# 两种不同颜色 C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 2HCl 的合成及光谱研究

宋富根<sup>1</sup>,李丽娟<sup>1</sup>,鲁晓明<sup>2</sup>,聂 锋<sup>1</sup>,曾忠民<sup>1</sup>,姬连敏<sup>1</sup>,刘志启<sup>1</sup>,冯 瑛<sup>3</sup> (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)

关键词:邻苯二胺盐酸盐;晶体结构; B;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<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 2HC1 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 1HC和 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 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<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 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<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 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。

Bruker Smart 1000 X 一射线衍射仪; Brucker 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 釣钨酸钠及0.5 釣邻苯二胺加入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

红外光谱仪上完成,波段为  $4~000\sim370~\text{cm}^{-1}$ , KBr压片,于常温下 16次扫描测定红外光谱,分辨率  $4~\text{cm}^{-1}$ 。紫外一可见光谱测定在岛津  $UV^{-1}$  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  $190\sim350~\text{rm}$ 。

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 oKα射线 ( $\lambda$  = 0.071 073 nm) 收集衍射强度数 据,用 ω $-2\theta$ 扫描方式在  $2.80 \le 6 \le 26.35 \circ (42)$ 色块状晶体 )和 2.80 ≤ € 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 SAINT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<sup>[4]</sup>, 最终偏差因子  $R_1 = 0.0247$ ,  $WR_2 = 0.0684$ (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  $1\sim2$ ,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。

#### 2.1.2 钨酸钠的影响

固定体系的 pH 值为  $1^{\circ}$ 2, 钨酸钠与邻苯二酚的质量比小无 1:4时, 增加钨酸钠的质量

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。

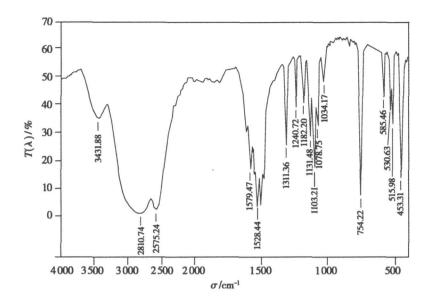
#### 2.2 红外光谱

用 KBr压片在  $4~000 \sim 400~\text{cm}^{-1}$ 范围内测定了  $C_6H_4$  (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 2HCl的红外光谱 (图 1)。 其中  $3~432~\text{cm}^{-1}$ 的吸收为 N H的伸缩振动吸收峰;  $2~811~\text{cm}^{-1}$ 和  $2~575~\text{cm}^{-1}$ 两处的强峰分别归属为 NH<sub>3</sub> <sup>+</sup>的对称伸缩振动吸收峰和反对称伸缩振动吸收峰;  $1~579~\text{cm}^{-1}$ 和  $1~528~\text{cm}^{-1}$ 的两个峰可归属为 NH<sub>3</sub> <sup>+</sup>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、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  $754~\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰很好的说明了苯环上  $10~\text{NH}_3$  <sup>+</sup>基的邻位取代。从邻苯二胺的红外光谱图上可知  $3~285~\text{cm}^{-1}$ 、 $3~193~\text{cm}^{-1}$ 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  $C_6H_4$  ( $NH_2$ )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 ππ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 N H 与邻近的两个 C I原子形成分子间氢键,同时 C I 也与邻近的两个 N H 形成分子间氢键,而在层与层之间存在苯环的 ππ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 ππ堆积,且上下层邻苯二胺方向,M K 和 F ights reserved. http://www.cnl



**图** 1 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • <sup>2</sup>HCl的红外光谱图

Fig. 1  $\blacksquare$ R spectra of  $C_6H_4$  (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 2HCl

表 1 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]C<sub>1</sub>的键长键角

Table 1 Bond lengths (nm  $\times 10^{-1}$ ) and angle(°) for [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]CL

$N(1) \cdot C(1)$	1.4580(16)	C(1) C(2)	1.3817(18)	C(3)-C(2)	1.384(2)
$C(1) \cdot C(1) #1$	1.386(3)	C(3) ⋅C(3) #1	1.381(3)		
$C(2) \cdot C(1) \cdot C(1) #$	1120.21(8)	$C(1) \cdot C(2) \cdot C(3)$	119.52(14)	$C(2) \cdot C(1) \cdot N(1)$	118.72(12)
$C(1)^{\sharp 1} \cdot C(1) \cdot N(1)$		$C(3) \sharp 1 \cdot C(3) \cdot C(2)$	120.27(9)		

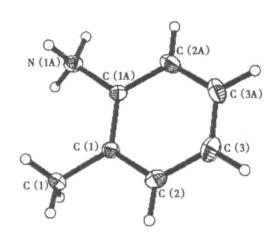


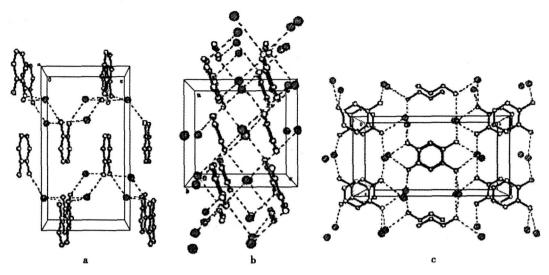
图 2 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>的晶体结构 Fig. 2 Structure of C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>

# 2.4 紫外一可见光谱

邻苯二胺盐酸盐水溶液  $(1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$  的紫外一可见光谱 (见图 4)表明在约 230  $\sim$ 

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 $1.1\times10^{-3}$  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  $\lambda_{max} = 230 \text{ nm以及 } \lambda_{max} = 280 \text{ nm两个}$ 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 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  $(\lambda_{max} = 203 \text{ nm}, \lambda_{max} =$ 254 nm)。此外,由于助色团 -NH2 与芳香体系

苯环直接相连,n电子与π电子的 pπ共轭效



**图** 3 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>沿 a, b, c轴的晶胞堆积图

Fig. 3 Packing diagram viewed by a b and c axis of  $[C_6H_4N_2H_6]C_2$  unit cell

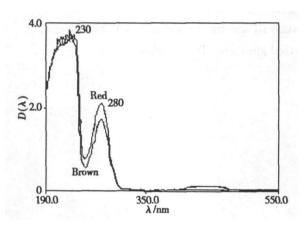


图 4 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]C<sub>1</sub>的紫外光谱图 Fig. 4 UV VIS spectra of [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]C<sub>1</sub>

475 nm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 nm处。

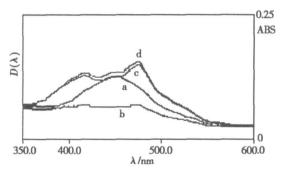


图 5 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]C<sub>1</sub>的紫外光谱局部放大图 Fig 5 Partial enlarged view of UV VIS spectra of [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]C<sub>1</sub>

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 orphenylenediam ine dihydrochloride [J]. Acta Cryst, 1974, B30 (6): 1586— 1589.
- [2] Stalhandske C. A neutron diffraction study of <sup>1</sup>, <sup>2</sup>—diam inobenzene monohydrochloride [J]. Acta Cryst, <sup>1976</sup>, B<sup>32</sup> (10), <sup>2806</sup>—<sup>2809</sup>.

光区具有两个明显的吸收峰,峰位在415 mm和 [3] Stallhandske C The crystal structure of o phenylenedian ine

\*\*Notice of the crystal structure of o phenylenedian ine http://www.cnl

dihydrobrom ide [J]. Acta Chem. Scand., 1972 (26): 3029—3036.

62

[4] Sheldrick G M. SHELXTL<sup>93</sup>, program for crystal structure refinement[M]. Gottingen, University of Gottingen, 1993.

# Synthesis and Spectra Study of $C_6H_4$ (NH $_2$ ) $_2 \cdot ^2HClw$ ith Two Different Color

SONG Fu-gen<sup>1</sup>, LI Li-juan<sup>1</sup>, LU X iao m ing<sup>2</sup>, NIE Feng<sup>1</sup>, ZENG Zhong m in<sup>1</sup>, JI Lian m in<sup>1</sup>, LIU Zhi-qi, FENG Y ing<sup>3</sup>

- (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  $C_6H_4$  (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • <sup>2</sup>HCl with red and brown were synthesized at room temperature by the reaction of orphenylenediam ine and hydrochloric in mixed solvent of CH<sub>3</sub>OH and H<sub>2</sub>O 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  $C_2/o$  a=0. 733 9(2) nm, b=1. 453 5(5) nm, c=0. 800 9(3) nm,  $\beta$ =94.041(5)°, V=0. 852 2(5) nm<sup>3</sup>, z=4,  $R_1$ =0.024 7,  $WR_2$ =0.068 4. It is fantastic that the crystals with different color have same structure and same R spectra but different UV V is spectra. K ey words Orphenylenediam ine dihydrochloride. Crystal structure: R: Synthesis