

## 红外光谱方法研究分子间配位及氢键相互作用

齐 剑<sup>1</sup>, 高秀香<sup>1</sup>, 陈呼和<sup>1</sup>, 黄 昆<sup>1</sup>, 刘少轩<sup>1</sup>, 赵 莹<sup>2\*</sup>,  
杨丽敏<sup>1</sup>, 翁诗甫<sup>1</sup>, 徐怡庄<sup>1\*</sup>, 徐端夫<sup>2</sup>, 吴瑾光<sup>1</sup>

1. 北京大学化学与分子工程学院稀土国家重点实验室, 北京 100871

2. 中国科学院北京化学研究所, 北京 100080

**摘 要** 采用浓度作为扰动构建二维相关光谱, 利用该法并结合固相研磨反应、差减光谱等辅助手段探讨了邻氨基苯甲酸钠/氯化钕的弱配位及 2-乙基己基磷酸-2-乙基己酯(PC88A)/环烷酸(NA)的分子间缔合相互作用。这些分子间相互作用在普通的一维光谱上没有明显的谱峰变化。对于第一个体系, 在二维同步相关谱上  $Nd^{3+}$  的  $f-f$  电子跃迁均与邻氨基苯甲酸钠的紫外吸收间存在交叉峰。在与等摩尔的氯化钕进行固相研磨反应后, 邻氨基苯甲酸钠的羧酸根、氨基、苯环骨架等振动均产生明显的变化, 表明羧酸根、氨基等不同程度与钕离子发生配位作用; 对于第二个体系, 在二维同步相关谱上 NA 的羧基伸缩振动与 PC88A 的 POH 伸缩振动间存在交叉峰。差减光谱显示, 当 PC88A 与 NA 混合后,  $P=O$  伸缩振动由  $1199\text{ cm}^{-1}$  移向  $1161\text{ cm}^{-1}$ , POH 伸缩振动由  $983\text{ cm}^{-1}$  移向  $965\text{ cm}^{-1}$ , 体现了 PC88A/NA 间的分子间缔合相互作用。

**关键词** 二维相关光谱; 交叉峰; 相互作用; 配位; 氢键

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)03-0538-05

### 引 言

通过分子间相互作用所组装形成的超分子体系在结构和功能上往往具有单个分子所不具备的性质和功能, 因而研究分子间相互作用已成为分子科学中的一个重要问题<sup>[1, 2]</sup>。到目前为止, 由于实验手段相当有限, 人们难以用实验方法直接观测研究不同形式的分子间相互作用。Noda 发展的二维同步相关光谱为研究各种形式的分子间相互作用创造了机会<sup>[3-8]</sup>。在结果表示上, 二维图谱中交叉峰的出现说明在纵横坐标所对应的吸收之间存在某些相关性。换句话说, 相应的能级跃迁或官能团的振动间存在一定的相互作用。二维同步相关光谱在高分子、生命等复杂体系的结构和相互作用方面有着非常成功的应用<sup>[9-20]</sup>。

但由于方法本身的原因, 在某些体系中经常有假交叉峰出现。这样, 二维同步相关光谱有时就难以发挥其应有作用。为此我们基于比尔定律并结合二维光谱的基本理论, 提出利用正交浓度来消除假交叉峰<sup>[21]</sup>。利用该法构建二维光谱我们研究了一些典型的分子间弱相互作用, 这些弱相互作用在普通的一维光谱上往往难以表现出明显的变化。而在二

维同步相关谱上, 相应位置处的交叉峰则反映了分子之间的弱相互作用。这为研究分子间弱相互作用开辟了一条新思路。同时对于本文中的体系, 我们也辅助多种方法(如固相研磨中红外光谱, 远红外光谱, 差减光谱等)对分子中各个官能团的变化加以深入探讨。

### 1 实验仪器及试剂

紫外光谱采用 Varian Cary 1E 型紫外-可见光谱仪测定, 扫描速度:  $60\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。红外光谱采用 Nicolet 750 型傅里叶变换红外光谱仪及 BIO-RAD FTS-65A 型红外光谱仪测定, 扫描次数: 32; 分辨率:  $4\text{ cm}^{-1}$ 。试剂: 氯化钕, 从相应的稀土氧化物制备; 氧化钕, 分析纯, 上海跃龙化工厂; 正庚烷, 邻氨基苯甲酸, 氢氧化钠, 分析纯, 北京化工厂; 邻氨基苯甲酸钠由邻氨基苯甲酸和氢氧化钠自制; 2-乙基己基磷酸-2-乙基己酯(代号 PC88A), 北京化工厂产品, 纯化后用 NaOH 滴定测得纯度为 99.7%; 环烷酸(NA), 工业纯(上海生产), 减压蒸馏等步骤提纯, 成品为淡棕色, 用 NaOH 滴定测得其平均分子量为 269。

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC 30371604)资助

作者简介: 齐 剑, 1981 年生, 北京大学化学与分子工程学院博士研究生 e-mail: qjianpk@yaho.com.cn \*通讯联系人

## 2 实验方法

### 2.1 溶液的配制及光谱测试<sup>[21]</sup>

体系 1: 配制  $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  邻氨基苯甲酸钠及  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化钕的水溶液, 含  $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  邻氨基苯甲酸钠和  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化钕的混合溶液以及其他不同浓度 (浓度比例满足正交关系) 的混合溶液。对每一个溶液 (包括混合溶液) 分别进行紫外-可见光谱的测试。

体系 2: 配制  $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PC88A 及  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  环烷酸的庚烷溶液, 含  $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  PC88A 和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  环烷酸的混合溶液以及其他不同浓度 (浓度比例满足正交关系) 的混合溶液。对每一个溶液 (包括混合溶液) 分别进行红外光谱的测试。

二维同步相关图谱由我们编写的 Matlab 程序计算得到。

### 2.2 固相研磨反应及光谱测试

称取等摩尔的邻氨基苯甲酸钠和氯化钕固体, 混合后用研钵充分研磨至产物的颜色及粒径基本均匀。反应过程不添加任何溶剂。将反应产物和原料邻氨基苯甲酸钠分别进行显微红外测试。

### 2.3 差减光谱

采用 Omnic 5.0 软件将 PC88A/环烷酸庚烷混合溶液的光谱减去 PC88A/庚烷溶液的光谱, 再减去环烷酸/庚烷溶液的光谱。

## 3 结果和讨论

### 3.1 氯化钕-邻氨基苯甲酸钠体系 (溶剂: 去离子水)

在本体系中, 我们选择氯化钕和邻氨基苯甲酸钠, 探讨钕离子的  $f-f$  电子跃迁与邻氨基苯甲酸钠的芳环  $\pi$  跃迁的相互作用。邻氨基苯甲酸钠是由等摩尔的邻氨基苯甲酸和氢氧化钠共同溶于水制得。在比尔-朗伯定律成立的浓度范围内, 溶液的 pH 接近中性, 不会使钕离子沉淀。钕离子的  $f-f$  电子跃迁体现在 521, 574, 741, 795, 865 nm 等处的紫外吸收 (见图 1)。邻氨基苯甲酸钠在 308 nm 处有紫外吸收 (见图 2), 反映了苯环  $\pi$  跃迁和羰基的  $n$  跃迁。稀土离子作为中心离子, 具有一定的配位活性。邻氨基苯甲酸钠由于存在羧酸根、氨基等多个基团可同时与钕离子发生配位, 从而引起钕离子的  $f-f$  电子跃迁与邻氨基苯甲酸钠的芳环  $\pi$  跃迁之间的相互作用。

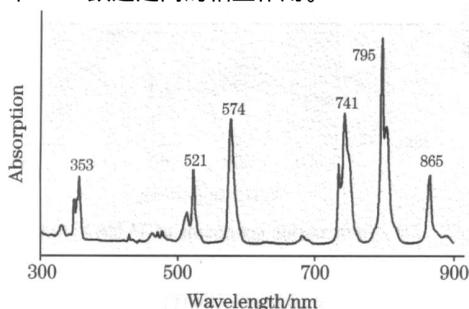


Fig 1 UV-Vis spectrum of  $\text{NdCl}_3$  in aqueous solution

在混合溶液的一维图谱上, 氯化钕的特征吸收没有明显的变化 (见图 3), 而邻氨基苯甲酸钠的吸收从 308 nm 移至 317 nm。在二维同步相关谱上, 由于我们利用改进算法有效地消除了假交叉峰, 所得结果真实地反映了不同溶质间的相互作用。图 4 中钕离子的每一个紫外吸收都与邻氨基苯甲酸钠的吸收之间存在交叉峰。即圆圈所示的交叉峰 (308, 521), (308, 574), (308, 741), (308, 795), (308, 865), (521, 308), (574, 308), (741, 308), (795, 308), (865, 308) 等反映了混合溶液中氯化钕和邻氨基苯甲酸钠之间存在着相互作用。

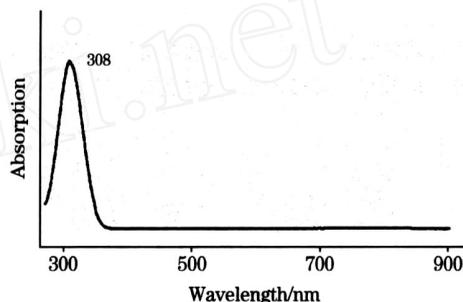


Fig 2 UV-Vis spectrum of Sodium 2-Aminobenzoate in aqueous solution

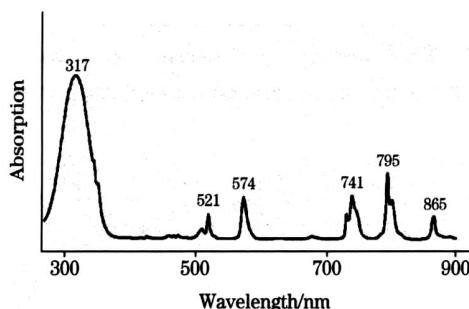


Fig 3 UV-Vis spectrum of Sodium 2-Aminobenzoate/ $\text{NdCl}_3$  mixture in aqueous solution

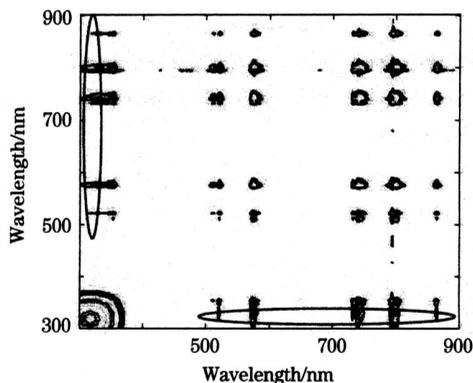


Fig 4 2D synchronous spectrum of  $\text{NdCl}_3$ /Sodium 2-Aminobenzoate system

由于邻氨基苯甲酸钠存在多个可参与配位的官能团, 为了深入探讨可能的配位模式, 我们又研究了邻氨基苯甲酸钠

本身及其加入等摩尔氯化钕后的固相(研磨)反应产物的红外光谱。加入氯化钕后,研磨产物的光谱显示(见图 5),羧酸根  $\text{COO}^-$  反对称伸缩振动和苯环的骨架伸缩振动均发生明显变化,即  $1\ 608$  移至  $1\ 615\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 579$  移至  $1\ 581\ \text{cm}^{-1}$ ; 氨基变角振动也由  $1\ 525$  移至  $1\ 519\ \text{cm}^{-1}$ ;  $\text{COO}^-$  对称伸缩振动  $1\ 387$  移至  $1\ 397\ \text{cm}^{-1}$ ; 羧酸根  $\text{OCO}$  振动也由  $1\ 154$  移至  $1\ 159\ \text{cm}^{-1}$ 。同时远红外光谱(见图 6)显示,研磨产物在  $187\ \text{cm}^{-1}$  处出现了一个新的峰,指认为  $\text{Nd}-\text{O}$  的振动,说明了钕离子与羧酸根发生配位作用。以上结果表明:通过固相研磨反应,混合物中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Nd}^{3+}$  发生离子交换而部分转化为钕的配合物,从而导致中红外光谱中羧酸根、氨基谱峰的变化,以及远红外光谱中  $\text{Nd}-\text{O}$  振动的出现。邻氨基苯甲酸钠的羧酸根、氨基均可与钕离子发生配位。

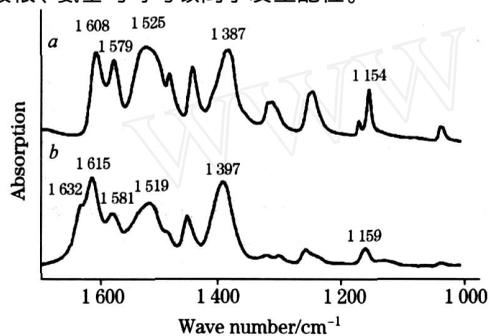


Fig. 5 FTIR solid spectra of Sodium 2-Aminobenzoate *a* and  $\text{NdCl}_3$ /Sodium 2-Aminobenzoate grinding mixture *b*

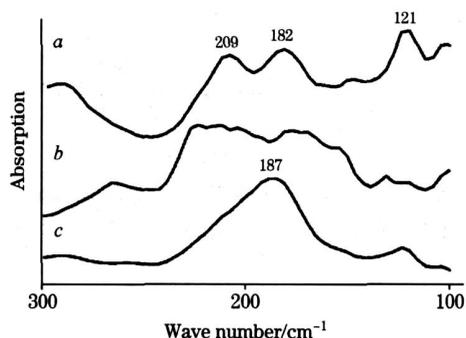


Fig. 6 FTIR solid spectra of  $\text{NdCl}_3$  *a*, Sodium 2-Aminobenzoate *b* and  $\text{NdCl}_3$ /Sodium 2-Aminobenzoate grinding mixture *c*

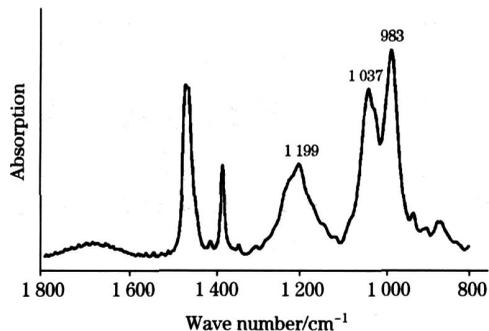


Fig. 7 FTIR spectrum of PC88A in heptane solution

### 3.2 PC88A-NA 体系(溶剂:正庚烷)

在本体系中, PC88A 和 NA 均是重要的有机萃取剂。PC88A 的  $\text{POH}$  伸缩振动在  $983\ \text{cm}^{-1}$  处有特征吸收(见图 7)。而 NA 是一种带环戊基结构的饱和脂肪酸,其羧基  $\text{COOH}$  伸缩振动在  $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$  处有特征吸收(见图 8)。两种物质均具有亲水基团和亲油基团,具有一定的表面活性。在溶液状态下,由于形成氢键,两种物质均可以各自的二聚缔合分子形式存在。而混合后, PC88A 和 NA 均发生部分解聚, PC88A 的磷羟基与 NA 羧基通过形成新的氢键而部分缔合。在一维图谱上 PC88A 和 NA 相应的特征吸收没有明显的变化(见图 9),而二维同步相关谱(见图 10)中( $983, 1710$ )和( $1710, 983$ )外的交叉峰则反映了这一相互作用。

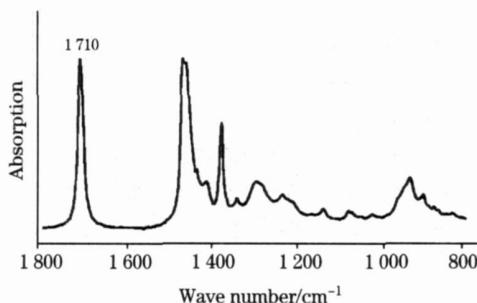


Fig. 8 FTIR spectrum of NA in heptane solution

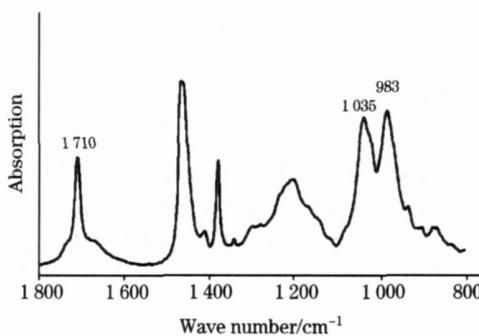


Fig. 9 FTIR spectrum of PC88A/NA mixture in heptane solution

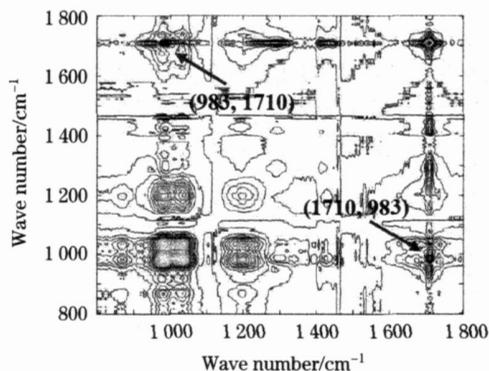


Fig. 10 2D synchronous spectrum of PC88A/NA system

为了深入探讨混合溶液中不同官能团的变化及相互作用模式,将 PC88A/NA 庚烷混合溶液的中红外光谱减去

PC88A/庚烷溶液的光谱,再减去NA/庚烷溶液的光谱。差减的结果以谱峰983和 $1\,710\text{ cm}^{-1}$ 消失为参照。差减结果(见图11)显示:在混合溶液中,P=O伸缩振动由 $1\,199\text{ cm}^{-1}$

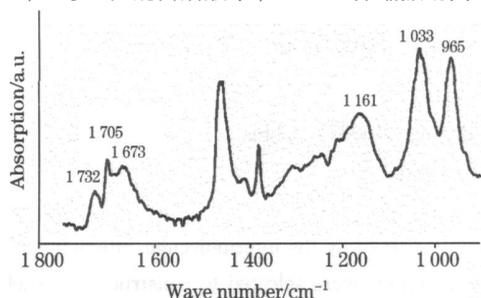


Fig 11 Spectrum of PC88A/NA mixture solution subtracted by spectra of PC88A/heptane and NA/heptane solution respectively

向 $1\,161\text{ cm}^{-1}$ , P—O—C 反对称伸缩振动由 $1\,037\text{ cm}^{-1}$ 移向 $1\,033\text{ cm}^{-1}$ , P—OH 伸缩振动由 $983\text{ cm}^{-1}$ 移向 $965\text{ cm}^{-1}$ 。同时 $1\,732$ 和 $1\,705\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的存在也证明了混合溶液中同时存在NA的单体和二聚体。以上结果表明:当PC88A和NA混合后,通过PC88A的POH和NA的COOH等官能团发生分子二聚体的解聚、新缔合分子的形成等复杂的分子间相互作用。

## 4 结 论

本文利用浓度作为扰动构建二维光谱,通过改进算法有效的消除二维光谱中的假交叉峰。利用该方法并辅助以固相研磨反应、差减光谱等手段探讨了一些典型的物质间相互作用:钕离子可与邻氨基苯甲酸钠的氨基和羧酸根发生不同程度的配位;PC88A与NA混合后各自氢键断裂,同时彼此之间形成新的缔合分子。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Amabilino D B, Stoddart J F. Chem. Rev., 1995, 95(8): 2725.
- [ 2 ] YIN Wen-xuan, LIU Yu-feng, ZHANG Yuan-fu, et al(尹文萱,刘玉峰,张元福,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 825.
- [ 3 ] Noda I. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111(21): 8116.
- [ 4 ] Noda I. Appl. Spectrosc., 1990, 44(4): 550.
- [ 5 ] Noda I, Dowrey A E, Marcott C. Appl. Spectrosc., 1993, 47(9): 1317.
- [ 6 ] Noda I. Appl. Spectrosc., 1993, 47(9): 1329.
- [ 7 ] WU Qiang, WANG Jing(吴强,王静). Chinese Chemistry Bulletin(化学通报), 2000, 63(8): 45.
- [ 8 ] WANG Qi, HU Xin-yao(王琪,胡鑫尧). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(2): 175.
- [ 9 ] HUANG Bao-gui, XU Yi-zhuang, WENG Shi-fu, et al(黄保贵,徐怡庄,翁诗甫,等). Chinese Chemical Letters(中国化学快报), 2002, 13(5): 444.
- [ 10 ] Thomas A C, Richardson H H. J. Mol. Struct., 2006, 799(1-3): 158.
- [ 11 ] Wu Y Q, Murayama K, Ozaki Y. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(26): 6251.
- [ 12 ] Wang L X, Wu Y Q, Meersman F. J. Mol. Struct., 2006, 799(1-3): 85.
- [ 13 ] Wu Y Q, Czarnik-Matusiewicz B, Murayama K, et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(24): 5840.
- [ 14 ] Czarnecki M A. J. Phys. Chem. A, 2003, 107(12): 1941.
- [ 15 ] Ma S L, Freedman T B, Cao X L, et al. J. Mol. Struct., 2006, 799(1-3): 226.
- [ 16 ] Wu Y Q, Yuan B, Zhao J G, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(31): 7706.
- [ 17 ] Murayama K, Wu Y Q, Czarnik-Matusiewicz B, et al. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(20): 4763.
- [ 18 ] Richardson H H. J. Mol. Struct., 2006, 799(1-3): 56.
- [ 19 ] Czarnik-Matusiewicz B, Murayama K, Wu Y Q, et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(32): 7803.
- [ 20 ] Wu Y Q, Jiang J H, Ozaki Y. J. Phys. Chem. A, 2002, 106(11): 2422.
- [ 21 ] Qi J, Li H Z, Huang K, et al. Appl. Spectrosc., 2007, 61(12): 1359.

## Studies on Coordination and Hydrogen Bond Intermolecular Interaction Using 1D & 2D FTIR Spectroscopy

QI Jian<sup>1</sup>, GAO Xiu-xiang<sup>1</sup>, CHEN Hu-he<sup>1</sup>, HUANG Kun<sup>1</sup>, LIU Shao-xuan<sup>1</sup>, ZHAO Ying<sup>2\*</sup>, YANG Li-min<sup>1</sup>, WENG Shi-fu<sup>1</sup>, XU Yi-zhuang<sup>1\*</sup>, XU Duan-fu<sup>2</sup>, WU Jin-guang<sup>1</sup>

1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

**Abstract** Two-dimensional (2D) correlation spectroscopy is a powerful method to study the intermolecular interactions between different molecules/functional groups. In the present paper, variable concentrations were selected to construct 2D synchronous spectrum for studying the weak intermolecular interactions in solutions. Mathematical analysis performed on 2D synchronous spectra using variable concentration as an external perturbation shows that the "Orthogonal Sample Design Scheme" is necessary for eliminating the interfering cross peaks in 2D synchronous spectra. The authors prepared four mixed-solute-solutions whose concentration series satisfy the "Orthogonal Sample Design Scheme" for each chemical system and the consequent 2D synchronous spectrum was calculated from the corresponding four 1D spectra. Thus, by 1D & 2D FTIR spectra together with solid grinding reaction, the intermolecular interactions in two chemical systems (Sodium 2-Aminobenzoate/ NdCl<sub>3</sub> in aqueous solution, and 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester (PC88A)/ Naphthenic Acid (NA) in heptane solution) were studied, where the intermolecular interactions only induce subtle spectral variations in conventional 1D spectra. First, the cross peaks between  $f-f$  transition bands of Nd<sup>3+</sup> ion at 521, 574, 741, 795 and 865 nm and  $\pi-\pi^*$  transition band of Sodium 2-Aminobenzoate at 308 nm in 2D synchronous spectrum confirm the coordination interaction between Sodium 2-Aminobenzoate and Nd<sup>3+</sup>. Solid grinding reaction between Sodium 2-Aminobenzoate and NdCl<sub>3</sub> and FTIR spectra of the product indicate that the vibration bands of amino, carboxyl groups from sodium 2-aminobenzoate show considerable changes. Based on the spectral result above, a conclusion is drawn that Nd<sup>3+</sup> can coordinate with Sodium 2-Aminobenzoate by amino and carboxyl groups. Second, the cross peaks between POH stretching band of PC88A at 983 cm<sup>-1</sup> and COOH stretching band of NA at 1710 cm<sup>-1</sup> in 2D spectra confirm the interaction between PC88A and NA. Subtraction spectrum demonstrates that when PC88A is mixed with NA in heptane solution, and P=O stretching band of PC88A shifts from 1199 to 1161 cm<sup>-1</sup>, and POH stretching band shifts from 983 to 965 cm<sup>-1</sup>. Based on the spectral result above, a conclusion was made that PC88A and NA can interact with each other by forming new assemblies with POH and COOH groups.

**Keywords** Two dimensional spectroscopy; Cross peak; Interaction; Coordination; Hydrogen bond

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)

\* Corresponding author