

文章编号: 1672-8785(2012)09-0014-05

溶剂效应对红外光谱影响的研究进展

孟德素 庞艳玲

(菏泽学院化学与化工系, 山东 菏泽 274015)

摘 要: 溶剂效应诱导红外光谱的变化已经广泛应用于溶质-溶剂相互作用的光谱研究。介绍了红外光谱的溶剂效应, 并归纳总结了近些年来国内外溶剂效应对红外光谱影响的理论计算和实验的研究进展, 为进一步开展红外光谱溶剂效应的研究提供了参考意见。

关键词: 红外光谱; 溶剂效应; 研究进展

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.09.003

Research Progress of Influence of Solvent Effect on Infrared Spectrum

Meng De-su, Pang Yan-ling

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Heze College, Heze 274015, China)

Abstract: The change of solvent-induced infrared spectra has been widely used in the spectroscopic study of solute-solvent interaction. The solvent effect of infrared spectra is presented. The theoretical and experimental research progress of influence of solvent effect on infrared spectra at home and abroad in recent years is summarized. It is of reference value to the further study of the solvent effect of infrared spectra.

Key words: infrared spectrum; solvent effect; research progress

0 引言

近年来, 红外光谱仪器及检测方法已经广泛应用于天然有机物中的有机成分鉴定、化学反应机理探讨以及不同溶剂中溶质-溶剂间的相互作用分析等多个研究领域。用红外光谱方法研究溶剂效应开始于上世纪初, 发展于上世纪八九十年代。以 Nyquist 为代表的科学家们通过静电作用、电子位阻效应、氢键和范德华力等各种分子间作用机理探讨了溶剂效应的机理。

红外光谱是由分子的振动-转动能级的跃迁而引起的吸收光谱。化学键的红外光谱特征

频率不仅依赖于化合物的分子结构, 而且还受到其所处化学环境的影响, 如氢键、立体因素和溶剂场效应。由于受溶剂场效应和氢键的影响, 溶液中的溶质以多种微观形式存在, 其宏观表现就是理化性质的变化。红外光谱是测定溶液中各种相互作用的一种有效手段。红外光谱溶剂效应的相关分析就是使红外光谱特征频率与溶剂的理化性质之间形成关联, 建立一个可反映溶质-溶剂相互作用机理的理论模型, 从而为有机反应研究提供理论参考。溶剂诱导红外光谱变化的测量已经广泛用于溶质-溶剂相互作用的光

收稿日期: 2012-07-06

基金项目: 山东省教育厅高校科研发展计划项目 (J11LB58)

作者简介: 孟德素 (1978-), 女, 山东菏泽人, 讲师, 硕士, 主要从事有机分析和有机合成方面的研究。

E-mail: desumeng@163.com

谱研究。本文对近些年来国内外关于溶剂效应对红外光谱影响的研究进行总结。

1 溶剂效应

溶剂效应对于研究有机物的反应活性、光谱学性质以及溶液的化学物理性质等方面均起着非常重要的作用。绝大部分的有机反应都是在溶剂中进行的。在很多情况下, 溶剂对反应速率和反应机理的影响相当大。溶液是由溶质和溶剂组成的均匀混合体。除了溶质-溶剂相互作用之外, 溶液中还有溶质和溶剂自身的相互作用。分子间的相互作用主要包括范德华力、电荷转移相互作用、疏水力和氢键结合等。

溶剂的变化会改变溶质分子吸收谱带的频率和强度, 导致红外光谱特征频率产生位移。此位移反映了溶质与溶剂的相互作用。在极性溶剂中, 溶质的极性功能基(如 -C=O 和 -N=O 等)的伸缩振动频率会随溶剂极性的增加而降低, 但是此时其强度往往会逐渐增强。在非极性溶剂中, 溶质的极性功能基的伸缩频率可以近似用 Kirkwood-Bauer-Magat 方程来表示:

$$\frac{\nu_g - \nu_l}{\nu_g} = \frac{K(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad (1)$$

式中, ν_g 和 ν_l 分别为溶质在气态和液态时的伸缩频率, ϵ 为溶剂的介电常数, K 为一个常数。如果溶剂引起互变异构体发生改变, 那么光谱变化也会很显著。

2 溶剂效应对红外光谱影响的研究进展

目前, 研究溶剂效应的方法主要有理论计算法和实验法: 前者包括量子力学计算法和动力学模拟法; 而后者主要有红外光谱、核磁共振、紫外光谱和 X 衍射等仪器分析方法, 它们为半经验和经验理论计算法提供了实验依据。

2.1 用理论计算法研究溶剂效应

自洽反应场 (SCRF) 理论被广泛应用于溶剂效应研究中, 其中有半经验量子化学计算方法和 *ab initio* 分子轨道理论计算方法。Karelson

M M 等人^[1]用 AM1-MO-SCRF 方法研究了取代的吡啶和含有两个杂原子的五元杂环化合物的互变异构现象; Cha J N 等人^[2]用 MP2/6-31+G(2d,p) 研究了溶质-溶剂复合物 $\text{CD}_3\text{CN-DMF}$ 和 $\text{CD}_3\text{CN-DMSO}$ 的反平行构象。其中, 前者涉及氢键 $\text{C-D}\cdots\text{O=C}$ 和 $\text{C-H}\cdots\text{NC}$, 后者涉及氢键 $\text{C-D}\cdots\text{O=S}$ 和 $\text{C-H}\cdots\text{NC}$ 。

Roman S 等人^[3]用红外光谱法研究了三甲基磷酸酯在气相及一元溶剂中的构象, 并用 *ab initio* 计算法预测了溶质构象。研究人员认为, 在液态氙中, 极性较小的构象更稳定, 而在 CS_2 溶剂中极性较强的构象较稳定。在 CS_2 和液态氙溶剂中, 三甲基磷酸酯的两种构象的稳定性相反。同时他们还研究了不同溶剂中 IR 和 NMR 位移之间的相关性^[4]。Solomonov B N 等人^[5]研究了氯仿对甲醇与碱所形成的氢键 ($\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{B}$) 振动的影响。结果表明, $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{B}$ 和 $\text{Cl}_3\text{CH}\cdots\text{CH}_3\text{OH}$ 的协同作用会使 $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{B}$ 氢键增强。另外, 他们还利用溶剂参数 $\sqrt{\delta_{\text{cav}} h^s}$ 对此进行了定量计算。Hideto I 等人^[6]研究了甲基和乙基碘化物在溶液中 C-I 伸缩振动的红外光谱吸收强度分别受压力和溶剂影响的情况。该研究利用静电模型理论, 通过实验证实这种理论模型可以解释环境对 C-I 红外光谱吸收强度的影响规律。Solomonov B N 等人^[7]利用傅里叶变换红外光谱法研究了 $(\text{ROH})_2$ 与 B(吡啶、乙腈、四氧呋喃和乙醚)形成的缔合氢键 ($(\text{ROH})_2\cdots\text{B}$) 在纯 B 及正己烷、四氯化碳、苯和 1, 2-二氯乙烷中的谱带的位移变化。Dharmalingam K 等人^[8]利用傅里叶变换红外光谱法研究了一元醇 (M) 和丙烯酸酯 (N) 在不同的非极性溶剂中羟基和羰基的谱带位移变化。他们认为, M 的羟基和 N 的羰基可以缔合形成 1: 1 的氢键, $\text{M+N} \rightleftharpoons \text{MN}$, 氢键结合平衡常数可以用式 (2) 来表示。

$$K^0 \equiv \frac{C_{\text{MN}}}{C_{\text{M}} C_{\text{N}}} \quad (2)$$

式中, C_{MN} 、 C_{M} 和 C_{N} 分别为 MN、M 和 N 的浓度。

国内则较少有人对红外光谱溶剂效应进行研究。肖翠玲等人^[9]采用 8 种密度泛函方法对温室气体 SF_5CF_3 进行了几何构型优化和红外谱

振光谱计算。该分子为 Cs 构型。对于 SF₅CF₃ 谐振频率, B3LYP、B3P86 和 B3PW91 均能给出较好的预测结果。与实验值相比, 其平均绝对偏差分别为 29 cm⁻¹、22 cm⁻¹ 和 24 cm⁻¹。800 ~ 1200 cm⁻¹ 区域内的红外吸收强度约占总红外吸收强度的 58 %。李会学等人^[10] 用密度泛函理论 B3LYP 方法选取 6-311++G(d,p) 基组对三氯乙酸二聚体进行了量子化学计算, 并通过在相同水平下的振动频率分析找到了该势能面上的 4 个极小值点。通过对 H-O 伸缩振动频率进行计算可知, 与单体相比, 所有二聚体都发生了明显的红移, 而且三氯乙酸的实验红外谱图与二聚体的计算红外谱图基本相符。

2.2 用实验法研究溶剂效应

在红外光谱研究中, 溶剂影响的分子振动类型是 X-H 键 (X=C、N、O、S、卤素)、C-X (X= 卤素) 和 X=O 键 (X=C、N、P、S) 的伸缩振动。文献报道较多的是对 N-H 和 C=O 等化学键伸缩振动的研究, 主要集中于一元和二元溶剂体系。研究内容是通过实验数据和溶剂参数进行相关分析来探讨溶质-溶剂相互作用的规律。

2.2.1 一元溶剂效应研究

Koling O W^[11] 用红外光谱法测定了乙酸乙酯、丙酮和 2-丁酮在 27 种溶剂中的羰基伸缩振动频率。通过对溶剂的介电常数、光学介电常数和有效介电常数与溶质的羰基伸缩振动频率进行相关分析, 发现在非质子溶剂中引起羰基谱带位移的主要原因是偶极-诱导偶极作用。

Guo H W 等人利用 UV-Vis-NIR 及 FTIR 研究了溶剂对 5,10,15-三苯-20-(4-羟苯基)-卟啉的酸碱性质及其光谱变化的影响^[12]。Iftikhar K 等人^[13] 通过电子光谱法和红外光谱法研究了溶剂对铈(III)与 β -二酮、杂环胺复合物的 4f-4f 高灵敏转移的影响, 发现在研究的溶剂中吡啶对增大 4f-4f 光谱强度的作用最大。Yukihiro O 等人^[14] 用红外光谱法测定了聚聚 N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和 N,N-二乙基乙酰胺在 14 种溶剂中的

羰基伸缩振动频率。研究结果表明, 在质子溶剂中, 溶质与溶剂之间是以氢键相结合的。利用红外光谱可以研究聚合物的溶剂化作用。

国内从事溶剂效应研究的人员并不多。陈惠明等人^[15] 利用三个系列共 18 种取代苯甲酸配位的有机锡络合物在 13 种一元溶剂中的 ν (C=O) 变化规律研究了红外光谱溶剂效应的机理。张留洋等人^[16] 利用傅里叶变换红外光谱法研究了苯醌在 13 种溶剂中的费米共振现象。研究发现, 溶剂的介电常数与费米共振的强度比之间存在一定的函数关系, 这与实验得到的经验公式一致。刘青等人^[17] 利用红外光谱法研究了氧甲氢龙在 20 种有机溶剂中的溶剂效应, 发现溶质在不同溶剂中的羰基伸缩振动频率与溶剂接受数和参数之间具有良好的线性关系。

目前国内还报道了无机盐在有机溶剂中的红外效应。吴晓静等人^[18] 用红外光谱技术及量子化学方法研究了 LiCl、MgCl₂ 和 CaCl₂ 在乙醇溶液中的离子溶剂化作用现象。通过对金属氯化物在乙醇溶液中的红外光谱进行解析, 结合量子化学计算及电导率和浓度的关系可以表明金属离子与羟基上的氧发生的诱导作用。他们通过量子化学计算和溶液体系的稳定构型, 验证了溶液中发生的溶剂化现象。吴艳平等人^[19] 利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱技术研究了硝酸锂在 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中的离子溶剂化和离子缔合。DMF 分子中羰基伸缩振动谱带的移动和 O=C-N 变形振动谱带分裂表明, 锂离子与溶剂分子之间发生了强烈的相互作用。吴晓静等人^[20] 利用近红外光谱研究了 MgCl₂/甲醇溶液中的氢键种类及其变化和溶液离子化作用。轩小鹏^[21] 利用红外和拉曼光谱技术研究了不同浓度 LiClO₄/丙酮溶液中离子-溶剂和离子-离子的相互作用。陈园园等人^[22] 利用红外光谱研究了不同浓度氯化钙甲醇溶液中离子-溶剂和离子-离子的相互作用。溶剂分子谱带的变化说明钙离子与甲醇分子发生了强烈的相互作用。通过对光谱曲线进行拟合, 可以定量计算阳离子溶剂化数, 从而进一步揭示溶剂化过程的微观性质。

2.2.2 二元溶剂效应研究

由于二元溶剂效应的复杂性, 利用实验法研究二元溶剂效应的报道很少。对二元溶剂的选择大多是一极性溶剂与另一非极性溶剂, 如甲醇/正己烷、 CDCl_3 /正己烷和 $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 等。

Perjessy A 等人^[23]用红外光谱法研究了 1-取代-2-吡咯烷酮及相关化合物在二元溶剂(正己烷/ CDCl_3 、乙腈/ D_2O 甲醇/ D_2O 和 2-丁醇/ D_2O)中的溶质-溶剂相互作用。该研究对二元溶剂中溶质的各谱带进行了详细的归属, 并提出溶质-溶剂间除了有线性氢键之外, 还存在成角度氢键和环状氢键。Engberts J B 等人^[24]用红外光谱法测定了二元溶剂(甲醇/ H_2O 、乙醇/ D_2O 和叔丁醇/ D_2O 等)中 N-环己基-2-吡咯烷酮的羰基伸缩振动频率。研究结果表明, 溶质的羰基与溶剂之间存在两种类型的氢键。Richard A N 等人^[25]研究了丙烯酸酯和异丁烯酸酯在 $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ 二元混合溶液中的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的红外吸收频率。当二元溶剂体系中的 CHCl_3 含量增加时, 由于 CHCl_3 与 $\text{C}=\text{O}$ 形成氢键, 溶剂场作用的增加会使 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 降低。

刘清等人^[26]利用红外光谱法研究了 2-乙酰基噻吩在环己烷和醇二元体系中羰基谱带随环己烷摩尔分数变化而发生位移的规律; 得出了醇溶剂摩尔浓度与羰基吸收峰之间的线性关系式, 并结合分子间氢键理论分别解释了溶质 2-乙酰基噻吩与自由单体醇分子和多聚体醇分子之间的作用形式。刘清等人^[27]考察了 6-甲基豆香素的羰基红外吸收光谱变化, 并从质子溶剂酸性、空间位阻和自缔合作用等方面分析了醇溶剂对 6-甲基豆香素羰基振动的影响, 为溶剂效应在醇溶剂中的研究开拓了更为广阔的领域。

3 结束语

分析溶剂效应对红外光谱的影响主要是通过实验研究和理论计算两个方面来进行的。随着量子化学和分子力学等学科的进一步发展和成熟, 通过量子化学计算模型便可估算出溶质分子相应的振动频率和红外强度等; 然后再结

合红外光谱, 不仅能够探索溶质分子的存在状态, 而且还能够量化红外吸收光谱的频率, 这对溶剂效应的理论研究可起到推进作用。另外, 实验研究主要以一元溶剂为主。通过溶剂中溶质极性基团伸缩振动谱带变化规律与溶剂特性的相关研究, 分析和讨论不同溶剂与化合物的相互作用机理, 从而验证不同溶剂的经验参数和描述化合物溶剂效应的适用性。随着红外光谱检测技术的不断进步, 二元溶剂等复杂多元溶剂的溶剂效应研究也将会通过红外光谱而得到进一步开展。

参考文献

- [1] Karelson M M, Katritzky A R, Miroslaw S, et al. A Theoretical Treatment of Solvent Effects on the Tautomeric Equilibria of Five-membered Rings with Two Heteroatoms [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1990, **2**: 195-201.
- [2] Cha J N, Cho H G. An Infrared Study of CD_3CN in Isopropanol, Dimethyl Formamide, and Dimethyl Sulfoxide [J]. *J Mol Struct*, 2001, **570**: 97-107.
- [3] Navarro R, Hemanz A, Bratu I. Solvent Effects on the Frequency of the $\nu(\text{C}=\text{O})$ IR Band of Ethyl Acetate [J]. *J Mol Struct*, 1995, **348**: 253-256.
- [4] Roman S, Austin J B. Solvent Effects on Infrared, ^{13}C and ^{31}P NMR Spectra of Trimethyl Phosphate: Part 1. Single Solvent Systems [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 1999, **55**(5): 1049-1057.
- [5] Solomonov B N, Mikhail A V. New Thermochemical Parameter for Describing Solvent Effects on IR Stretching Vibration Frequencies Communication Assessment of Cooperativity Effects [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2006, **64**(2): 405-411.
- [6] Hideto I, Minoru K, Yoshihiro T. Effects of Pressure and Solvents on the Infrared Absorption Intensities of C-I Stretching Modes of Methyl and Ethyl Iodides in Solutions [J]. *Spectrochim Acta: Part A*, 2008, **69**(2): 327-332.
- [7] Solomonov B N, Mikhail A V, Dilyara I A. Solvent Effect on H-bond Cooperativity Factors in Ternary Complexes of Methanol, Octanol, 2,2,2-trifluoroethanol with Some Bases [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2007, **69**(3): 985-990.
- [8] Dharmalingam K, Ramachandran K, Sivagurunathan P. Hydrogen Bonding Interaction between Acrylic Esters and Monohydric Alcohols in Non-polar Solvents: An FTIR Study [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2007, **66**(1): 48-51.

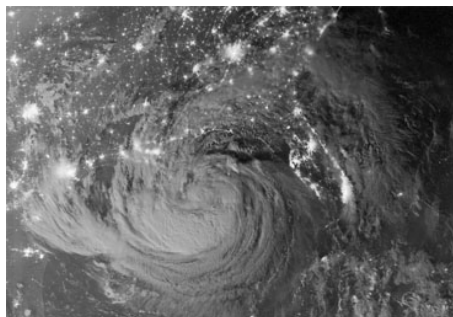
- [9] 肖翠玲, 徐文国, 冷启贞. SF₅CF₃ 几何构型及红外振动光谱的量子化学研究 [J]. 北京理工大学学报, 2005, **25**(5): 462–470.
- [10] 李会学, 潘素娟, 王晓峰. 三氯乙酸二聚体红外光谱的理论研究 [J]. 天水师范学院学报, 2008, **28**(2): 65–69.
- [11] Kolling O W. Reaction Field Models for the Solvent Influence upon the Fundamental Carbonyl Vibrational Peak of 2-Butanone in Aprotic Media [J]. *J Phys Chem*, 1996, **100**(40): 16087–16091.
- [12] Guo H W, Jiang J Q, Shi Y Y, et al. Solvent Effects on Spectrophotometric Titrations and Vibrational Spectroscopy of 5,10,15-triphenyl-20-(4-hydroxyphenyl)porphyrin in Aqueous DMF [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2007, **67**(1): 166–171.
- [13] Ansari A A, Hussain H A, Iflikha L K. Optical Absorption Spectroscopic Studies on Holmium(III) Complexes with β -diketone and Heterocyclic Amines: The Environment Effect on 4f-4f Hypersensitive Transitions [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2007, **68**(5): 1305–1312.
- [14] Yukiteru K, Takeyuki T, Yukihiro O. Molecular Interpretation for the Solvation of Poly(acrylamide)s. I. Solvent-Dependent Changes in the C=O Stretching Band Region of Poly(N,N-dialkylacrylamide)s [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(44): 20690–20696.
- [15] 陈惠明, 潘爱华, 李润卿, 等. 红外光谱中溶剂效应机理研究 (V)- 有机锡化合物红外光谱的溶剂效应 [J]. 天津大学学报, 1995, **28**(3): 415–420.
- [16] 张留洋, 王志刚, 王月萌, 等. 变换溶剂方法研究溶剂对 C=O 费米共振的影响 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(2): 570–573.
- [17] Liu Q, Liu Y Q, Zhang H. Solvent Effects on Infrared Spectroscopy of 17 β -hydroxy-17-methyl-2-oxa-5 α -androstane-3-one in Single Solvents [J]. *Spectrochim Acta: Part A*, 2006, **65**(1): 164–168.
- [18] 吴晓静, 宋路路, 潘燕. LiCl、MgCl₂ 和 CaCl₂ 乙醇溶液体系的溶剂化研究 [J]. 化学通报, 2010, **3**(1): 246–251.
- [19] 吴艳平, 陈松涛, 卢维奇. LiNO₃ 在 DMF 中的离子溶剂化和离子缔合的红外光谱 [J]. 应用化学, 2004, **21**(11): 1174–1177.
- [20] 吴晓静, 许晓娜. MgCl₂/ 甲醇溶液的近红外光谱研究及量子计算 [J]. 化学学报, 2009, **67**(6): 535–540.
- [21] 轩小鹏, 王键吉, 赵扬, 等. 高浓度 LiClO₄/ 丙酮溶液中离子-溶剂和离子-离子的相互作用 [J]. 化学学报, 2005, **63**(18): 1693–1698.
- [22] 陈园园, 吴晓静, 李发. 红外光谱法研究氯化钙甲醇溶液的溶剂化性质 [J]. 理化检验-化学分册, 2008, **44**(4): 310–313.
- [23] Perjessy A, Engberts J B. Infrared Study of Solvent-solute Interactions of 1-substituted 2-pyrrolidinones and Related Compounds [J]. *Monatshefte Fur Chemie*, 1995, **126**(8): 871–888.
- [24] Engberts J B, Alexander P, Michael J B, et al. Carbonyl Stretching Frequency Characteristics for the Strongly Hydrophobic Solute, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone in Binary Aqueous Mixtures at 298.15 K. Evidence for a Two-domain Model for 2-butoxyethanol-water Mixtures [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1992, **88**(17): 2493–2495.
- [25] Richard A N, Roman S. Infrared Solution Study of Alkyl Acrylates and Alkyl Methacrylates in CHCl₃ and/or CCl₄ Solutions [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1994, **8**(1): 71–85.
- [26] Liu Q, Xu X, Fang D J. Infrared Study on Solvent-solute Interactions of 2-acetylthiophene in Binary Mixtures [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2004, **60**(2): 397–400.
- [27] Zheng F Y, Zhen H, Fang D J, et al. Infrared Study of 6-methylcoumarin in Binary Solvent Mixtures [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2008, **71**(2): 710–713.

新闻动态 News

美国雷声公司产传感器拍摄到艾萨克飓风图像

据 www.raytheon.com 网站报道, 由美国雷声公司制造的一台传感器于今年 8 月下旬在艾萨克飓风袭击美国西部地区时拍摄到了一幅引人注目的夜间图像(见右图)。从图中可以看出, 美国城市的灯光非常清晰可见。这台可见光红外成像辐射计组合传感器装载在于 2011 年 10 月发射的美国 Suomi NPP 卫星上。它不仅可以测绘有助于形成风暴的海洋暖流, 而且还可以拍摄云

层的紫外和红外特征照片, 为风暴观察人员提供风暴是在加强还是在消散的信息。



□ 高国龙