

# 用激光拉曼光谱研究液态乙醇的水合作用过程

吴斌<sup>1</sup>, 刘莹<sup>2</sup>, 韩彩芹<sup>1</sup>, 骆晓森<sup>1\*</sup>, 陆建<sup>1</sup>, 倪晓武<sup>1</sup>

1 南京理工大学理学院, 江苏 南京 210094

2 徐州师范大学物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116

**摘要** 为研究室温下乙醇-水二元混合物内部的分子间缔合情形, 测得了不同体积配比溶液的拉曼光谱, 发现位于  $2800\sim 3050\text{ cm}^{-1}$  波数区间的 C—H 伸缩振动频率随乙醇中加入水量的增加整体呈现蓝移趋势, 而位于  $1048\text{ cm}^{-1}$  附近的 CO 伸缩振动频率的变化规律却与此相反。分析认为, 这种现象主要由溶液内部分子间发生的不同水合作用所致, 并据此阐明了液态乙醇的水合作用过程: 水分子首先与纯乙醇中的自缔合短链发生氢键缔合作用, 形成了含有较多乙醇分子数的乙醇水合团簇, 直到溶液中水的体积含量达到 50% 时, 乙醇的水合作用达到暂时饱和; 而当水的体积含量继续增加到 70% 以后, 水分子致使原有乙醇水合团簇解离形成较小尺寸的团簇, 并与解离点位上的乙醇分子羟基发生进一步水合作用; 而后, 当水体积含量增至一定程度后, 还会导致乙醇分子疏水基 CH<sub>3</sub> 基团与水分子间形成弱氢键 C—H...O。

**关键词** 伸缩振动; 水合作用; 乙醇

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2738-04

## 引言

醇-水二元体系一直以来是一个热门的研究课题, 学者们采用实验手段<sup>[1]</sup> 和计算机模拟方法<sup>[2,3]</sup> 对其进行了深入研究, 获得了较多的有关分子结构和动力学特性的信息。在相关实验研究中发现, 一些醇类分子 CH<sub>3</sub> 基团的伸缩振动频率会随溶液中醇浓度增加向低频移动。Mizuno 等<sup>[4]</sup> 从乙醇-水混合物傅里叶红外光谱中观察到乙醇分子 CH<sub>3</sub> 非对称伸缩振动频率与浓度间的这种关系, 并结合核磁共振方法将之解释为乙醇浓度增加过程中乙醇分子羟基氧原子以及甲基碳原子上的电子迁移到了分子另一端的羟基氧原子上, 羟基上电子密度减少所致。Adachi 等<sup>[5,6]</sup> 分析了甲醇分子与水分子的相互作用, 倾向于甲醇分子上 CH<sub>3</sub> 基团与水分子上的氧原子直接作用缔合形成 C—H...O 弱氢键是造成 C—H 伸缩振动频率随甲醇浓度增加向低频移动的原因。而 Dixit 等<sup>[7]</sup> 用高分辨拉曼光谱对甲醇-水二元溶液中水合作用的研究却认为, 在高浓度溶液中, 甲醇分子亲水基 OH 与水分子间的氢键缔合作用才是导致 C—H 伸缩振动频率随浓度增加移向低频的原因, 只有在甲醇摩尔浓度低于 15% 时 CH<sub>3</sub> 基团才会与水分子发生作用, 导致 C—H 伸缩振动频率随浓度持续降低发生

进一步蓝移。Dixit 等的研究详细阐述了各浓度范围溶液中发生的水合作用情况, 并提出了相应的分子团簇模型。由于甲醇分子在醇类分子中结构最为简单, 对它的研究较为深入。然而, 由于醇类分子是典型的两性分子, 其中既含有疏水成分, 又含有亲水成分, 当醇类分子与水形成混合物时, 它们在水中溶解和扩散的方式非常复杂。乙醇分子比甲醇分子多一个 CH<sub>2</sub> 基团, 与水混合后分子间的相互作用较甲醇更为复杂, 对乙醇-水混合物中分子间相互作用的微观情形以及所形成分子团簇的结构至今尚未形成一致的认识。

本文根据乙醇分子中 C—H 伸缩振动拉曼特征峰以及 C—O 伸缩振动拉曼特征峰峰值位置随溶液浓度变化发生移动的现象, 分析了其产生原因, 从而得到了在溶液浓度渐变过程中乙醇分子和水分子间所发生的水合作用情形以及相应的团簇形态。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和材料

实验装置采用英国产 Renishaw 1000 型激光拉曼光谱仪, 光源为 514 nm 的氩离子激光器。

实验样品材料为上海凌峰化学试剂有限公司生产的、浓

收稿日期: 2010-10-15, 修订日期: 2011-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(60778006)和江苏省自然科学基金项目(BK2007204)资助

作者简介: 吴斌, 1984年生, 南京理工大学理学院博士研究生 e-mail: wubinw@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: xiaosenluo@yahoo.com.cn

度不低于 99.9% 的高性能液体色谱纯乙醇和去离子水。把不同体积的去离子水加入到乙醇样品中, 配制成一系列不同稀释程度的乙醇-水混合物样品, 样品中水的体积百分比范围为 0~90%, 浓度间隔为 10%。

## 1.2 方法

把配制好的样品用光谱仪进行扫描, 激光功率为 20 mW, 扫描波数范围设置为  $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ , 对每种浓度的样品重复扫描 3 次。

## 1.3 结果

实验得到了室温中各乙醇-水混合物样品的拉曼光谱。图 1 为含有 30% 体积分数的溶液的拉曼光谱, 其中横坐标表示拉曼频移, 纵坐标表示相对拉曼强度, 该图包含了乙醇的 8 个拉曼特征峰以及位于  $3\,100 \sim 3\,750\text{ cm}^{-1}$  范围水的特征峰。其他浓度样品的谱线具有与此类似的拉曼特征峰, 只是对应峰的强度不同, 峰值位置也存在微小差异。

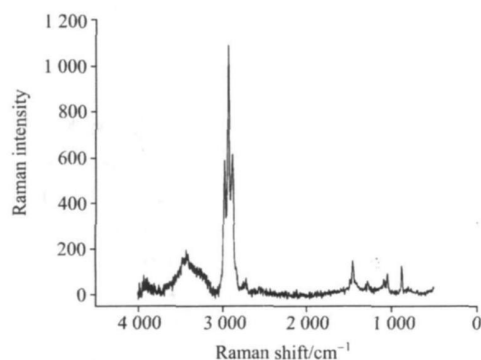


Fig 1 Raman spectrum of the ethanol-water solution with 30% water volume content

## 2 数据分析与处理

乙醇分子的不同拉曼特征峰对应着分子内不同原子基团的振动模式, 在此本文重点研究位于  $2\,800 \sim 3\,050\text{ cm}^{-1}$  波数区间的 C—H 伸缩振动特征峰以及位于  $1\,048\text{ cm}^{-1}$  附近的 C—O 伸缩振动特征峰。

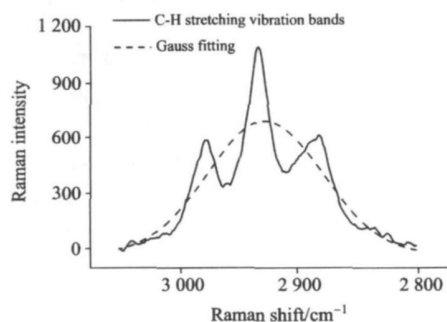


Fig 2 Gauss fitting of the C—H stretching bands of the solution with 30% water volume content

$2\,800 \sim 3\,050\text{ cm}^{-1}$  波数区间内包含有 3 个 C—H 伸缩振动特征峰: 其中  $2\,882\text{ cm}^{-1}$  附近的峰源于  $\text{CH}_2$  对称伸缩振

动和  $\text{CH}_3$  对称伸缩振动的叠加,  $2\,933\text{ cm}^{-1}$  附近的峰源于  $\text{CH}_2$  非对称伸缩振动,  $2\,977\text{ cm}^{-1}$  附近的峰源于  $\text{CH}_3$  非对称伸缩振动。对此三峰进行单峰高斯拟合, 得到的单峰用于表示乙醇分子整个羟基基团的 C—H 伸缩振动, 其中对图 1 中三个峰的拟合如图 2 所示。

图 3 为经单峰拟合后的 C—H 伸缩振动频率随溶液中水体积含量变化的关系图, 横坐标表示溶液中水的体积百分比, 纵坐标表示 C—H 伸缩振动峰的峰值位置。各浓度溶液经拟合后的 C—H 伸缩振动单峰如插图所示。

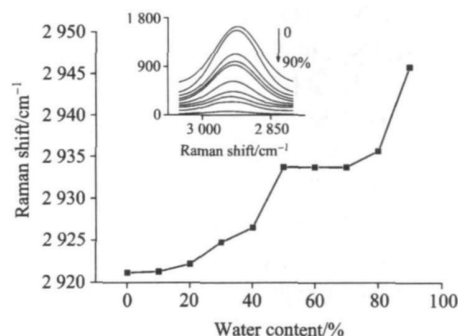


Fig 3 Water content dependence of the C—H stretching vibration frequencies The inset shows the Gaussian fitting C—H stretching vibration bands of the samples

图 4 为乙醇分子的 C—O 伸缩振动频率随溶液浓度变化的关系图, 其中横坐标表示溶液中水的体积百分比, 纵坐标表示 C—O 伸缩振动峰的峰值位置, 插图各浓度溶液的 C—O 伸缩振动峰。

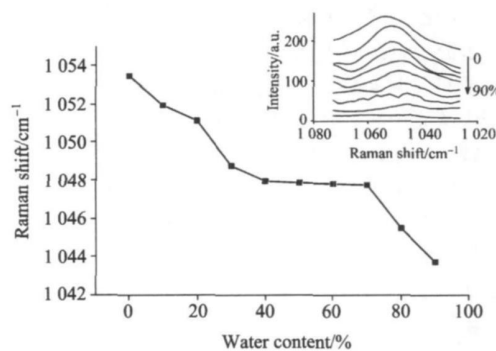


Fig 4 Water content dependence of the C—O stretching vibration frequencies The inset shows C—O stretching vibration bands of the samples

## 3 讨论

由图 3 可见, 溶液中乙醇分子 CH 基团的伸缩振动频率随加入水量的增多发生蓝移, 直到当水的体积分数达到 50%; 而后, 在水的体积分数为 50%~70% 的范围内, 频率保持恒定不变; 当水体积分数超过 70% 后, CH 基团的伸缩振动频率又随水的增多继续蓝移。而图 4 显示 CO 基团的伸缩振动频率随溶液中水含量变化而移动的规律则几乎与 CH

基团完全相反。经分析认为, 这种现象是由各浓度范围溶液内部发生的不同水合作用情形所致。

在液态纯乙醇中, 乙醇分子是以短链状的自缔合分子团簇形式存在的<sup>[8]</sup>, 质谱分析的结果表明每个自缔合团簇中的乙醇分子数不超过 4 个, 水分子的加入会导致乙醇分子间的缔合作用加强, 表现为自缔合团簇中乙醇的分子数可以达到 8 个, 即包含有水分子的团簇中具有更多的乙醇分子数<sup>[9]</sup>。据此, 经分析认为, 当向纯乙醇中加入极少量水时, 致 C—H 伸缩振动频率增加的原因有两方面: 一方面, 相对于水分子中的氧原子, 水分子的 O—H 基团更倾向于优先和乙醇分子中的氧原子通过氢键相结合<sup>[10]</sup>, 所以我们推测加入的水分子分散开来以单体形式优先与乙醇分子团簇亲水基发生氢键缔合作用形成  $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$  形式的乙醇-水分子团簇( $n$  表示团簇中乙醇分子的数目); 另一方面, 水分子的加入导致乙醇分子间的氢键缔合作用增强, 表现为  $n$  值较纯乙醇自缔合团簇中分子数大。这两种氢键缔合作用都会削弱乙醇分子中碳原子同氧原子间的作用, 导致 C—O 伸缩振动频率减小, 因而 C—H 键合作用增强, 表现为 C—H 伸缩振动频率增加。

随着加入水分子数量的增多, 至单体水分子与乙醇自缔合团簇的结合达到饱和时, 溶液内  $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$  团簇的数量达到最大值, 这个过程中同时伴随着 C—O 伸缩振动频率的继续减小以及 C—H 伸缩振动频率的继续增加。此时, 如果继续向溶液中增加水的含量, 新加入的水分子将会与  $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$  水合团簇结构发生两方面作用: 新加入的水分子和  $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$  团簇中的水分子通过氢键缔合成水分子团簇结构, 同时水分子上多余的 OH 基团也可能和团簇中的其他点位上的乙醇氧原子间产生氢键缔合作用; 另一方面, 新加入的水分子直接同  $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$  团簇中其他点位上的乙醇氧原子间发生氢键缔合。这两方面的作用进一步削弱了乙醇分子中碳原子和氧原子间的作用, 因此 C—O 伸缩振动频率继续减小, 而 C—H 伸缩振动频率进一步增加。此时溶液中的水合团簇主要以  $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{EtOH})_n$  形式存在, 其中  $m$  表示团簇中包含的水分子数目。另外, 我们之前对乙醇-水混合物荧光特性的研究表明, 乙醇与水分子通过氢键缔合作用能够形成能发荧光的团簇结构, 据此可确定  $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{EtOH})_n$  团簇结构是一种水分子通过氢键把乙醇分子桥连而成的闭合或不闭合的环状平面结构, 且具有较强刚性。

当混合物中水的体积分数达到 50% 时, C—H 伸缩振动频率停止蓝移, 说明此时溶液中以  $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{EtOH})_n$  形式存在的水合团簇数量达到饱和, 新增加的水分子已不能继续与

醇-水团簇间发生有效的缔合。而当水的体积分数达到 70% 后, 蓝移又继续发生。造成这种现象可能的原因为: 水分子数量增多致使水合团簇中的乙醇分子链发生断裂, 即乙醇分子链变短, 从而链端乙醇分子的亲水基团又可以继续与水分子间发生氢键缔合作用, 这种缔合作用使得 C—O 键进一步被削弱, 而使 C—H 键增强。

此外, 大量研究表明, 在一定条件下 C—H 键可与氧原子间形成弱氢键 C—H...O, 而且氢键作用越强, C—H 键伸缩振动频率就越高<sup>[11, 12]</sup>, Oliveira 等<sup>[13]</sup> 通过理论计算提出 C—H...O 弱氢键同样存在于乙醇-水分子团簇中。据此推测: 在乙醇-水二元混合物中, 当水分子浓度高达某一特定值时, CH 基团与紧密围绕在其周围的水分子氧原子缔合形成了 C—H...O 弱氢键, 随着水分子数量的继续增加, 这种氢键作用增强, 这也是导致 C—H 伸缩振动频率发生蓝移的原因。

## 4 结 论

根据 C—H 和 C—O 基团伸缩振动频率随水的加入而发生的移动分析了乙醇的水合作用过程。当向纯乙醇中加入少量水时, 水分子主要与乙醇分子中的亲水羟基通过氢键缔合形成乙醇水合团簇, 团簇结构主要以  $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$  形式存在。随着溶液中水分子数量的增加, 单体水分子与乙醇自缔合团簇的结合达到饱和后, 新加入的水分子将同  $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$  中的单体水分子以及乙醇分子亲水基团间通过氢键缔合形成  $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{EtOH})_n$  团簇, 这是一种具有较强刚性的平面环状团簇, 这种团簇的数量随加入水量的增多而增加, 同时伴随着团簇尺寸的增大。直到混合物中水的体积含量达到 50% 时, 水分子与水合乙醇分子团簇间的作用达到暂时的饱和状态, 即水分子间以及水与乙醇分子羟基间不再继续产生有效的缔合, 这种饱和状态一直持续到水的体积含量达到 70%, 在此浓度区间内, 水分子的加入对原有混合物中的水合作用情形并不产生大的影响。当混合物中水的体积含量达到 70% 以后, 乙醇水合团簇  $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{EtOH})_n$  会发生解离, 表现为团簇中  $n$  数值的减小, 而后水分子同发生解离点位上的乙醇分子羟基间通过氢键产生缔合, 形成新的水合团簇  $(\text{H}_2\text{O})_{m'}(\text{EtOH})_{n'}$ , 其中  $n' < n$ 。随着水分子数量的进一步增加,  $(\text{H}_2\text{O})_m$  与乙醇分子羟基间的亲水水合作用最终达到饱和, 此时如果继续向混合物中加入水, 多余的水分子就可能和乙醇分子的 CH 基团作用形成 C—H...O 弱氢键, 结果导致了 C—H 键伸缩振动频率产生进一步蓝移。

## References

- [1] Sikorska A, Ponikwicki N, A Koniecko, et al. *Int J Thermophys*, 2010, 31: 131.
- [2] Alavi S, Takeya S, Ohmura R, et al. *J. Chem. Phys.*, 2010, 133: 074505-1.
- [3] Mandal A, Prakash M, Kumar R M, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114: 2250.
- [4] Mizuno K, Miyashita Y, Shindo Y, et al. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 3225.
- [5] Adachi D, Katsumoto Y, Sato H. *Appl. Spectrosc.*, 2002, 56: 357.
- [6] Keefe C D, Gillis E A L, MacDonald L. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113: 2544.

- [ 7 ] Dixit S, Poon W C K, Crain J. J. Phys., 2000, 12: L323.
- [ 8 ] Benmore C J, Loh Y L. J. Chem. Phys., 2000, 112: 5877.
- [ 9 ] Wakisaka A, Matsuura K. J. Mol. Liq., 2006, 129: 25.
- [ 10 ] Kamlet M J, Taft R W. J. Am. Chem. Soc., 1976, 98: 377.
- [ 11 ] Chang H C, Jiang J C, Chuang C W, et al. Chemical Physics Letters, 2005, 410: 42.
- [ 12 ] Xu Z, Li H R, Wang C M. ChemPhysChem., 2006, 7: 2460.
- [ 13 ] Oliveira B G, Vasconcellos M L A A. Journal of Molecular Structure: Theochem, 2006, 774: 83.

## Hydration of Liquid Ethanol Probed by Raman Spectra

WU Bin<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>2</sup>, HAN Cai-qin<sup>1</sup>, LUO Xiao-sen<sup>1\*</sup>, LU Jian<sup>1</sup>, NI Xiao-wu<sup>1</sup>

1. School of Science, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China

2. College of Physics & Electronic Engineering, Xuzhou Normal University, Xuzhou 221116, China

**Abstract** In order to study the concentration dependence of the molecular interactions in ethanol-water hydrogen bonded system, Raman spectra of ethanol-water mixtures with different water contents were obtained at room temperature. It was found that the positions of the 3 C—H stretching vibration bands of ethanol molecule located in the range of 2 800~ 3 050 cm<sup>-1</sup> would generally present blue shifts when more water was added into the mixture; at the same time, however, the C—O stretching vibration band located at around 1 048 cm<sup>-1</sup> showed an opposite behavior. The different hydration, which is induced by hydrogen bonding, which happened in different concentration mixtures, was thought to be responsible for this situation, the hydration process of liquid ethanol was thus deduced: when adding a small amount of water into pure ethanol, and clusters containing one water molecule and several ethanol molecules were formed instead of ethanol self-association short chain clusters existing in pure ethanol; the clusters would combine more water molecules to form ringlike clusters through hydrogen bond association when adding more water into the mixture, then a temporary saturation would be seen when the volume percent of water reached 50%, and this saturation state would last until the water content reached 70 vol%; after that, the large number of water molecules would dissociate the ringlike clusters to smaller clusters and then associate to the ends of these dissociated clusters through hydrogen bonding; in addition, the improper hydrogen bonding between oxygen atom of water molecule and C—H bond of ethanol molecule is considered to be formed after the content of water reached a high value.

**Keywords** Stretching vibration; Hydration; Ethanol

( Received Oct. 15, 2010; accepted Feb. 20, 2011 )

\* Corresponding author