

联苯胺的电子吸收光谱及其氢键效应

罗泰昭 陈自守

(物理系)

摘要

本文研究联苯胺在不同溶剂和不同浓度时的电子吸收光谱。当溶剂从正庚烷改变为二噁烷,乙醇和乙醚时,联苯胺的电子吸收光谱带向红移。在不同溶剂和不同浓度下,这红移的大小不同。观察结果表明:联苯胺和所用的极性溶剂形成分子间氢键。

根据实验结果提供了联苯胺和所用极性溶剂分子间形成的各种可能的氢键模型。

§1 引言

由于氢键广泛存在许多类型的有机和无机化合物中,并且这些化合物的物理和化学性质都涉及到氢键的形成和破裂。所以对氢键的研究很早得到有关方面的重视。而且光谱方法是研究氢键最有效方法之一。

在过去对氢键的许多研究中,对强氢键即 $O-H\cdots O$ 类型的研究较多,也较全面。对 $N-H\cdots X$ 类型的研究较少[1-4]。对于苯及其衍生物研究过温度效应,浓度和溶剂效应[5],最近对氨基化合物的电子吸收光谱也作进一步探讨[6]。根据现有文献,对联苯胺虽然做了一些工作,但对其温度,浓度和溶剂等效应均未有系统研究过,并且在现有一些工作中[7]并未注明实验条件。本文目的是用不同溶剂,取不同浓度,测量联苯胺的电子吸收光谱,就涉及的分子间氢键进行探讨。测量的波段为 $250m\mu$ 至 $350m\mu$,以正庚烷,二噁烷,乙醇和乙醚为溶剂。

§2 实验部份

(1)样品处理:将二级纯粉末状的联苯胺用乙醇作溶剂,经三至四次重结晶的提纯,得到淡黄色的晶体。所有溶剂经光谱检查,均在 $230m\mu$ 至可见光区进行摄

譜, 証明透明度达到要求。

(2) 仪器为 优里背 (Unicam), SP500 光电式石英分光光度計, 光源为稳压氢灯, 輻射接收器为藍色灵敏光电管 ($200\text{m}\mu$ 至 $350\text{m}\mu$), 石英窗吸收池厚度分别为 40mm , 20mm , 10mm , 5mm 以及具有石英窗的可变厚度吸收池。

(3) 光譜带测量的准确度: 波长测量在 $250\text{m}\mu$ 至 $350\text{m}\mu$ 波段內, 波长鼓的最小刻度为 $0.5\text{m}\mu$, 可估計到 $\pm 0.2\text{m}\mu$ 。在吸收譜带峰值, 光密度测量有两个范围:

$$\begin{aligned} & \text{当 } \left. \begin{array}{l} 0 < D < 0.8 \\ 1 < D < 1.8 \end{array} \right\} \text{ 时最大偏离約为 } \pm 0.002 \\ & \text{当 } \left. \begin{array}{l} 0.8 < D < 1 \\ 1.8 < D < 2 \end{array} \right\} \text{ 时最大偏离約为 } \pm 0.02 \end{aligned}$$

这里的 D 为光密度

(4) 全部实验在室温下 ($27^\circ - 30^\circ\text{C}$) 进行

(5) 实验是波长每隔 10A° 测一次, 在峰值附近是每隔 5A° 测一次,

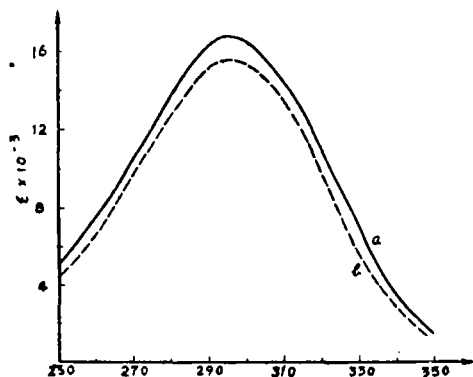
实验結果

(1) 正庚烷为溶剂

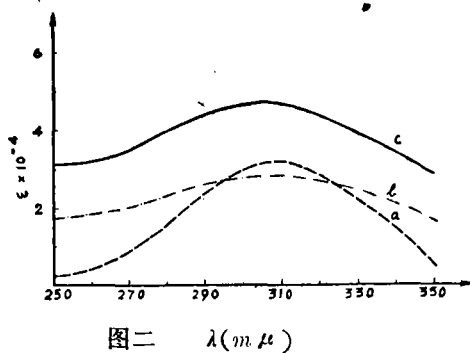
联苯胺在正庚烷中的溶解度很小, 在室温下, 它的饱和溶解度約为 $3.2 \times 10^{-5}\text{M/L}$ (这里 M/L 代表克分子/升, 下同。实验仅能在很低的浓度范围内进行。其結果按浓度增加吸的顺序如图一-a和b吸收譜带落在 $250\text{m}\mu$ 至 $350\text{m}\mu$, 其峰值均落在 $295.5\text{m}\mu$ 处。譜带平滑, 未能观察到精細結構。实验条件参考表 1 第二行。

(2) 二噁烷为溶剂

联苯胺在二噁烷中, 溶解度很大, 实验浓度范围最高和最低的相差4000倍。其結果, 按浓度增加的顺序, 吸收譜带如图二的 a, b, c, 实验条件参考表 1 的第三行, 吸收譜带峰值分别为 $306, 307, 305\text{m}\mu$ 。图二和图一相比較, 吸收譜带峰值有明显的紅移, 这紅移最大达 $\Delta\nu = 1478.49\text{cm}^{-1}$ 。当浓度增加时, 这紅移减小, 从图



图一 $\lambda(\text{m}\mu)$

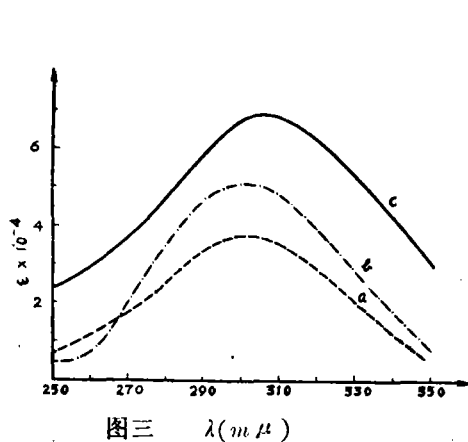


图二 $\lambda(\text{m}\mu)$

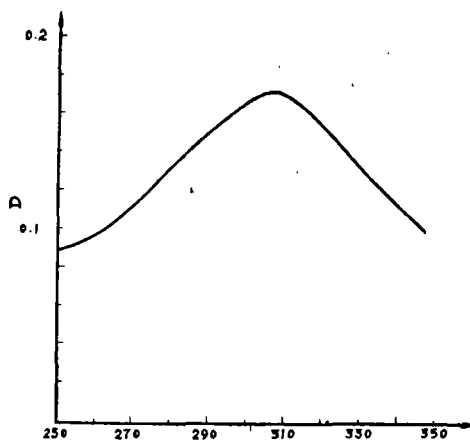
一和二的比較中我們也看到, 在二噁烷中同样未能观察到譜带的精細結構。

(3) 乙醇为溶剂

联苯胺在乙醇中溶解度和在二噁烷中同样很大、实验濃度范围很寬, 高低达 4000 倍以上之多。其結果按濃度增加順序吸收譜带如图三 a, b, c 和图四。它們的吸收峰分别为 300.5, 302.5, 306 和 307 $m\mu$, 实验条件参考表 1 的第四行和第五行。



图三 $\lambda(m\mu)$



图四 $\lambda(m\mu)$

从图三、四和图一相比較, 吸收譜带峰值位置向紅移动, 并随濃度的增加, 这紅移增加。

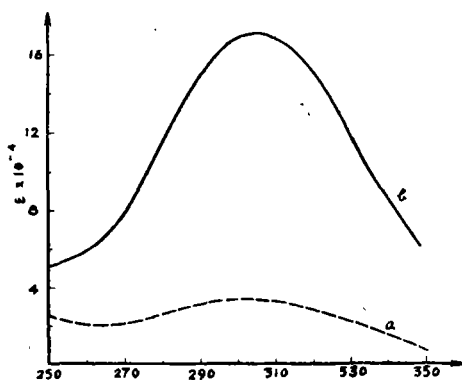
当濃度增至 $10^{-2} M/L$ 数量級时, 必須应用很薄吸收池, 此时对吸收池厚度測量很不准确, 只能画出 $D \sim \lambda$ 的关系曲綫, 如图四, 但这并不影响吸收譜带峰值的位置。

(4) 乙醚为溶剂

联苯胺在乙醚中溶解度虽大, 但由于乙醚是极易揮发的液体, 实验在高濃度时碰到很大困难。測量仅能在低濃度中进行, 其結果按濃度增加的順序如图五 a, b, 吸收譜带峰值分别为 304.5 和 306 $m\mu$ 。实验条件参考表 1 的第六行。

从图五和图一相比較看到, 譜带峰值位置向紅移, 譜带形状和图三相类似。

由于这部分数据不多, 仅供参考。



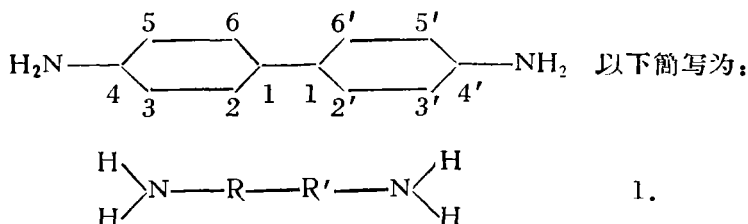
图五 $\lambda(m\mu)$

表 I 联苯胺电子吸收光谱

图 編 号	吸收 曲线 编号	溶剂	联苯胺浓度 (克分子/公升)	吸收池 厚度	吸收峰位置		谱带位移		半宽度		吸收峰 ϵ 值 (升/克分子厘米)	偶极矩 (德拜)
					$\lambda_{max}(m\mu)$	$\nu_{max}(cm^{-1})$	$\Delta\lambda(m\mu)$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	$\delta\lambda(m\mu)$	$\delta\nu(cm^{-1})$		
图一	a	正庚烷	1.0856×10^{-5}	40mm	295.5	33841			61	7085	16.4×10^3	0
	b		3.2568×10^{-5}	40mm	295.5	33841			57	6599	15.7×10^3	
图二	a	二噁烷	2.3053×10^{-5}	20mm	309	32362	+13.5	-1478	56	5894	3.30×10^4	0.4
	b		2.5959×10^{-3}	25 μ	306	32680	+10.5	-1161	很宽	很宽	2.80×10^4	
	c		1.4476×10^{-1}	~1 μ	305	32787	+9.5	-1054	很宽	很宽	4.70×10^4	
图三	a	乙醇	1.4470×10^{-6}	40mm	300.5	33278	+5	-563	59	6553	3.70×10^4	1.70
	b		0.8630×10^{-5}	5mm	302.5	33058	+7	-783	58	6397	5.00×10^4	
	c		0.8685×10^{-4}	500 μ	306	32680	+10.5	-1161	77	8328	6.80×10^4	
图四		乙醇	2.7140×10^{-2}		307	32573	+11.5	-1268	很宽			1.70
图五	a	乙醚	8.9740×10^{-7}	40mm	304	3289	+8.5	-946.2	很宽		3.40×10^4	1.18
	b		6.7306×10^{-5}	500 μ	305.5	3284	+10	-1161			1.66×10^5	

§3 討 論

(1) 图一的 a 和 b 吸收谱带是在极稀的浓液中得到的。在这样低的浓度 (10^{-5}m/L 数量级) 下, 联苯胺分子间形成氢键的几率几乎等于零。另一方面, 中性溶剂和溶质分子间相互作用很弱, 不可能形成氢键。这时, 联苯胺在正庚烷中以单体出现, 相应的结构如图 1.



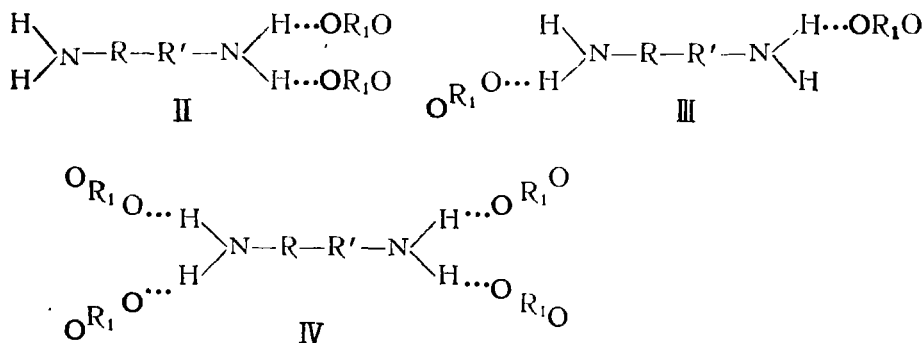
可以认为 $\lambda_{\text{max}} = 295.5\text{m}\mu$ 为联苯胺单体分子的特征波长

可预料, 若联苯胺浓度有较大幅度的增加, 那么, 联苯胺分子间可能形成氢键, 这时吸收谱带峰值相对于单体时有一位移, 从这位移, 我们将能估计 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ 类型氢键强弱程度。遗憾的是, 我们仅能找到的中性溶剂, 联苯胺的溶解度很小, 并且我们没有进行温度效应的实验。

图一谱带的形状和苯胺在正己烷中的有显著的区别, 苯胺的有精细结构, 而联苯胺却和二苯胺的相似, 很平滑, 未能观察到精细结构(5.6.), 这可能是由于两个苯环的 π -电子通过 1 和 1' 两个碳原子 (见图 1) 相互作用所致。

(2) 联苯胺在二噁烷中吸收谱带峰值位置相对于单体时有明显的红移 (见图二、一)。这主要是由于二噁烷和联苯胺分子形成异分子间氢键所致。在不同浓度范围内, 谱带红移大小不同, 是由于溶质和溶剂分子形成不同缔合度的聚合物所致。

联苯胺和二噁烷分子间可能形成氢键主要类型如图 II III IV。



这里 OR_1O 表示二噁烷分子 $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ 。

在上而這些結構中，形成 $\text{R}'-\text{N}-\text{H}\cdots\text{OR}_1\text{O}$ 氫鍵。其中溶質分子均為質子的施者，溶劑分子均為質子的受者。從靜電觀點出發，由於施主——受主的相互作用聯苯胺苯環中 π -電子密度增加，所以聯苯胺吸收譜帶相對於单体時向紅移(4.5)。這與實驗相一致。

在結構圖II中形成的兩個氫鍵均使電子密集於同一環中，在光譜上反映譜帶紅移就大些。

在結構圖III中溶質分子左右兩邊分別和溶劑分子形成一個氫鍵。這除考慮到氫鍵使 π -電子向環內密集外，還要考慮到兩個苯環間由 π -電子的密集，而引起的靜電斥力增加。這在一定的程度上減弱了氫鍵的作用，故III比II在光譜上表現的譜帶相對於单体時紅移小些。

靜電斥力和距離是存在非線性的關係，在IV中由於兩個苯環 π -電子的進一步接近，因而斥力有較大的增加，對氫鍵作用的減弱IV比III要強些，由此看到，當聯苯胺和二噁烷形成氫鍵時，其吸收譜帶相對於单体的紅移大小的順序為 $\text{II} > \text{III} > \text{IV}$ 。

由此得到結論：聯苯胺的二噁烷溶液平衡系統中，聯苯胺和二噁烷分子形成的氫鍵，在低濃度時，以II的結構占主要，當濃度增加時，以III占主要，而在高濃度時，以IV占主要。這能很好地和實驗相一致。它們的光譜表現為圖二的a,b,c。

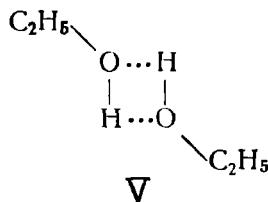
(3) 從圖三和圖二比較粗略看來，聯苯胺乙醇溶液的吸收譜帶和它在二噁烷中很相似。這些譜帶相對於单体時都向紅移。但一細看，我們就發現在乙醇溶劑中，隨著聯苯胺濃度增加，其吸收譜帶峰值位置相對於单体時紅移增加，而在二噁烷溶劑中，則相反。這可能是因為：

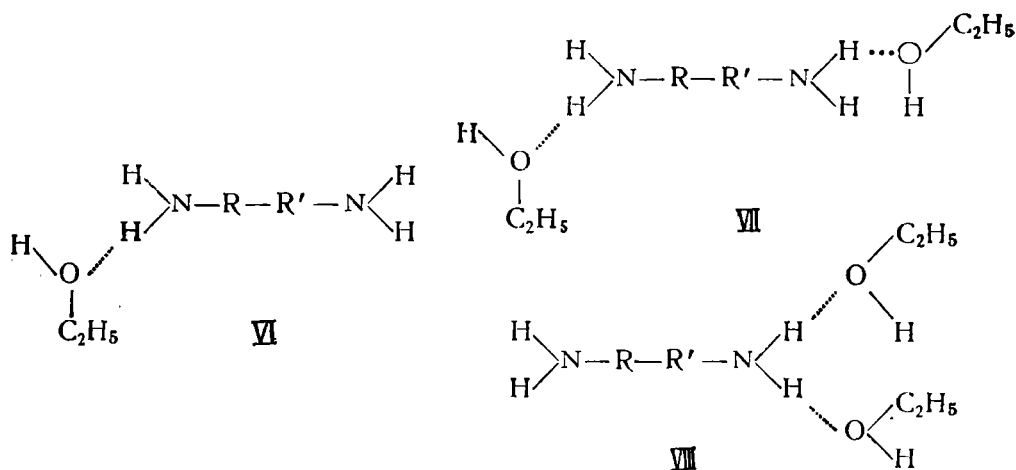
i, 二噁烷具有對稱性結構，而乙醇分子的結構是不對稱的，乙醇的偶極矩遠大於二噁烷的（見表一最後一列）。

ii 在未加入聯苯胺的乙醇溶劑中，其分子是二聚物形式存在。如圖V，而二噁烷本身不可能形成二聚物。

iii 乙醇分子和聯苯胺形成氫鍵時，乙醇分子中H原子的靜電場對其它原子的排列有影響。

由上面的考慮，我們認為聯苯胺乙醇溶液的吸收譜帶相對於单体時的紅移，主要是由於乙醇和聯苯胺分子間形成氫鍵所致。它們的最可几結構如圖VI VII VIII

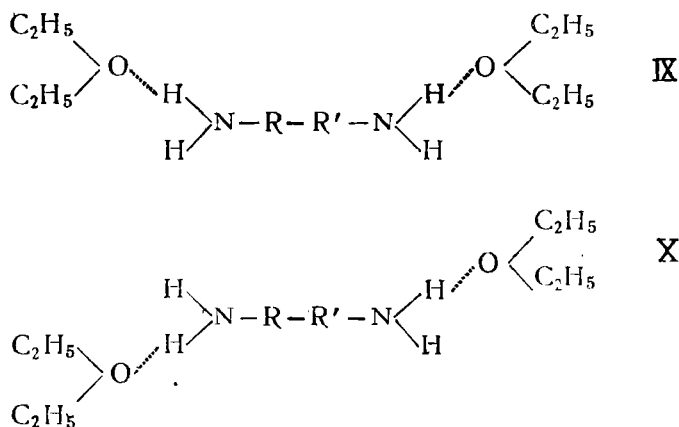




从质子施者——受者和静电斥力的作用考虑出发。在低浓度时，形成结构Ⅵ的几率最大，其光谱表现如图三 a 谱带峰值相对于单体时红移 $\Delta\nu = 563.08\text{cm}^{-1}$ 。当浓度增加，形成氢键结构Ⅶ的几率大些，相应的光谱表现如图三的 b，谱带峰值相对于单体时红移 $\Delta\nu = 783.10\text{cm}^{-1}$ ，在高浓度时，形成Ⅷ的几率最大，相应的光谱表现如图四，在这情况下苯环中 π 电子受外来电子影响最大，红移境达 $\Delta\nu = 1267.66\text{cm}^{-1}$

联苯胺在乙醇中吸收谱带的形状和〔7〕中得到的很相似。根据〔5〕的初步结论，乙醇在这些结构中作为质子施者的可能性是很小的。

(4) 联苯胺乙醚溶液吸收谱带峰值相对于单体时的红移，主要是由于联苯胺和乙醚分子间形成氢键所致。乙醚是所用几种溶剂中极性次强的一种（见表一的最后一列）。它和二噁烷一样分子结构是对称的，而且分子占有较大的空间，在氢键形成中，要考虑到空间障碍。因此我们认为结构Ⅸ和Ⅹ分别对应于图五 a, b. 光谱表现可能性最大。



从图一二三五看到, 吸收譜帶所包圍的面积——总的吸收强度, 随着联苯胺濃度增加而增加。这是預料到的。在乙醇溶剂中, $\lg E_{\max} \approx 4$, 这在数量級上很好和〔7〕得到的相符合。

結束語:

从上面的实验結果和討論可看到联苯胺的濃度效应和溶剂效应, 可归納如下:

(1) 联苯胺在 $250m\mu$ 至 $350m\mu$ 波段, 电子吸收光譜的濃度效应和溶剂效应表明, 联苯胺和二噁烷, 乙醇和乙醚分子形成异分子間氢鍵。

(2) 溶剂从中性的正庚烷改变为极性的二噁烷、乙醇和乙醚时, 联苯胺在上述波段电子吸收光譜带有明显紅移, 証明这光譜帶为 $\pi-\pi^*$ 过渡。

对本工作改进的几点建議

(1) 設法提高联苯胺在中性溶剂中的溶解度, 以便研究 $N-H\cdots N$ 类型氢鍵。

(2) 联苯胺在 180 至 $350m\mu$ 波段中有两个吸收譜帶。B 帶在 250 至 $350m\mu$, C 帶在 $180m\mu$ 至 $220m\mu$, 本文只研究 B 帶。

(3) 建立恒温设备, 进行溫度效应实验。

本文在高兆兰教授和周理教老师的指导下进行, 在实验中得到沅永安同志的帮助, 在此致以衷心感謝。参加本工作的还有錢典祥和楊之恒同志。

参 考 文 献

〔1〕 徐光宪, 物質結構, 高等教育出版社(1959)第八章, §8—5。

〔2〕 刘若庄, 化学通报11月份(1957)27頁。

〔3〕 叶乔, 化学通报11月份(1957)18頁。

〔4〕 Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук 57 (1955) 205.

〔5〕 M. Jto, J. mol spectroscopy 4 (1960) 106.

〔6〕 中山大学物理系光学教研組, 氨基化合物的电子吸收光譜及氢鍵效应。

〔7〕 R. B. Caslin and W. O. Torshey, Jr, J. Am. Chem. Soc. 72—1. 793 (1950)

Спектр электронного поглощения диаминодифенила (44') и эффект его водородных связей

Ло Тай—цзоу Цэн Зэ—щзоу

Данная статья посвящена исследованию спектра электронного поглощения диаминодифенила как в различных растворителях, так и в случаях различной концентрации его растворов. Если один растворитель (гептан) заменять другими растворителями (диоксаном, спиртом и эфиром), то спектральная полоса электронного поглощения диаминодифенила перемещается в сторону длинных волн. При использовании различных растворителей и в случаях различной концентрации растворов это перемещение происходит в неоднородной степени. В результате наблюдения показано, что между молекулами диаминодифенила и использованных полярных растворителей образуются водородные связи.

Из экспериментального результата следует, что даны разные модели возможных водородных связи между молекулами диаминодифенила и полярных растворителей (диоксана, спирта и эфира)