆积,且上下层邻苯二胺

二酸的质量比小于。1:4时,增加钨酸钠的质量。方向刚好相差 180°。





表 1 $[C_6H_4N_2H_6]Cl$ 的键长键角 Bond lengths $(nm \times 10^{-1})$ and angle(°) for $[C_{e}H_{e}N_{e}H_{e}]C_{e}$ Table 1

N(1) - C(1)	1.4580(16)	C(1) - C(2)	1.3817(18)	C(3) - C(2)	1.384(2)
C(1) - C(1) = 1	1.386(3)	C(3) - C(3) = 1	1.381(3)		
C(2) - C(1) - C(1) =	1120.21(8)	C(1) - C(2) - C(3)	119.52(14)	C(2) - C(1) - N(1)	118.72(12)
C(1) # C(1) N(1)	121.03(7)	C(3) #1 - C(3) - C(2)	120.27(9)		



 $C_6H_4(NH_3)_2^{2+}$ 的晶体结构 图 2 Fig. 2 Structure of $C_6 H_4 (NH_2)_2^{2+}$

2.4 **紫外**一可见光谱

绝对优势,则由于质子与氨基的 n电子结合而 不再与苯环的 π电子共轭,这种离子吸收带的 位置和强度变得与苯的相似,结果铵离子的吸 收带蓝移至与苯相同 $(\lambda_{max} = 203 \text{ nm}, \lambda_{max} =$ 邻苯二胺盐酸盐水溶液 (1.1×10⁻³ mol/L) 254 nm)。此外,由于助色团 NH2 与芳香体系 的紫外一可见光谱 (见图 4)表明在约 230 苯环直接相连,n电子与π电子的pπ共轭效

300 nm处的 UV 谱峰为邻苯二胺及其铵盐分子

中CN键上的孤对电子向反键轨道跃迁的吸 收峰。这是由于在 1.1×10^{-3} mol/L浓度下的 邻苯二胺盐酸盐中,中性胺和铵盐各占一定的

比例,从 $\lambda_{max} = 230$ nm以及 $\lambda_{max} = 280$ nm两个 吸收峰来看,铵盐所占的比例相比之下比中性

胺要少得多。一方面,在中性的邻苯二胺分子

中,与苯比较,由于共轭效应,氨基的 π电子向

苯环转移,导致邻苯二胺的 B带向红移至

280 nm,而铵正离子由于孤对电子的能量受氢 键的影响会降低,使铵盐的吸收峰出现在波长

更短一侧;另一方面,如果此溶液中铵正离子占



图 3 [C₆H₄N₂H₆]CL沿 a, b, c轴的晶胞堆积图 Fig. 3 Packing diagram viewed by a b and c axis of [C₆H₄N₂H₆]CL unit cell



图 4 [C₆H₄N₂H₆]Cl的紫外光谱图 Fig 4 UV VIS spectra of [C₆H₄N₂H₆]Cl

应导致 $\pi \pi$ 跃迁能量降低, 苯环的吸收波长向 长波移动, 颜色加深。从图上很明显可以看出, 在相同浓度下的红色晶体和棕色晶体, 由于颜色 的差异, 在紫外以及可见光区内吸收不同, 颜色 较深的红色, 其吸收强度比颜色较浅的棕色吸收 强度总体上要大。当红色晶体的浓度低于棕色 晶体浓度时, 可见光部分的图谱见图 5. 其中 a红 色晶体, b, c与 d皆为棕色晶体。浓度依次为 c_a =1.1×10⁻³ mol/L, c_b =1.1×10⁻³ mol/L, c_c = 1.65×10⁻³ mol/L和 c_a =2.2×10⁻³ mol/L。从 图中可以看出, 当浓度增大时, 棕色晶体在可见 475 mm处, 而红色晶体在可见光区只有一个明显的吸收峰, 峰位在 453 mm处。



图 5 [C₆H₄N₂H₆]Cl 的紫外光谱局部放大图 Fig 5 Partial enlarged view of UV VIS spectra of [C₆H₄N₂H₆]Cl

可见,虽然两种晶体的晶体学参数和红外 光谱相同,但紫外光谱却呈现出差异,其原因尚 需进一步研究。

参考文献:

- [1] Stalhandske C. The crystal structure of ophenylenediam ine dihydrochloride[J]. Acta Cryst, 1974, B30 (6): 1586-1589.
- [2] Stalhandske C. A neutron diffraction study of 1, 2-diam inobenzene monohydrochloride [J]. Acta Cryst, 1976, B32 (10): 2806-2809.

61

d ihydrobrom ide [J]. Acta Chem. Scand., 1972 (26): 3029 -3036.

Synthesis and Spectra Study of C $_6$ H $_4$ (NH $_2$) $_2$ + 2HC l w ith Two D ifferent C o lor

SONG $\operatorname{Fu-gen}^1$, $\operatorname{LILi-juan}^1$, LU X iao m ing², NIE Feng^1 , ZENG Zhong m in¹, JI L ian m in¹, LIU Zhi-q¹, FENG Y ing³

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining 810008, China:

2. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037, China:

3. Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining, 810008, China)

Abstract $C_6 H_4 (NH_2)_2 \cdot {}^{2}HCl$ with red and brown were synthesized at room temperature by the reaction of ophenylenediam ine and hydrochloric in mixed solvent of CH_3OH and H_2O and the presence of sodium tungstate. Their crystal structures were determined by XRD. The results show that they belong to monoclinic system with the space group C2/o a=0.7339(2)nm, b=1.4535(5)nm, c=0.8009(3) nm, $\beta=94.041(5)$ °, V=0.8522(5) nm³, z=4, $R_1=0.0247$, $WR_2=0.0684$. It is fantastic that the crystals with different color have same structure and same IR spectra but different UV VIS spectra K ey words O phenylenediam ine dihydrochloride. Crystal structures IR: Synthesis