

醛类分子的拉曼光谱研究

董 鹏^{1,2}, 饶之帆², 杨晓云², 林劲畅², 张鹏翔^{1*}

1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093
2. 昆明理工大学分析测试中心, 云南 昆明 650093

摘要 应用便携式拉曼光谱仪,采集了四种醛类分子($C_nH_{2n}O, n=1, 2, 3, 4$)的拉曼光谱,并通过量子化学中密度泛函理论(DFT)对四种醛类分子进行了分子模型构建和理论拉曼光谱模拟计算。通过实验拉曼光谱和 DFT 模拟计算结果的对比,对四种醛类分子的特征振动峰进行了指认。同时对四种醛类分子的实验光谱进行了分析比较。应用便携式拉曼光谱技术完全实现了对这几种醛类分子的现场快速鉴定和分析。

关键词 甲醛; 乙醛; 丙醛; 丁醛; 拉曼光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3277-04

引言

激光拉曼光谱技术在物质鉴定与化学分子结构分析方面应用十分广泛^[1,2]。但是到目前为止,拉曼光谱技术对于化学分子的研究,仅局限于某些个别分子^[3-5],还没有像红外光谱等较为成熟的技术一样,对各种分子按种类进行较为系统的分析和研究。笔者在已建立的拉曼光谱数据库基础上^[6,7],对醛类分子进行了拉曼光谱的实际检测,并应用密度泛函理论对它们进行了分析计算,对它们的特征振动峰进行了指认。

作为检测样品的甲醛^[8,9]、乙醛^[10]、丙醛^[11]、丁醛四种醛类,都具有一定的毒性,并且应用常规检测方法不容易检测。以甲醛为例,目前还没有一种较为理想的甲醛现场快速检测方法^[12],分光光度法受水浴或浓硫酸等操作条件的限制^[13,14],电化学检测法对样品预处理要求较高^[15],色谱法受仪器设备限制^[16],传感器检测甲醛成本高、寿命短^[17]。因此建立一种简便、快速、灵敏的醛类分子在线检测方法是适时而必要的。应用便携式拉曼光谱技术完全实现了对这几种醛类分子的快速鉴定。

1 实验部分

因甲醛常态下为气体,不易进行拉曼光谱的检测,因此采用浓度为40%的甲醛水溶液作为甲醛(HCHO)的标样。乙

醛(CH_3CHO)、丙醛(CH_3CH_2CHO)和丁醛($CH_3CH_2CH_2CHO$)三种实验用药品为上海化学试剂有限公司生产。用于光谱检测的仪器为欧普图斯光学纳米科技有限公司生产的RT200型拉曼光谱仪,产品参数为:785 nm 波长、300 mW 激光功率输出、 2 cm^{-1} 光谱精度。

应用量子化学中密度泛函计算方法,分别选择 BVP86 作为泛函,6-331G 作为原子轨道基组进行理论拉曼光谱的计算。同时将四种分子的每一个原子加以数字标号前缀加以区分,例如 1H 原子表示 1 号氢原子,2C 原子表示 2 号碳原子。2H—1C—3H 弯曲振动表示以 1C 原子为中心 2H 和 3H 原子间的弯曲运动模式。每个分子的全部振动模式将在各小节中详细讨论。

2 结果与分析

2.1 甲醛拉曼光谱振动

图 1 中上方曲线 a 是甲醛的实验拉曼光谱。由其实测拉曼光谱图可知,甲醛主要存在四个较明显的拉曼特征峰,分别位于 $892, 1\ 038, 1\ 285$ 及 $1\ 468\text{ cm}^{-1}$ 。图 1b 曲线是甲醛的理论计算拉曼光谱,计算结果中有四个较明显的振动峰,与实验检测所得拉曼光谱在数量上一致,但计算结果整体较实验值高出 50 波数,同时实验拉曼光谱与理论拉曼光谱在峰强上具有一定差异,理论计算光谱中 $1\ 285$ 波数处振动峰最强,而真实测量结果中 892 cm^{-1} 位置振动最强,这可能与甲醛分子处于水溶液状态有关。 892 cm^{-1} 处振动峰由 2H 原

收稿日期: 2010-10-27, 修订日期: 2011-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(10274026)资助

作者简介: 董 鹏, 1981 年生, 昆明理工大学材料学博士研究生

e-mail: dongkun3000@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: pxzhang@hotmail.com

子和 3H 原子同时做凹进纸平面内和突出纸平面外的摇摆振动引起; $1\ 038\ \text{cm}^{-1}$ 处振动峰由 2H 原子和 3H 原子在纸平面内交替摇摆振动引起; $1\ 285\ \text{cm}^{-1}$ 处特征振动峰以 2H 原子和 3H 原子平面内弯曲振动为主, 同时具有 1C 和 4O 原子之间的伸缩振动; $1\ 468\ \text{cm}^{-1}$ 处特征振动峰以 1C 和 4O 原子之间的伸缩振动为主, 伴有 2H 原子和 3H 原子平面内弯曲振动。

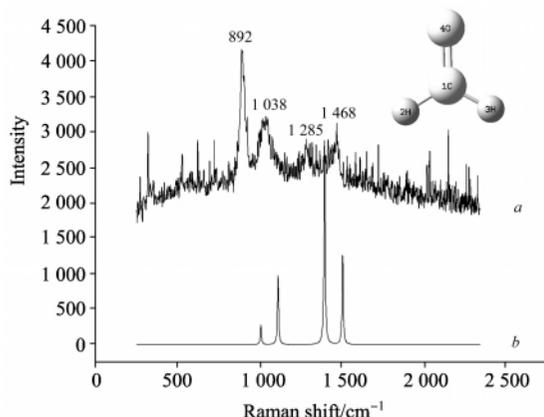


Fig 1 Experimental *a* and calculated *b* Raman spectra of formaldehyde

2.2 乙醛拉曼光谱振动

图 2 中曲线 *a* 是乙醛的实验检测拉曼光谱。由其实验拉曼光谱可知, 乙醛的主要拉曼特征峰位于 $474, 526, 838, 1\ 092, 1\ 189, 1\ 341, 1\ 361$ 和 $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ 。图 2 中曲线 *b* 是乙醛的理论计算结果, 理论计算所得光谱峰形与实验值基本一致, 同时理论计算的峰位波数值与实验振动峰位值差异较小。实验拉曼光谱与理论计算光谱在峰强上存在一定的差异, 在实验检测结果中, $526\ \text{cm}^{-1}$ 波数处的振动峰强度值最大, 而理论计算的结果强度值偏低, 其他振动峰强度对比基本吻合。对乙醛实验拉曼光谱的主要振动峰进行指认: $474\ \text{cm}^{-1}$ 处特征振动峰是 7O 原子和 1C 原子以 5C 原子为中心的弯曲振动产生; $526\ \text{cm}^{-1}$ 处特征振动峰是由 2H, 3H, 4H 原子以 1C 原子为中心的摇摆振动产生, 同时伴有 6H 原子以 5C 原子为中心的单键摇摆振动; $838\ \text{cm}^{-1}$ 处振动由 1C 和 5C 原子间的伸缩运动引起; $1\ 092\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征振动峰 1C 和

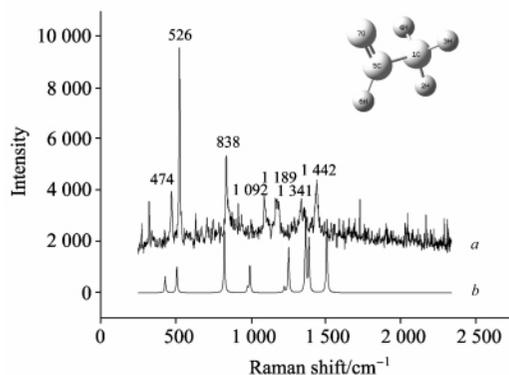


Fig 2 Experimental *a* and calculated *b* Raman spectra of acetaldehyde

5C 原子间的伸缩振动以及 3H—1C—4H 之间的摇摆振动产生; $1\ 189\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征由 6H—5C 摇摆振动伴随有轻微的 1C—5C 间伸缩振动, 3H—1C—4H 原子间对称弯曲振动引起 $1\ 341\ \text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰; 2H—1C—4H 原子间弯曲振动造成 $1\ 361\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼振动峰; 7C 原子和 5O 原子间的碳氧伸缩振动引起 $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼振动峰。

2.3 丙醛拉曼光谱振动

图 3 中曲线 *a* 是丙醛的实验检测拉曼光谱。由其实验拉曼光谱可知, 丙醛的主要拉曼特征峰出现在 $324, 464, 827, 879, 1\ 031, 1\ 148, 1\ 428, 1\ 451$ 和 $1\ 634\ \text{cm}^{-1}$ 处。图 3 中曲线 *b* 是丙醛的理论计算结果。密度泛函理论模拟计算的拉曼光谱与实验测得的丙醛拉曼光谱大体吻合。但由于实验检测获得的丙醛拉曼信号强度不高, 给对比工作造成一定困难, 尽管如此在 $464, 879, 1\ 031, 1\ 451, 1\ 634$ 几处的出现的振动峰均比较明显, 且与模拟计算结果比较吻合。 $324\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征振动峰由 6H—5C—7H 非对称摇摆振动产生; $464\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征振动峰由 9O=8C—5C 弯曲振动产生; 2H 与 3H 原子, 以及 6H 和 7H 原子的非对称摇摆振动引起 $827\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼振动峰; 5C 原子和 8C 伸缩振动引起 $879\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼振动峰, 同时伴有 2H, 3H, 4H, 6H, 7H 原子摇摆振动; 1C 和 6C 原子间的伸缩振动引起 $1\ 031\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼特征振动峰; 2H, 3H 以及 6H, 7H 原子的非对称摇摆振动产生 $1\ 148\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼振动峰; $1\ 428\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征振动峰由 6H—5C—7H 弯曲振动和 8C—10H 摇摆振动产生; 2H 和 3H 原子的非对称摇摆振动引起 $1\ 451\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼峰; 8C 和 9O 原子间的伸缩振动产生 $1\ 634\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼峰。

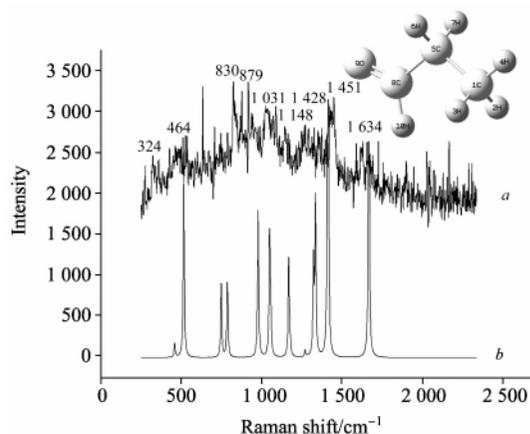


Fig 3 Experimental *a* and calculated *b* Raman spectra of propionaldehyde

2.4 丁醛拉曼光谱振动

图 4 中曲线 *a* 是丁醛的实验检测拉曼光谱。由其实验拉曼光谱可知, 丁醛的主要拉曼特征峰出现在 $321, 392, 506, 661, 775, 829, 924, 1\ 025, 1\ 102, 1\ 281, 1\ 374, 1\ 430$ 和 $1\ 703\ \text{cm}^{-1}$ 处。图 4 中曲线 *b* 是丁醛的理论计算拉曼光谱。密度泛函理论计算拉曼光谱与丁醛的实验检测拉曼光谱总体拟合程度较好。但在 $750\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 区间, 实验值与理论计算结果普遍存在大约 $60\ \text{cm}^{-1}$ 的差值, 理论计算的峰位均比

实际峰位波数值偏高。理论计算的特征峰强度分布与实验光谱拟合度较好。1C, 5C, 8C 原子间弯曲振动产生 321 cm^{-1} 处拉曼峰; 6H, 7H 以及 9H, 10H 原子的非对称摇摆振动产生 392 cm^{-1} 处拉曼峰; 506 cm^{-1} 处的特征振动峰由 $12\text{O}=11\text{C}-8\text{C}$ 原子的弯曲振动以及 9H—8C—10H 对称摇摆振动产生; 2H 和 3H, 6H 和 7H, 9H 和 10H 原子的同向摇摆振动产生 661 cm^{-1} 处拉曼峰; 2H 和 3H, 6H 和 7H, 9H 和 10H 原子的异向摇摆振动产生 775 cm^{-1} 处拉曼峰; 1H, 2H 和 3H, 6H 和 7H, 9H 和 10H 原子的异向摇摆振动产生 829 cm^{-1} 处拉曼峰; 5C, 11C 和 8C 原子间的非对称伸缩振动产生 924 cm^{-1} 处拉曼峰; $1\ 025\text{ cm}^{-1}$ 处的特征振动峰由 5C 和 8C 原子间伸缩振动产生; $1\ 102\text{ cm}^{-1}$ 处的特征振动峰由 9H—8C—10H 对称摇摆振动产生, 伴随有 8C 和 11C 原子的伸缩振动以及 1C, 5C 和 8C 原子的弯曲振动; $1\ 281\text{ cm}^{-1}$ 处的特征振动峰由 9H—8C—10H 对称弯曲振动产生, 伴有 13H 和 11C 间的摇摆振动; 6H—5C—7H 原子间的对称弯曲振动引起 $1\ 374\text{ cm}^{-1}$ 处拉曼峰; 1H, 2H 和 3H 原子的非对称摇摆振动引起 $1\ 430\text{ cm}^{-1}$ 处拉曼, 此处 2H 和 3H 原子同时进行弯曲振动; 11C 和 12O 原子间的伸缩振动引起 $1\ 703\text{ cm}^{-1}$ 处拉曼峰。

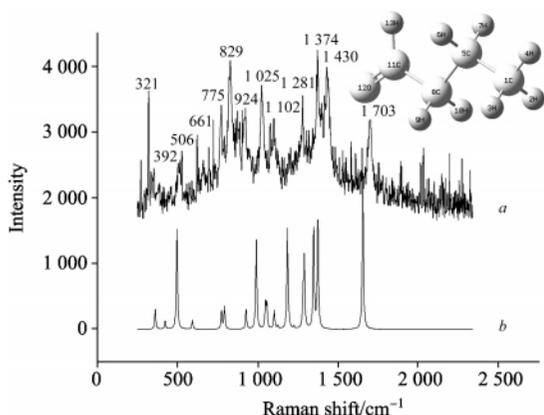


Fig 4 Experimental *a* and calculated *b* Raman spectra of *n*-butylaldehyde

2.5 四种醛类分子的横向对比与分析

四种醛类分子的实验拉曼光谱如图 5 所示, 其振动峰数值列表参见表 1。四种醛类分子的拉曼主强峰波数位置分别是 $892, 838, 830$ 和 829 cm^{-1} 处, 明显看出随着 CH_3 基团的增加, 这四种醛类化合物的主强峰显现出向低波数区移动的趋势。四种醛类均在 800 cm^{-1} 区间存在主强振动峰, 以及 $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 区间的次强振动峰。可以作为醛类化合物共性的判断依据。

因为甲醛的构成原子数量最少, 所以它的实验拉曼光谱振动峰数量最少, 另外因为甲醛的醛基直接与氢原子相连, 所以甲醛不具备其他醛类拉曼光谱中与 C—C 振动相关的振动模式。

乙醛的实验拉曼光谱振动峰数量最多, 并且峰的强度明显优于其他三种醛。乙醛在 474 和 526 cm^{-1} 处存在明显有别于其他几种醛的强拉曼振动峰, 可以作为乙醛鉴定的判断依

据。

丙醛的实验拉曼光谱振动峰数量较少, 且强度较低, 与甲醛更为类似。需要特别注意的是丙醛在 $1\ 000\sim 1\ 250\text{ cm}^{-1}$ 的振动峰较乙醛和丁醛相比, 十分不明显, 尤其是接近 $1\ 250\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰几乎不显现。同样在 $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 区间丙醛仅有一个较强振动峰存在, 与乙醛和丁醛在此区间存在两个明显的特征振动显著不同。但丙醛在 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 区间有特征峰凸显与丁醛类似, 而甲醛和乙醛中则没有出现。

丁醛在 500 cm^{-1} 区间存在一个较弱的振动峰与乙醛相对应, 甲醛和丙醛中则没有出现此振动峰。丁醛在 $750\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区间的振动峰明显多于其他三种醛类。它在 $1\ 000\sim 1\ 250\text{ cm}^{-1}$ 区间存在两个较强振动峰, 且与乙醛相比, 两个峰的峰位均向低波数区移动。在 $1\ 250\sim 1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 区间内, 丁醛在 $1\ 374\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰较乙醛的 $1\ 361\text{ cm}^{-1}$ 向高波数区移动, 而丁醛在 $1\ 430\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰较乙醛的 $1\ 442\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰向低波数区移动。同时丁醛存在 $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 处较强的特征振动峰, 明显区别与其他三种醛类化合物。

Table 1 Characteristic Raman peaks of the four aldehydes

Formaldehyde	Acetaldehyde	Propionaldehyde	<i>n</i> -butylaldehyde
		324	321
			392
	474	464	506
	526		661
			775
892	838	830	829
		879	924
1 038	1 092	1 031	1 025
	1 189	1 148	1 102
1 285	1 341		1 281
	1 361		1 374
		1 428	
1 468	1 442	1 451	1 430
		1 634	1 703

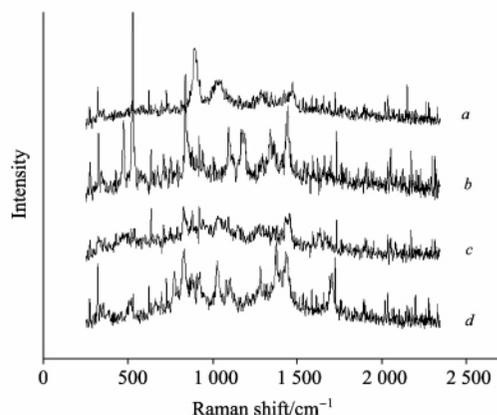


Fig 5 *a*: HCHO, *b*: CH_3CHO , *c*: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, *d*: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

3 结 论

四种醛类分子在分子结构具有相同的官能团,但是它们的拉曼光谱差异很大,这与其他谱学检测方法中,相似特征基团在特定光谱范围内存在相似光谱特征的判据明显不同。

利用其拉曼光谱的差异性可以快速准确的鉴定出几种醛类分子。同时应用密度泛函理论对几种醛类分子的模拟计算,获得了与实验值较为吻合的结果,从而分别对这几种醛进行了特征振动峰的归属于指认。研究结果对于今后醛类化合物的研究具有较高的参考价值。

References

- [1] Atef Eman, Chauhan Harsh, Ceresia Michelle. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010, 53(4): 852.
- [2] Roggo Yves, Degardin Klara, Margot Pierre. Talanta, 2010, 83(3): 988.
- [3] Tikhvatullin F H, Hudayberdiev B G, Jumabaev A, et al. Journal of Molecular Liquids, 2010, 155(1): 67.
- [4] Snezana Miljanic, Adriana Dijanosic, Zlatko Meic. Spectrochimica Acta Part A, 2010, 75(3): 1008.
- [5] Pal T, Anantha V Narayanan, Stokes D L, et al. Analytica Chimica Acta, 1998, 368(1-2): 21.
- [6] DOGN Kun, et al(董 鹏, 等). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2008, 20(4): 359.
- [7] DOGN Kun, et al(董 鹏, 等). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2011, 23(1): 61.
- [8] Monni Janne, Niemela Pentti, Alvila Leila. Polymer, 2008, 49(18): 3865.
- [9] Martine L Scheepers, Robert J Meier, Lars Markwort. Vibrational Spectroscopy, 1995, 9(2): 139.
- [10] Anthonson J W. Journal of Molecular Structure, 1974, 23(3): 468.
- [11] Worden Jr E F. Spectrochimica Acta, 1962, 18(9): 1121.
- [12] ZHANG Xiao-feng, XIANG Jin-xin, FU Yue-jie(张晓凤, 项锦欣, 付钰洁). Journal of Chongqing Institute of Technology(重庆工学院学报), 2007, 21(1): 140.
- [13] Lavilla Isela, Cabaleiro Noelia, Pena Francisco, et al. Analytica Chimica Acta, 2010, 674(1): 59.
- [14] Leonardo S G Teixeira, Elsimar S Leao, Alailson F Dantas, et al. Talanta, 2004, 64(3): 711.
- [15] Herschkovitz Y, Eshkenazi I, Campbell C E, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 491(1-2): 182.
- [16] Kim Sumin, Kim H J. Bioresource Technology, 2005, 96(13): 1457.
- [17] Hammerle Martin, Elizabeth A H Hall, Cade N, et al. Biosensors and Bioelectronics, 2003, 18(2): 285.

The Study of Several Aldehyde Molecules by Raman Spectroscopy

DONG Kun^{1, 2}, RAO Zhi-fan², YANG Xiao-yun², LIN Jin-chang², ZHANG Peng-xiang^{1*}

1. Materials Science and Engineering College, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China
2. Analysis and Testing Center, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract The Raman spectra of formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and *n*-butyraldehyde ($C_nH_{2n}O, n=1, 2, 3, 4$) were obtained by portable Raman spectrometer. The molecules of the four aldehydes were calculated by density functional theory (DFT). By comparing the calculated result and the experimental result, the bands of these Raman spectra were assigned. And the Raman spectra of these aldehydes molecules were analyzed and compared. These aldehydes could be real-time rapidly identified by Raman spectroscopy technology.

Keywords Formaldehyde; Acetaldehyde; Propionaldehyde; *n*-butyraldehyde; Raman spectra

(Received Oct. 27, 2010; accepted Mar. 20, 2011)

* Corresponding author