

二维相关红外光谱研究 4-氨基吡啶/ 甲基丙烯酸分子间相互作用

刘学涌¹, 周 涛², 常 昆¹, 王 蓟¹, 郑敏侠¹, 罗毅威¹

1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900

2. 四川大学高分子国家重点实验室, 四川 成都 610065

摘 要 采用二维相关红外光谱方法研究了 4-氨基吡啶和甲基丙烯酸分子间相互作用。一维红外光谱难以直接反映 4-氨基吡啶和甲基丙烯酸分子间相互作用的类型和键的关联, 而二维相关分析结果清晰表明 4-氨基吡啶和甲基丙烯酸分子间存在的相互作用。研究中发现 $1\ 298$ 和 $1\ 202\ \text{cm}^{-1}$ 归属于甲基丙烯酸的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰与 $1\ 531\ \text{cm}^{-1}$ 4-氨基吡啶的 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰存在同步交叉正峰, $3\ 382$ 和 $3\ 212\ \text{cm}^{-1}$ 归属于 4-氨基吡啶的氨基 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰与 $1\ 705\ \text{cm}^{-1}$ 归属于甲基丙烯酸的羰基伸缩振动峰存在同步交叉正峰。根据二维相关规则, 4-氨基吡啶的 $\text{C}=\text{N}$ 峰与甲基丙烯酸的 $-\text{OH}$ 峰、4-氨基吡啶的氨基 $\text{N}-\text{H}$ 峰与甲基丙烯酸的羰基峰有很强协同作用。结果表明 4-氨基吡啶的 $\text{C}=\text{N}$ 与甲基丙烯酸的 $-\text{OH}$ 存在静电作用, 4-氨基吡啶的氨基与甲基丙烯酸的羰基存在氢键作用。二维红外光谱是研究分子内、分子间相互作用的一种强有力的手段。

关键词 二维红外光谱; 分子间相互作用; 4-氨基吡啶; 甲基丙烯酸

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2073-04

引 言

二维红外光谱 (2D-IR) 是近十几年兴起的基于时间分辨红外信号的分析技术。该技术通常采用一定的外界扰动 (如温度、浓度、磁场等) 作用在样品体系上, 检测并记录样品在激发和后继的弛豫过程中的光谱变化。通过对上述外界扰动下获得的随时间变化的光谱信号进行数学上的相关分析, 从而产生二维相关光谱。二维相关光谱可以提高谱图分辨率, 简化含有许多重叠峰的复杂光谱, 阐明官能团之间的各种相互作用, 是研究分子内、分子间相互作用的一种强有力的手段^[1-9]。

在以前的工作中, 课题组合成了一种以甲基丙烯酸为功能单体的分子识别材料, 该材料对模板分子 4-氨基吡啶具有特异识别性^[10], 但难以阐明甲基丙烯酸对 4-氨基吡啶的识别机理。本文采用二维红外光谱研究甲基丙烯酸与 4-氨基吡啶分子间相互作用, 并借助核磁共振进行佐证。

1 实验部分

1.1 实验材料

甲基丙烯酸 (MAA), 广州化学试剂厂, 分析纯, 经减压蒸馏纯化。4-氨基吡啶 (Apy, Sigma), 直接使用。

1.2 仪器条件

红外采用 NICOLET 公司 NICOLET 710 光谱仪 (配备变温附件), DTGS 检测器, 光谱分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$, 光谱范围 $400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 扫描次数 16 次。控温范围: 室温至 $300\ ^\circ\text{C}$ 。

核磁氢谱采用 Bruker 公司 AC-P 光谱仪 (300 MHz), 以氘代氯仿作溶剂进行表征。

1.3 二维红外实验方法

将 MAA 和 Apy 在玛瑙中混合, 加溴化钾粉末一起研磨压片, 以 $1\ \text{min}^{-1}$, 从 $25 \sim 50\ ^\circ\text{C}$, 每间隔 $30\ \text{s}$ 记录一次样品的红外光谱图。

1.4 实验数据处理

实验中所涉及到的数据处理均采用四川大学自行设计的二维相关分析软件。

2 结果与讨论

2.1 MAA-Apy 一维红外光谱

图 1a 表示 Apy 的红外光谱, 其中 $3\ 423$ 和 $3\ 343\ \text{cm}^{-1}$ 是 Apy 上氨基的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰。对于 Apy 和 MAA 复

收稿日期: 2007-03-16, 修订日期: 2007-06-26

基金项目: 中国工程物理研究院基金项目 (20050541) 资助

作者简介: 刘学涌, 1973 年生, 中国工程物理研究院化工材料研究所副研究员 e-mail: xyliu73@hotmail.com

合物的红外光谱(图 1b), 其 N—H 伸缩在 3 375 和 3 207 cm^{-1} , 与 Apy 上氨基的 N—H 伸缩振动峰相比, 分别红移了 48 和 136 cm^{-1} , 上述结果表明 Apy 的氨基和 MAA 之间存在分子间相互作用。1 603 和 1 567 cm^{-1} 是 Apy 特征的 C=N 伸缩振动峰, 而 Apy-MAA 复合物的 C=N 伸缩振动在 1 531 cm^{-1} , 结果证明 Apy 的 C=N 键和 MAA 之间存在分子间相互作用。由此可见, 一维红外光谱难以直接反映分子间相互作用的类型和键的关联, 而二维红外相关光谱就能较好解决这个问题。

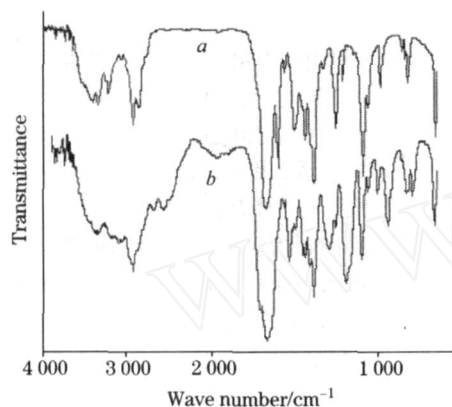


Fig 1 FTIR spectra of Apy and Apy-MAA complex
a: Apy; b: Apy-MAA complex

2.2 MAA-Apy 二维红外谱图分析

以温度为扰动, 可以获得 MAA-Apy 复合物的一系列动态变化图谱, 利用二维相关分析软件就可得到相应的二维相关红外图谱(见图 2)。

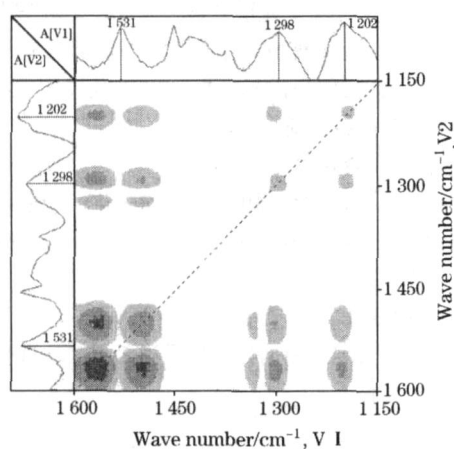


Fig 2 Synchronous 2D IR correlation spectra of MAA-Apy in 1 600-1 150 cm^{-1} region

图 2 表示 MAA-Apy 复合物在 1 600 ~ 1 150 cm^{-1} 的红外同步二维相关谱。其中 1 531 cm^{-1} 是 Apy 的 C=N 伸缩振动峰, 1 298 和 1 202 cm^{-1} 归属于 MAA 的 —OH 伸缩振动, 从图 2 可以发现 $\phi(1\ 531, 1\ 298)$ 、 $\phi(1\ 531, 1\ 202)$ 存在同步交叉正峰。根据二维相关规则, Apy 的 C=N 峰与 MAA 的 —OH 峰有很强协同作用, 作用方向相同, 或光谱强度同时增大和减小, 上述结果证实 Apy 的 C=N 与 MAA

的 —OH 存在静电作用。

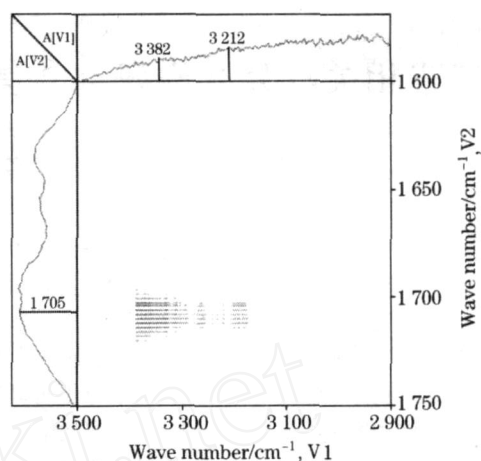


Fig 3 Synchronous 2D FTIR correlation spectra of MAA-Apy in 3 500-1 600 cm^{-1} region

图 3 表示 MAA-Apy 复合物在 3 500 ~ 1 600 cm^{-1} 的红外同步二维相关谱。其中 3 382 和 3 212 cm^{-1} 为 Apy 的氨基 N—H 伸缩振动峰, 1 705 cm^{-1} 为 MAA 的羰基伸缩振动峰, 从图 3 可以发现 $\phi(1\ 705, 3\ 382)$ 和 $\phi(1\ 705, 3\ 212)$ 存在同步交叉正峰。根据二维相关规则, Apy 的氨基 N—H 峰与 MAA 的羰基峰有很强协同作用, 作用方向相同, 或光谱强度同时增大和减小, 上述结果证实 Apy 的氨基与 MAA 的羰基存在氢键作用。

2.3 MAA-Apy 核磁分析

采用 ^1H NMR 对 Apy 和 MAA 之间相互作用力进行了进一步的表征。图 4 是 Apy 的 ^1H NMR, 从图中可以清楚地找到各端基峰在 ^1H NMR 上的位置。其中 a(8.2 ppm) 表示 Apy 环上 α 氢, b(6.5) 表示 Apy 环上 β 氢, c(4.1) 表示氨基上的氢。图 5 是 Apy-MAA 复合物的 ^1H NMR, 图中 e(1.9), f(11.4), g(6.6 和 5.5) 分别表示 MAA 中甲基、羧酸和乙烯基上的氢。特别值得注意的是, 在 6.9 ppm 出现一个峰(d), 它是 Apy 环上 N 原子得到的氢离子所产生的。以上结果证明 Apy 和 MAA 之间存在静电作用。

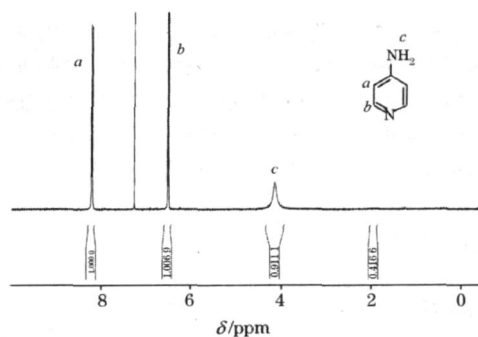


Fig 4 ^1H NMR spectrum of Apy in CDCl_3

对比图 4 和图 5 可以发现, Apy 与 Apy-MAA 复合物中氨基氢的化学位移存在极大的差别, Apy 中氨基氢的化学位移是 4.1, 而 Apy-MAA 复合物中氨基氢的化学位移为 10.0。因此, 我们进一步研究了 MAA 浓度对 Apy 中氨基化

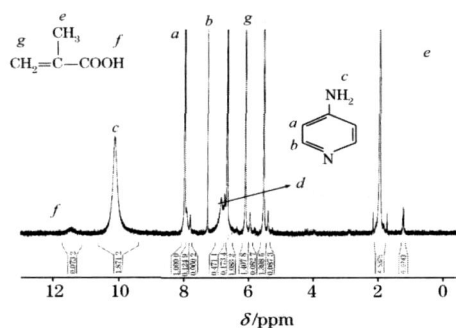


Fig 5 ^1H NMR spectrum of Apy-MAA complex in CDCl_3

Apy: $60 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; MAA: $150 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

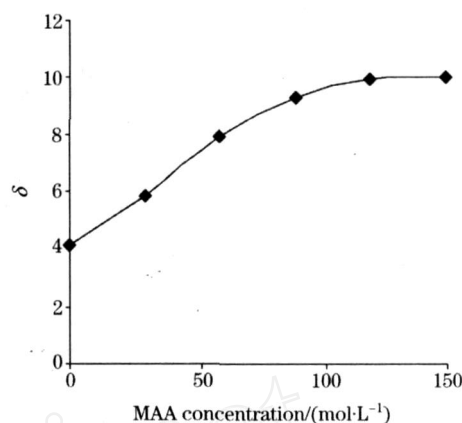


Fig 6 Effects of the addition of MAA on the chemical shift of the amino protons of Apy in ^1H NMR spectra in CDCl_3 at room temperature

学位移动的影响。图6表示MAA浓度对Apy中氨基化学位移的影响。由图6可知,随着体系中MAA浓度的增加,Apy

中氨基的化学位移向低场移动,结果表明Apy和MAA之间存在氢键作用。

3 结论

在MAA和Apy分子间相互作用研究中,利用二维相关

红外光谱技术可以清晰表征MAA和Apy之间存在静电和氢键作用,并借助核磁进行进一步佐证。二维红外光谱是研究分子内、分子间相互作用的一种强有力的手段。

参 考 文 献

- [1] Noda I. Appl. Spectrosc., 1990, 44: 550.
- [2] Noda I. Appl. Spectrosc., 1993, 47: 1329.
- [3] WANG Qiang, WANG Jing (王强, 王静). Chemistry Bulletin (化学通报), 2000, 63: 45.
- [4] WANG Qi, SUN Su-qin, GUO Hao-bo, et al (王琪, 孙素琴, 郭浩波, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 859.
- [5] LIU Hao, XIANG Bing-ren, QU Ling-bo (刘浩, 相秉仁, 屈凌波). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(2): 265.
- [6] Pezolet M, Pellerin C, Prudhomme R E. Vib Spectrosc., 1998, 18(2): 103.
- [7] Lecomte S, Hilleriteau C, Forgerit J P. ChemBioChem., 2001, 2(3): 180.
- [8] Yu Z W, Chen L, Sun S Q. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 6683.
- [9] Liu J, Feng Y, Yu Z W. Vib Spectrosc., 2004, 24: 1.
- [10] Liu X Y, Guan Y, Ding X B, et al. Macromol Biosci., 2004, 4: 412.

Study on Intermolecular Interaction between 4-Aminopyridine and Methacrylic Acid Using Two Dimensional FTIR Spectroscopy

LIU Xue-yong¹, ZHOU Tao², CHANG Kun¹, WANG Lin¹, ZHENG Min-xia¹, LUO Yi-wei¹

1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

2. State Key Lab of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China

Abstract A two-dimensional infrared (2D IR) correlation spectroscopy technique has been introduced to study the intermolecular interaction between 4-aminopyridine and methacrylic acid. The type and relationship of the bond between 4-aminopyridine and methacrylic acid molecule could not be characterized directly using the one-dimensional FTIR spectroscopy. On the contrary, the interactions between 4-aminopyridine and methacrylic acid molecule were determined using 2D IR correlation spectroscopy. The synchronous cross peaks exist between stretching vibrations of hydroxyl group of methacrylic acid at $1\,298$ and $1\,202 \text{ cm}^{-1}$ and $\text{C}=\text{N}$ group of 4-aminopyridine at $1\,531 \text{ cm}^{-1}$, and between carbonyl group of methacrylic acid at $1\,705 \text{ cm}^{-1}$ and $\text{N}-\text{H}$ group

of 4-aminopyridine at 3 382 and 3 212 cm^{-1} , respectively. According to the two-dimensional correlation rules, the interactions of static electricity and hydrogen bonding exist between 4-aminopyridine and methacrylic acid molecule. Such successful applications demonstrate that two-dimensional infrared correlation spectroscopy may be a convenient and effective means in the study of the intermolecular and intramolecular interaction.

Keywords 2D-IR spectrum; Intermolecular interaction; 4-aminopyridine; Methacrylic acid

(Received Mar. 16, 2007; accepted Jun. 26, 2007)

第 15 届全国分子光谱学学术会议 (第一轮通知)

由中国光学学会和中国化学会主办,清华大学、北京大学、北京师范大学、北京理工大学、中国林业科学研究院联合承办的“第 15 届全国分子光谱学术报告会”,将于 2008 年 10 月 17~20 日在北京清华大学召开。

这次会议恰值中国分子光谱会议走过三十年的历程,会议将本着继往开来、与时俱进的精神,全力展示我国在分子光谱及相关领域所取得的最新研究进展及成果,增进广大分子光谱科学工作者和支持分子光谱事业的人们之间的交流与合作,促进我国分子光谱事业的发展。届时我们将邀请国内外的知名专家学者到会作学术报告,同时还邀请在分子光谱界作出突出贡献的老前辈共庆我国分子光谱 30 年来取得的成就,这次会议是我国在分子光谱学术领域层次最高,学术信息容量最大,参加人数最多的一次盛会。

征文范围

分子光谱理论研究,红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、激光光谱、光谱成像等各类光谱技术在催化及表面/界面科学、分析化学、生物科学、医学、药学、新材料、矿物、农林、地学、工业过程、环境和其它领域的创新性基础和应用研究。同时也欢迎相关的光谱技术(如质谱、核磁共振等)的最新研究成果。

论文要求

1. 论文内容必须是未在期刊杂志上发表过或其它全国或国际会议宣读过的。
2. 提交论文扩展摘要一份,纸张大小用 A4 纸版式(用 Office word 软件排版,页边距为 2 cm,单倍行距)。
3. 扩展摘要按以下顺序排版:文题(三号黑体居中);作者(四号仿宋居中);单位(小四号宋体居中,含所在省市、邮政编码、电子邮址(如有));论文的创新性,研究意义与结果(五号宋体);关键词和主要参考文献(自版芯左起,五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片,图题、图注和表题、表注一律用英文表述。摘要的字数,包括图、表、参考文献,总共不能超过 4500 字。
4. 具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。稿件一经录用,将由《光谱学与光谱分析》以增刊形式全文发表。
5. 论文摘要截稿日期:2008 年 6 月 30 日,若以信件方式投稿,日期以邮戳为凭。

论文提交方式

欢迎大家通过网站提交论文,请您注册登陆我们的会议和中国光谱网(网址为: <http://chem.tsinghua.edu.cn/ncms15/>; <http://www.sinospectroscopy.org.cn>) 点击论文提交上传您的论文。论文将采用网上评审的方式,你可在网上浏览对您论文的评审结果和修改意见。

您也可以通过电子邮件和邮寄的方式提交论文。若电子邮件,请发往: sunsq@chem.tsinghua.edu.cn; 若以信件方式投稿,信封上请注明“第 15 届全国分子光谱学学术会议征文”字样;收稿地址:100084 北京海淀区清华园;清华大学化学系;孙素琴收。

报告形式

会议报告将分为以下几种形式:

1. 大会邀请报告:主要邀请国内外知名专家学者报告光谱分析的前沿技术在各个领域的最新进展。
2. 论坛主题报告:本次会议将选择光谱技术的热点应用领域,开设多个专题论坛,邀请在该领域的知名专家作论坛主题报告。
3. 论坛邀请报告:邀请专家学者围绕论坛主题进行学术交流。

(下转 2102 页)