

# 拉曼光谱方法研究 1, 1, 3, 3-四甲基脲的溶剂效应

张留洋<sup>1,2</sup>, 里佐威<sup>\*</sup>, 陆国会<sup>1</sup>, 高淑琴<sup>1</sup>, 姜永恒<sup>1</sup>

1 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130021

2 哈尔滨理工大学应用科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080

**摘要** 测量了 1, 1, 3, 3-四甲基脲 (TMU) 在 20 种不同溶剂中的拉曼光谱, 研究了 TMU 与溶剂之间的相互作用。将 TMU 羰基的拉曼频移分别与 Kikvid-Bauer-Magat (KBM) 参数  $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$ 、溶剂受体数 (acceptor number AN) 和线性溶剂自由能关系 (linear solvation energy relationships LSER) 进行相关分析。结果表明, TMU 的 C=O 键振动频移与 KBM 参数没有很好的线性关系, 和受体数之间存在比较好的相关性, 与 LSER 参数的线性关系最好。按受体数把溶剂分为质子性溶剂和非质子性溶剂, 分别和羰基频移有好的相关性。通过对 LSER 参数的分析, 可以很好地解释溶质和溶剂间的相互作用。

**关键词** 拉曼光谱; 溶剂效应; 四甲基脲; 线性溶剂自由能关系

中图分类号: O433.4 文献标识码: A DOI 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1296-04

## 引言

溶液中溶剂通过静电作用、色散作用、氢键以及电荷转移等相互作用对溶质分子的大小、构型、电子能级和振动能级等造成的影响统称溶剂效应。溶剂效应会造成分子的光谱、振动光谱的线宽、强度和频率等的变化。分子的简正振动频率不仅与分子结构有关, 还受到周围环境的影响。能够精确地定量分子在不同溶剂中的振动频移, 是溶剂效应主要的研究目的之一。为此, 人们尝试用溶剂的物理性质和从实验中得到的经验参数来定量分析在不同溶剂中的振动频移<sup>[1-8]</sup>。

TMU 是一种低介电常数的氨基化合物, 是一种较好的无机、有机溶剂, 利于微观下溶剂-溶质分子之间的相互作用的研究。TMU 分子中的四个甲基具有显著的疏水性质, 而 TMU 中氧和氮都能与氢相互作用, 并形成复杂的氢键, 因此 TMU 分子可以作为同时探测亲水和疏水相互作用的溶质<sup>[9-12]</sup>。本文测量了 TMU 在 20 种不同溶剂中的拉曼光谱, 获得了 C=O 键在不同溶剂中的振动频率, 对 TMU 的 C=O 键振动频率与 KBM 方程、溶剂受体数 AN 和 LSER 进行了相关分析, 揭示了 TMU 与不同的溶剂之间的相互作用。

## 1 实验部分

实验中所用的溶剂为分析纯, TMU 为色谱纯, 购自 Sigma 公司。实验中将四甲基脲被配制成 1:15 或者 1:10 (v/v) 的溶液。

实验中所用拉曼光谱仪为 RANISHAW INVIA 型显微共聚焦拉曼光谱仪, 光谱分辨率  $2 \text{ cm}^{-1}$ , Ar<sup>+</sup> 激光器 (Spectra physics), 激发波长为 514.5 nm, 激发功率为 16 mW, 积分时间为 10 s, 20 倍物镜, 液体样品于毛细管中测量, 内径和外径分别为 0.9 和 1.1 mm。数据处理软件为 Origin 7.5。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TMU 分子 C=O 键的拉曼光谱数据

纯的 TMU 中 C=O 键的振动频率在  $1639.42 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[13]</sup>, 受到不同溶剂环境的影响时, 四甲基脲的羰基振动频率在  $1630.30 \sim 1665.87 \text{ cm}^{-1}$  之间, 如表 1 所示。

### 2.2 TMU 分子 C=O 键的拉曼频率与 KBM 参数的关系

TMU 分子的 C=O 键振动频率和 KBM  $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$  之间的关系见图 1, 很显然, C=O 振动频率和 KBM 参数  $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$  之间没有很好的线性关系。KBM 方程的前提是: 只有对溶剂极化有作用的电子贡献才受溶质

收稿日期: 2008-02-02 修订日期: 2008-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10774057) 资助

作者简介: 张留洋, 1981 年生, 哈尔滨理工大学应用科学学院讲师

e-mail: johnie@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: qyq0500@yahoo.com.cn

Table 1  $\nu(\text{C}=\text{O})$  of TMU in pure and solvent parameters

编号	溶剂	$\nu(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$	$\epsilon^a$	AN <sup>b</sup>	$\alpha^c$	$\beta^c$	$\pi^c$	$\delta^c$
1	甲醇	1 630.30	32.66	41.50	0.93	0.62	0.6	0.6
2	乙醇	1 632.00	24.55	37.10	0.83	0.77	0.54	0.54
3	正丙醇	1 632.10	20.45	37.83	0.78	0.90	0.52	0.52
4	异丙醇	1 633.20	19.92	33.50	0.76	0.95	0.48	0.48
5	正丁醇	1 631.50	17.51	36.80	0.79	0.88	0.47	0.47
6	仲丁醇	1 633.60	16.56	32.0	0.76	0.95	0.48	0.48
7	三氯甲烷	1 635.15	3.80	23.10	0.44	0.80	0.58	0.58
8	二甲亚砜	1 641.10	46.45	19.30	0	0.76	1.00	1.00
9	二氯甲烷	1 640.64	8.93	20.40	0.30	0	0.82	0.82
10	二氯乙烷	1 643.80	10.36	16.70	0	0.28	0.81	0.81
11	吡啶	1 644.07	12.91	14.20	0	0.64	0.87	0.87
12	乙腈	1 640.90	35.94	18.90	0.19	0.31	0.75	0.75
13	丙酮	1 647.20	20.56	12.50	0.08	0.48	0.71	0.71
14	1,4-二氧六环	1 649.71	2.21	10.80	0	0.37	0.55	0.55
15	苯	1 652.47	2.27	8.20	0	0.1	0.59	0.59
16	四氢呋喃	1 652.81	7.58	8.00	0	0.55	0.58	0.58
17	甲苯	1 653.05	2.38	8.60	0	0.11	0.54	0.54
18	四氯化碳	1 652.65	2.24	8.60	0	0.94	0.28	0.28
19	环己烷	1 665.87	2.023	0	0	0	0	0
20	正己烷	1 668.42	1.88	0	0	0	-0.11	-0.11
21	四甲基脲	1 639.42						

a 溶剂的介电常数<sup>[14]</sup>; b 溶剂受体数<sup>[14]</sup>; c Kamlet-Taft溶剂参数<sup>[7, 14]</sup>

振动频率的影响, 由于分子偶极子弛豫作用是以低的多频率为特征的, 所以偶极定向作用不包括在振动相互作用中。在 TMU 分子和多种溶剂的相互作用中, KBM 参数不足以反映溶液中的溶质-溶剂相互作用, 如氢键, 空间位阻等作用。KBM 方程只能描述振动频移的大致趋势不能精确地定量振动频移, 因此  $\nu(\text{C}=\text{O})$  和 KBM 参数之间的线性关系不好。

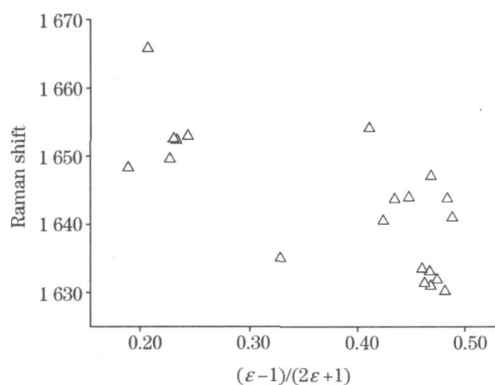


Fig 1 A plot of  $\nu(\text{C}=\text{O})$  vs KBM parameter  $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$

图 2 给出了 TMU 的  $\nu(\text{C}=\text{O})$  和溶剂受体数 AN 之间的关系。把图上的所有的点做直线拟合, 得到

$$\nu(\text{C}=\text{O}) = -0.949AN + 1660.04 \quad (1)$$

$$R^2 = 0.900 \quad SD = 3.665$$

标准偏差 SD 偏大, 直线的拟合结果不好。显然图上的各个点, 大致分布在两条直线上, 通过线性拟合得到两条直线, 所有的醇类溶剂在一条直线上(直线 A), 非醇类溶剂在

另一条直线上(直线 B)。

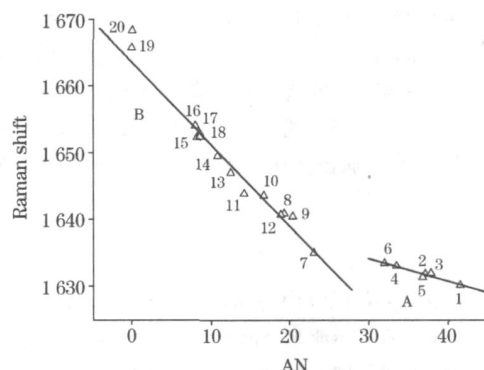


Fig 2 A plot of  $\nu(\text{C}=\text{O})$  vs the solvent acceptor number (AN)

直线 A 和直线 B 的线性拟合结果如下。

直线 A

$$\nu_A = -0.34AN + 1644.57 \quad (2)$$

$$R^2 = 0.932 \quad SD = 0.346$$

直线 B

$$\nu_B = -1.22AN + 1663.69 \quad (3)$$

$$R^2 = 0.976 \quad SD = 1.306$$

整体上看,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  随着 AN 的增大而减小, 表明随着受体数增加, 溶剂接受电子的能力增强, 与羰基相互作用变强, 导致 C=O 键上电子云密度降低, 键强减弱, C=O 键的振动频率向低波数频移。

直线 A 的斜率要比直线 B 的斜率小得多, 即 C=O 键

在醇溶剂中的频移随 AN 变化不如在非醇溶剂中的变化明显, 从  $1630.3 \sim 1635.5 \text{ cm}^{-1}$ , 仅有 5 波数的频移。TMU 分子和醇相互作用,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  主要受分子间氢键 ( $\text{C}=\text{O}$  与醇的  $\text{O}-\text{H}$  基团之间的氢键) 的影响, 而分子间氢键的强度受到溶质分子和溶剂分子极性的影响。在所有醇溶剂中, 甲醇极性最大, 与羰基形成的氢键作用最强, 相对于其他醇来说, 羰基的频率要小得多。而从图上看到, 不管甲醇还是其他醇中 TMU 的羰基的频率相差不多。这就要考虑到空间位阻的影响。在纯的醇溶剂中, 由于分子间氢键的作用, 几个醇分子会相互缔合, 形成一个大的缔合分子, 这个大分子与羰基相互作用时受到 TMU 分子 4 个甲基的空间位阻的影响。TMU 分子 4 个甲基的空间位阻作用对缔合大分子的影响要远大于单个分子。所以, 即使甲醇在所有的醇中给质子能力是最强的, 由于空间位阻的影响, 缔合的甲醇分子要接近羰基和其他的醇一样困难。因此, 在几个醇中 TMU 的羰基的频率相差不多。

### 2.3 TMU 分子 $\text{C}=\text{O}$ 键的拉曼频率与 LSER 的关系

LSER 是由 Kamlet<sup>[6, 7]</sup> 等提出的, 以多个溶剂参数  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  及  $\delta$  用于表示线性溶剂化自由能关系的多参数方程。 $\alpha$  是衡量溶剂氢键给予体酸性的尺度, 表示溶剂接受电子对或提供质子的能力;  $\beta$  是衡量溶剂氢键接受体碱性的尺度, 表示溶剂提供电子对或接受质子的能力;  $\pi^*$  是溶剂极性和极化率的联合效应, 表示发色团与周围群聚介质发生各种极性和极化相互作用的标记;  $\delta$  是校正多氯取代烃和芳香族溶剂的不连续极化率的量。 $\alpha$  和  $\beta$  主要描述了溶质和溶剂之间的专一性相互作用, 即溶剂分子作为路易斯酸与羰基的氧形成氢键的作用, 以  $\alpha$  来衡量; 电负性强的溶剂分子作为路易斯碱和羰基的碳的作用, 以  $\beta$  来衡量,  $\pi^*$  描述溶质溶剂间的非专一性相互作用: 偶极-偶极作用和偶极-诱导偶极作用。通过

对 TMU 分子羰基振动频率与 LSER 各参数间的多重线性回归, 得到羰基的振动频率与 LSER 个参数的关系如下

$$\begin{aligned} \nu(\text{C}=\text{O}) = & (1666.03 \pm 0.89) + \\ & (-23.11 \pm 1.23)\alpha + (-4.87 \pm 1.26)\beta + \\ & (-21.83 \pm 1.30)\pi^* + (-1.95 \pm 0.64)\delta \quad (4) \\ R^2 = & 0.986 \quad SD = 1.469 \end{aligned}$$

和 (1) 式相比, LSER 与羰基振动频率的相关性要好的多。从 (4) 式中可以看出溶剂是如何与羰基发生相互作用的, 在方程 (4) 中  $\alpha$  系数最大, 羰基频移对  $\alpha$  最敏感, 说明在质子性溶剂中溶质与溶剂间的氢键对羰基的频移有很大的影响。同时看到  $\pi^*$  的系数也很大, 表明在溶质和溶剂相互作用中, 非专一性作用对羰基的频移影响也很大, 是非质子溶剂中溶质-溶剂相互作用中的主要作用力。 $\beta$  的系数很小, 说明溶剂碱性对羰基振动的影响不大。

## 3 结 论

综上所述, TMU 分子的羰基振动频移和 KBM 参数没有明显的线性关系, 而与溶剂受体数 AN 之间的线性关系较好。对于醇类溶剂, 由于自身氢键的缔合作用, 与溶质分子相互作用时, 受到 TMU 分子甲基的空间位阻作用, TMU 分子的羰基振动在各种醇中的频移趋于接近。TMU 的羰基振动与溶剂受体数的关系, 可分为非质子性溶剂和质子性溶剂分别拟合两条直线, 相关性很好。

TMU 分子的羰基振动频率与 LSER 的四个溶剂参数之间有很好的相关性, 在质子性溶剂中, 对溶剂氢键给予体酸性敏感; 在非质子性溶剂中, 非专一性相互作用为诱导振动频移的主要原因。从 LSER 的拟合方程上, 可以很好地理解溶质-溶剂间的相互作用。

## 参 考 文 献

- [1] Bunn P. Journal of Mol Struct, 1999, 480-481: 379.
- [2] Nyquist R A, Streck R. Spectrochim. Acta 1995, 51A: 475.
- [3] Nyquist R A, Streck R, Jesdek G. Journal of Mol Struct, 1996, 377: 113.
- [4] Symons M C R. Chem. Soc Rev, 1983, 12: 1.
- [5] Hernandez B. Journal of Mol Struct, 2001, 565-566: 259.
- [6] Kamlet M J, Doherty R M. J Phys Chem., 1987, 91: 1996.
- [7] Kamlet M J, Abboud J L, Abraham M H, et al. J Org Chem., 1983, 48: 2887.
- [8] HUANG Baokun, REN Chunlian, LIZUWEI, et al (黄保坤, 任春年, 里佐威, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(10): 1942.
- [9] Marcus Y. Ion Solution. New York: John Wiley & Sons Limited, 1985, 103.
- [10] Cser L, Jancso G, Jovari P, et al. J Phys Chem. B 1998, 102(13): 2313.
- [11] Chaban I A, Rodnikova M N, Barthelemy J, et al. Journal of Molecular Liquids, 1999, 80: 27.
- [12] Umabayashi Y, Matsumoto K, Watanabe M, et al. Journal of Molecular Liquids, 2003, 103-104: 331.
- [13] ZHOU Mi, GAO Shurqin, LU Guohui, et al (周密, 高淑琴, 陆国会, 等). Chinese J Anal Chem. (分析化学), 2008, 36(3): 357.
- [14] Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 472-26-433.

# Solvent Effects on Raman Spectroscopy of 1, 1, 3, 3-Tetraethylurea in Organic Solvents

ZHANG Li-yang<sup>1, 2</sup>, LI Zu-wei<sup>\*</sup>, LU Guo-hui<sup>1</sup>, GAO Shu-qin<sup>1</sup>, JIANG Yong-heng<sup>1</sup>

1. College of Physics, Jilin University, Changchun 130021, China

2. School of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China

**Abstract** Raman spectra of 1, 1, 3, 3-tetraethylurea in 20 solvents were obtained to investigate the solute-solvent interactions and to correlate solvent properties such as the Kirkwood-Bauer-Magat (KBM) equation, the solvent acceptor number (AN) and the linear solvation energy relationships (LSER), respectively with the Raman shifts of carbonyl group. There is little linear relation between dielectric constants and the Raman shift. These solvents were divided into two sections by the acceptor number. The two sections exhibit a good correlation with AN, respectively. These frequencies show a better correlation with LSER than the solvent AN. How the solvents interact with the C=O can be obtained from the regression coefficients.

**Keywords** Raman spectroscopy; Solvent effects; Tetraethylurea; Linear solvation energy relationships

(Received Feb. 2, 2008; accepted May 6, 2008)

\* Corresponding author