

己酸乙酯分子的振动光谱研究

蔡志鹏, 杜亚冰, 张 玲, 李朋伟, 贾廷见, 莫育俊*

河南大学物理与电子学院, 光学与光电子技术研究所, 河南 开封 475004

摘 要 采用 B3LYP 混合泛函和 6-31G 基函数组, 并对重原子和轻原子使用离散函数和极化函数, 利用密度泛函理论(density functional theory, 简称 DFT) 计算了己酸乙酯的分子振动光谱, 并以此为依据, 首次对实验测得的己酸乙酯(Ethyl hexanoate) 分子的正常拉曼光谱(NRS) 和红外光谱(IR) 进行了指认, 对己酸乙酯分子的振动模式进行了归属。理论计算和实验数据的比较分析表明, 理论计算结果的拉曼和红外各振动峰位与实验测量结果符合得较好。最后, 分别把拉曼光谱和红外吸收谱中较强的峰位指认为己酸乙酯分子的拉曼特征峰和红外吸收的特征峰。己酸乙酯分子振动光谱的上述研究, 可能在白酒调香, 化工和生物等领域的检测方面具有广泛的应用, 对进一步拓宽己酸乙酯分子的研究领域具有一定的参考价值。

关键词 己酸乙酯; 拉曼光谱; 红外光谱; 密度泛函理论

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2111-04

引 言

己酸乙酯是一种重要的合成香料, 香气浓郁, 是白酒香味的骨架成分之一, 广泛应用于白酒增香, 同时也是重要的合成中间体, 在化工, 生物等科研领域有着广泛的用途^[1-7]。因此, 对己酸乙酯的分子振动光谱研究具有重要的科学研究价值。拉曼光谱作为一种简便灵敏的光谱分析技术, 已经广泛应用于各个领域; 红外吸收与拉曼散射都是研究分子结构和分子振动光谱的重要工具^[8-11], 两种光谱产生的机理不同, 所遵守的选择定则也不同。所以, 如果将上述两种检测手段结合起来, 必将得到更多关于检测分子的内部信息。密度泛函理论(DFT) 有效地考虑了电子相关作用, 使得理论计算的结果更精确, 因而被广泛地应用于分子的振动光谱研究^[12, 13]。目前, 利用拉曼光谱技术研究己酸乙酯尚未有相关报道; 本文对己酸乙酯分子的振动峰位进行了指认和归属, 为今后对含己酸乙酯物质的痕量检测提供参考。

1 实验部分

1.1 样品

己酸乙酯为无色液体, 具有菠萝和葡萄酒似的香气, 沸点为 167 °C, 溶于乙醇、乙醚和大多数非挥发性油和矿物油, 不溶于水和甘油, 分子式为 $C_8H_{16}O_2$, 相对密度为 0.867~

0.871 $g \cdot mL^{-1}$ 。实验测量所用的己酸乙酯为色谱纯, 购买于沈阳市华东试剂厂。图 1 是 DFT 优化后己酸乙酯分子的结构式, 其中 C 原子标示为 1, 2, 6, 9, 12, 15, 20, 21, O 原子为 18, 19, 其余为 H 原子。

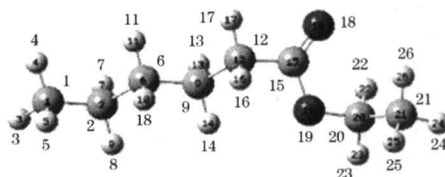


Fig 1 Molecular structure of ethyl hexanoate

1.2 实验及理论计算

己酸乙酯的拉曼光谱是用 Renishaw-1000 型共聚焦显微拉曼光谱仪测量得到, 激发光波长为 632.8 nm, 激光经过聚焦后达到样品表面的功率约为 3 mW, 扫描时间为 10 s × 1, 测量范围为 200~3500 cm^{-1} , 物镜选择 50 倍长焦, 谱仪的分辨率为 2.5 cm^{-1} 。红外光谱的测量在美国 Nicolet 公司生产的 Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪上完成, 测量范围为 400~4000 cm^{-1} , 仪器的分辨率为 4 cm^{-1} 。用 DFT 进行计算时, 采用 B3LYP 混合泛函和 6-31G 基函数组, 对重原子和轻原子使用离散函数和极化函数, 且不考虑分子间的相互作用, 因此上述计算结果是模拟己酸乙酯单分子(气相)条件下的理论结果。计算结果的振动峰位用因子(0.9613)进行修正^[14, 15]。其中, 图 2 和图 3 分别为实验测得的己酸乙酯

收稿日期: 2007-03-28, 修订日期: 2007-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(10274019, 10674041)资助

作者简介: 蔡志鹏, 1980 年生, 河南大学物理与电子学院硕士研究生 * 通讯联系人, e-mail: moyj@263.net

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

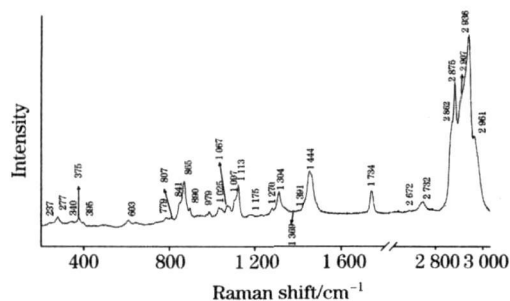


Fig. 2 Experimental Raman spectrum of ethyl hexanoate

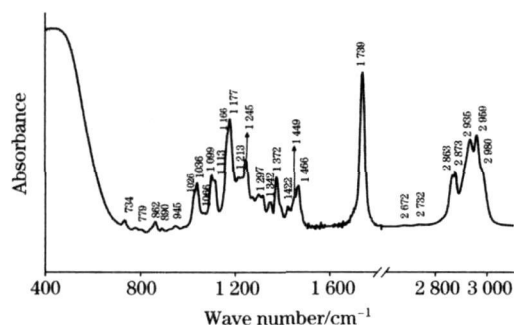


Fig. 3 Experimental infrared spectrum of ethyl hexanoate

的正常拉曼光谱和红外光谱。

2 结果与讨论

通过模拟气相下(即单个分子)振动模式的理论图形分析,运用 DFT 理论计算结果对己酸乙酯的振动模式进行了指认。结果发现,尽管存在一些差别,但理论计算结果与实验结果仍符合得较好。结合理论计算结果,对实验所测己酸乙酯拉曼光谱和红外光谱的峰位分别进行了指认(如表 1),振动峰的归属如下。

(1) 对实验所测得的己酸乙酯拉曼光谱的指认: 位于 $1\,734\text{ cm}^{-1}$ 拉曼峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,对应于计算结果的 $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 峰; 位于 $1\,444\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 反对称剪切振动和亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 剪切振动,对应于计算结果的 $1\,442$ 和 $1\,456\text{ cm}^{-1}$ 峰; 位于 $1\,304\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 非平面摇摆振动和扭曲振动; 位于 $1\,113$ 和 865 cm^{-1} 峰归属于 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 对称伸缩振动; 位于 $1\,067\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动; 位于 $1\,025\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 反对称伸缩振动; 位于 $2\,936\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩和亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 对称伸缩振动。其中,中等强度的 $1\,734\text{ cm}^{-1}$ 为酯类($\text{C}=\text{O}$ 伸缩)的特征拉曼峰。其他拉曼振动峰的详细指认如表 1 所示。

Table 1 Assignment of the theoretical vibrational modes of ethyl hexanoate and experimental NRS and IR

No	Theory / cm^{-1}	IR / cm^{-1} (exp)	NRS / cm^{-1} (exp)	Vibrational modes assignment
1	216			$\text{C}20-\text{C}21$ 面外扭曲
2	240		237vw	$\text{C}1-\text{C}2$ 面外扭曲
3	307		277w	$\text{C}21-\text{C}20-\text{O}19$ 平面摇摆
4	325		340vw	$\text{C}6-\text{C}9-\text{C}12$ 剪切
5	362		375w	$\text{C}1-\text{C}2-\text{C}6$ 剪切; $\text{C}21-\text{C}20-\text{O}19$ 剪切
6	433		395vw	$\text{C}1-\text{C}2-\text{C}6$ 剪切
7	443			$\text{C}21-\text{C}20-\text{O}19$ 剪切
8	620		603w	$\text{C}12-\text{C}15$ 伸缩
9	708			亚甲基 $\text{C}6, \text{C}9, \text{C}12$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 平面摇摆
10	713	734w		亚甲基 $\text{C}2, \text{C}6$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 平面摇摆
11	739			亚甲基 $\text{C}2, \text{C}9, \text{C}12$ 平面摇摆; 甲基 $\text{C}1$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 摇摆
12	762	779vw	779vw	甲基 $\text{C}21$, 亚甲基 $\text{C}20$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 平面摇摆
13	813		807vw	甲基 $\text{C}1, \text{C}21$, 亚甲基 $\text{C}6, \text{C}12$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 平面摇摆; 亚甲基 $\text{C}2, \text{C}20$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 扭曲; $\text{C}15-\text{O}19-\text{C}20$ 对称伸缩
14	841		841w	同上
15	865	862w	865m	$\text{C}1-\text{C}2-\text{C}6$ 对称伸缩
16	902	890vw	890w	$\text{C}21-\text{C}20-\text{O}19$ 对称伸缩
17	944	945vw		甲基 $\text{C}1$, 亚甲基 $\text{C}2, \text{C}6, \text{C}9$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 扭曲
18	977		979w	$\text{C}6-\text{C}9-\text{C}12$ 对称伸缩; $\text{C}1-\text{C}2$ 伸缩
19	1001			$\text{C}6-\text{C}9-\text{C}12$ 反对称伸缩; $\text{C}1-\text{C}2$ 伸缩
20	1015	1036m		$\text{C}21-\text{C}20-\text{O}19$ 反对称伸缩
21	1028		1025w	$\text{C}2-\text{C}6-\text{C}9$ 反对称伸缩
22	1077		1067w	$\text{C}20-\text{C}21$ 伸缩
23	1084	1099m	1097m	$\text{C}20-\text{O}19$ 伸缩
24	1089	1113m	1113m	$\text{C}2-\text{C}6-\text{C}9$ 对称伸缩
25	1154	1166s		$\text{C}21-\text{C}20-\text{O}19$ 对称伸缩

续表 1

26	1 180	1 177s	1 175vw	甲基 C1, 亚甲基 C2, C6, C9, C12 的 C—H 平面摇摆
27	1 211	1 213w		亚甲基 C2, C6, C9 的 C—H 非平面摇摆
28	1 224	1 245vw		C12—C15—O19 反对称伸缩
29	1 258		1 270vw	同上
30	1 287	1 297w	1 304w	亚甲基 C2, C6, C12 的 C—H 非平面摇摆; 亚甲基 C2, C6, C9, C20 的 C—H 扭曲
31	1 290	1 297w	1 304m	亚甲基 C2, C6, C9, C12, C20 的 C—H 扭曲
32	1 335		1 330vw	亚甲基 C2, C9, C12 的 C—H 非平面摇摆
33	1 354			甲基 C21 的 C—H 对称剪切; 亚甲基 C20 的非平面摇摆
34	1 359	1 345w	1 369vw	C2—C6—C9 反对称伸缩
35	1 372			甲基 C1 的 C—H 对称剪切
36	1 377	1 372w	1 391vw	甲基 C1 的 C—H 对称剪切; 亚甲基 C20 的非平面摇摆
37	1 430	1 422w		亚甲基 C12 的 C—H 剪切
38	1 442	1 449w	1 444m	甲基 C1, C21 的 C—H 反对称剪切; 亚甲基 C2, C6, C9, C20 的 C—H 剪切
39	1 456 1 460(IR)	1 466m	1 444m	甲基 C1, C21 的 C—H 反对称剪切; 亚甲基 C2, C6, C9 的 C—H 剪切
40	1 750	1 739vs	1 734m	C15=O18 伸缩
41		2 672vw 2 732vw	2 672vw 2 732w	见文中
42	2 896	2 863m	2 875s	亚甲基 C9 的 C—H 对称伸缩
43	2 908	2 873m	2 875s	亚甲基 C2 的 C—H 对称伸缩
44	2 921	2 935m	2 936vs	甲基 C1, 亚甲基 C9 的 C—H 对称伸缩; C6 H11 伸缩; 亚甲基 C2, C6 的 C—H 反对称伸缩
45	2 936	2 935m	2 936vs	亚甲基 C12 的 C—H 对称伸缩
46	2 944	2 959m		甲基 C2, C6 的 C—H 反对称伸缩
47	2 965	2 959m	2 961m	亚甲基 C20 的 C—H 对称伸缩; 亚甲基 C9 的 C—H 反对称伸缩
48	2 986	2 980w		甲基 C1 的 C1—H4, C1—H5 反对称伸缩
49	2 992	2 980w		甲基 C1 的 C—H 反对称伸缩
50	3 003			甲基 C21 的 C21—H24, C21—H25 反对称伸缩, 亚甲基 C12 的 C—H 反对称伸缩
51	3 030			亚甲基 C20 的 C—H 反对称伸缩; 甲基 C21 的 C21—H25, C21—H26 反对称伸缩

Relative Intensity: vs: Very strong; s: Strong; m: Middle; w: Weak; vw: Very weak

(2) 对实验所测得的己酸乙酯红外光谱的指认: 位于 $1\,739\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动; 位于 $1\,466\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于甲基的 C—H 反对称剪切振动和亚甲基的 C—H 剪切振动; 位于 $1\,372\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于甲基的 C—H 对称剪切振动; 位于 $1\,245$ 和 $1\,036\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于 C—C—O 反对称伸缩振动; 位于 $1\,177\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于甲基、亚甲基的 C—H 平面摇摆; 位于 $1\,099\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于 C—O 伸缩振动; 位于 $2\,959\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于亚甲基的 C—H 对称、反对称伸缩振动; 位于 $2\,980\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于甲基的 C—H 反对称伸缩振动。其中表现为 $1\,739\text{ cm}^{-1}$ 酯类特征($\text{C}=\text{O}$)振动的红外吸收峰最强。其他红外吸收峰的详细指认如表 1 所示。

另外, 如图 4(图 2 和图 3 相应部分的放大) 所示, 在 $2\,600\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 范围内实验测量中出现的弱振动峰, 在 DFT 计算中没有出现, 这种现象可能由以下两种情况引起。(1) 可能是理论计算的己酸乙酯分子是模拟气相下单个分子的理想化模型, 消除了分子间的相互作用, 而实际所测的己酸乙酯处于液态, 不可能完全消除和忽略分子间的相互作用。因此, $2\,672$ 和 $2\,732\text{ cm}^{-1}$ 谱峰的出现有可能是由于分子间的相互作用引起的, 正是由于分子间相互作用力较弱的原因, 才使得该范围振动峰的相对强度很弱; (2) 此范围的振动峰可能归属于二阶组合模振动, 如拉曼峰 $2\,732\text{ cm}^{-1}$ 可能归属于 $1\,304+1\,444\text{ cm}^{-1}$ 峰的二阶组合模, 红外峰 $2\,732$

cm^{-1} 可能归属于 $1\,372\text{ cm}^{-1}$ 的二阶模。文献[16]中乳酸乙酯的拉曼和红外光谱也出现了这种现象。

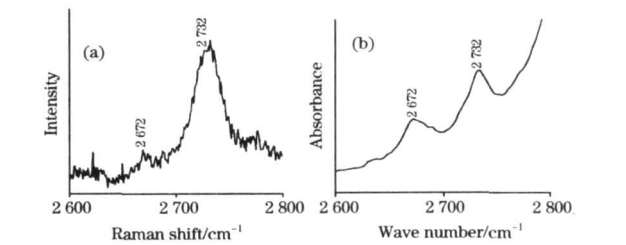


Fig 4 Experimental Raman spectrum (a) and Infrared spectrum (b) of ethyl hexanoate in the range of $2\,600\sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$

从实验所测己酸乙酯的红外与拉曼光谱比较可以看出, 在拉曼光谱中最强峰出现在大于 $2\,600\sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 的高频区域, 而在小于 $2\,000\text{ cm}^{-1}$ 的范围内, 最强峰不是表现为酯类特征振动 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩的 $1\,734\text{ cm}^{-1}$, 而是 $1\,444\text{ cm}^{-1}$ 峰; 实验所测红外光谱中最强的吸收峰为 $1\,739\text{ cm}^{-1}$

3 结 论

本文分别对己酸乙酯的正常拉曼光谱和红外光谱进行了

指认, 并且把拉曼光谱中较强的 1 734, 1 444, 1 304, 1 113, 865 cm^{-1} 指认为己酸乙酯的拉曼特征峰; 把红外吸收谱中较强的 1 739, 1 466, 1 372, 1 245, 1 177, 1 113, 1 099, 1 036 cm^{-1} 指认为己酸乙酯红外吸收的特征峰。

参 考 文 献

- [1] Saerens S M G, Verstrepen K J, Van Laere S D M, et al. *J. Biol. Chem.*, 2006, 281: 4446.
- [2] Eugenio A, Franco B, Flavia G, et al. *Flavour. Frag. J.*, 2006, 21: 53.
- [3] Qian M, Reineccius G. *J. Dairy Sci.*, 2002, 85: 1362.
- [4] Stensmyr M C, Giordano E, Balloi A, et al., *J. Exp. Biol.*, 2003, 206(4): 715.
- [5] Juteau Vigier A, Atlan S, Deleris I, et al. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55(9): 3577.
- [6] Bratton D, Brown M, Howdle S M. *Macromolecules*, 2005, 38(4): 1190.
- [7] Shojaei Z A, Linforth R S T, Joanne H, et al. *Int. J. Food Sci. Techn.*, 2006, 41(10): 1192.
- [8] SHANG Zhiguo, BAI Ying, ZHANG Yanke, et al(尚治国, 白莹, 张燕珂, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(12): 2005.
- [9] WU Deyin, ZHENG Jiarzhou, REN Bin, et al(吴德印, 郑建周, 任斌, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(3): 365.
- [10] Mo Yujun, Jiang Donglin, Uyemura Makoto, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 10020.
- [11] MA Fengru, LIU Kun, ZHANG Yrli, et al(马枫如, 刘琨, 张毅力, 等). *Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2007, 19(1): 11.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 98, Revision A*. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1998.
- [13] Giese B, McNauThon D. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 1461.
- [14] Foresman J B, Frisch A. *Exploring Chemistry with Electronics Structure Method*. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1996. 64.
- [15] WU Deyin, LIU Xirmin, XU Yongchun, et al(吴德印, 刘秀敏, 徐永春, 等). *Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2006, 18(1): 323.
- [16] Hao Sue, Jin Chan. *Spectrosc. Lett.*, 2001, 34(3): 371.

Study on Vibrational Spectra of Ethyl Hexanoate Molecule

CAI Zhipeng, DU Yabing, ZHANG Ling, LI Pengwei, JIA Tingjian, MO Yujun*

Institute of Optics & Photoelectronic Technology, College of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China

Abstract The vibrational spectra of ethyl hexanoate were calculated by the density functional theory(DFT) with B3LYP complex function, diffuse function and polarization function added to heavy atoms and light atoms. On the base of this, the normal Raman spectrum(NRS) and the infrared spectrum(IR) were assigned in detail in the present paper. Comparing the calculated results with the experimental data, the calculated results are in good agreement with the experimental results. The comparison of the experimental Raman and infrared spectra shows that in the experimental Raman spectrum, the strongest bands appear at the frequencies of 2 600-3 100 cm^{-1} , while the strongest band is not 1 734 cm^{-1} but 1 444 cm^{-1} at the frequencies of 400-2 000 cm^{-1} . The band 1 734 cm^{-1} attributed to the C=O stretch vibration is the distinctive mark of organic ester compounds, and the band 1 444 cm^{-1} is related to the symmetric and antisymmetric scissors vibration of C-H. In the experimental infrared spectrum, the strongest vibrational band is 1 739 cm^{-1} , which is related to C=O stretch vibration; At the frequencies of 400-2 000 cm^{-1} , the relative intensity of the infrared spectrum is distinctively stronger than that of the Raman spectrum, but the relative intensity of infrared spectrum is weaker than that of the Raman spectrum at the frequencies of 2 600-3 100 cm^{-1} . In the frequencies of 2 600-2 800 cm^{-1} , the vibrational bands 2 762 and 2 732 cm^{-1} do not appear in the experimental spectra, which may originate from two reasons: (1) the weak interaction of molecules. Also, the relative intensity of these vibrational bands is very weak in the experimental spectra, and this may testify that the interaction of molecules is rather weak; (2) the vibrational bands may belong to second order vibrational mode at the frequencies of 2 600-2 800 cm^{-1} . The relative intensity of infrared bands is weaker than that of the Raman bands at the frequencies of 2 600-2 800 cm^{-1} . At the end, the stronger bands appearing in Raman and infrared experimental spectra are assigned as characteristic marks, respectively. The study on vibrational spectra of ethyl hexanoate molecule may have great application value in detection of liquor flavor, chemical industry and biology fields, providing important reference value for the related basic research field.

Keywords Ethyl hexanoate; Raman spectrum; Infrared spectrum; DFT

* Corresponding author

(Received Mar. 28, 2007; accepted Jun. 29, 2007)