

〈红外应用〉

硬脂酸亚甲基变角振动二维红外光谱研究

胡瑞省, 刘会茹, 周冉, 李丹, 秦婷, 于宏伟
(石家庄学院 化工学院, 河北 石家庄 050035)

摘要: 在 293~393 K 温度范围内, 分别采用一维红外光谱、二阶导数红外光谱和二维红外光谱测定硬脂酸亚甲基变角振动模式(δ_{CH_2})。实验发现: 在 1440~1480 cm^{-1} 范围内, 硬脂酸 δ_{CH_2} 存在“第一特征频率谱带”和未见文献报道的“第二特征频率谱带”, 并进一步研究了温度对于硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度及变化顺序的影响。本项研究显示出二维红外光谱在材料热变性分析中的重大作用。

关键词: 一维红外光谱; 二阶导数红外光谱; 二维红外光谱; 硬脂酸

中图分类号: O434.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2014)09-0757-05

Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of Stearic Acid Methylene Scissoring Bond Vibration

HU Rui-sheng, LIU Hui-ru, ZHOU Ran, LI Dan, QIN Ting, YU Hong-wei
(School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: Stearic acid methylene scissoring bond vibration(δ_{CH_2}) of one-dimensional infrared spectroscopy, second derivative infrared spectroscopy and two-dimensional infrared spectroscopy were measured in the temperature range from 293 K to 393 K. The first key band frequencies and the unreported second key band frequencies were discovered in the band region from 1440 to 1480 cm^{-1} . The temperature effect on band intensity and ordered change were discussed as well. The study demonstrated the key role of two-dimensional infrared spectroscopy in the analysis of material thermal denaturation.

Key words: one-dimensional infrared spectroscopy, second derivative infrared spectroscopy, two-dimensional infrared spectroscopy, stearic acid

0 引言

硬脂酸广泛应用于生物体系^[1-3]及材料改性等领域中^[4-8]。硬脂酸特殊的长链分子结构在很大程度上决定了其所应用的生物体系及材料的光谱特性及理化性质。研究硬脂酸分子结构的常见方法有: 透射电子显微镜法^[4-5]、X 射线衍射仪^[4-5]、原子力显微镜^[2]、红外光谱法等^[9-10]。其中红外光谱法由于具有方便、快捷、灵敏度高优点已经成为研究硬脂酸结构的最常见的方法。但是常规的红外光谱(一维红外光谱)中的谱峰重叠现象严重, 二阶导数红外光谱的分辨率则有所提高。二维红外光谱则是完全客观、清晰地显示了谱峰的位置, 因此对提高红外谱图的分辨率有一个重大的飞跃^[11-13]。本文采用二维红外光谱技术, 以硬脂酸亚甲基变角振动 δ_{CH_2} 的频率和吸收强度为主

要研究对象, 通过测定不同温度下, 硬脂酸 δ_{CH_2} 一维红外光谱、二阶导数红外光谱及二维红外光谱, 来进一步研究温度对于硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度及变化顺序的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

硬脂酸(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限责任公司)。

1.2 仪器与设备

Spectrum 100 型红外光谱仪, 美国 PE 公司; SYD TC-01 变温控件, 英国 Eurotherm 公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备方法

采用压片法, 硬脂酸 2 mg 与溴化钾 200 mg 混合,

收稿日期: 2013-10-11; 修订日期: 2014-08-19。

作者简介: 胡瑞省(1964-), 男, 河北省石家庄市人, 理学硕士, 教授, 主要从事红外光谱仪的教学工作。

通讯作者: 于宏伟(1979-), 男, 黑龙江省哈尔滨市人, 工学博士, 副教授, 主要从事红外光学理论研究工作。E-mail: yhw0411@163.com。

基金项目: 河北省科技厅科学技术研究与发展计划, 编号: 10215687; 石家庄学院校级科研平台资助项目, 编号: XJPT008。

研磨均匀后压片。

1.3.2 红外光谱仪操作条件

每次实验对于信号进行 32 次扫描累加, 测定范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.3 变温控件操作条件

测温范围 $293\sim 393\text{ K}$, 变温步长 5 K , 控温精度为 $\pm 0.1\text{ K}$ 。

1.4 数据获得及处理

一维红外光谱数据获得采用 PE 公司 Spectrum v 6.3.5 操作软件; 二阶导数红外光谱数据获得采用 PE 公司 Spectrum v 6.3.5 操作软件, 平滑点数为 13; 二维红外光谱数据获得采用清华大学编写的软件 TD Versin 4.2, 其中参数部分为: Interval=2, Contour Number=30; 图形处理采用 Origin 8.0。

2 结果讨论

把硬脂酸变温范围分为 3 个阶段: 分别是相变前 ($293\sim 333\text{ K}$)、相变过程中 ($338\sim 348\text{ K}$) 及相变后 ($353\sim 393\text{ K}$)。

2.1 相变前硬脂酸红外光谱研究

研究相变前硬脂酸一维红外光谱发现 (如图 1): 硬脂酸 δ_{CH_2} 在 1472 cm^{-1} 和 1464 cm^{-1} 部分裂分为双峰 (本文将其定义为硬脂酸 δ_{CH_2} “第一特征频率谱带”)。这主要是因为硬脂酸晶体中相邻分子碳氢链上的 CH_2 变形频率发生相互作用所致^[14-17]。而二阶导数红外光谱的分辨率则大大提高, δ_{CH_2} 裂分双峰可以得到很好的区分。

二维红外光谱反映的是动态的特征, 可显著提高传统一维红外谱图的分辨率。二维红外光谱包括同步二维红外光谱和异步二维红外光谱^[11-13]。同步二维红外光谱的对角线峰通常的一维红外谱峰位置相符, 如图 2(a), 对角线峰总是正峰, 代表吸收峰对一定物理微扰的敏感程度。同步二维红外光谱的重要信息来自对角线外的峰, 称为交叉峰, 任一交叉峰对应着 2 个波数的红外峰, 它表明相应于这 2 个红外吸收峰官能

团之间存在着分子内的相互作用或连接关系。研究了相变前硬脂酸同步二维红外光谱, 如图 2(a), 在 1448 、 1464 、 1467 和 1472 cm^{-1} 附近同时发现 4 个对角线峰, 其中 1448 和 1467 cm^{-1} 处的红外吸收峰是硬脂酸未见报道红外吸收峰, 本文将其定义为硬脂酸 δ_{CH_2} “第二特征频率谱带”。异步二维红外光谱仍呈正方形, 但图中无对角线峰, 仅有对角线以外的峰, 即交叉峰, 如图 2(b)。异步相关谱中的交叉峰表明与它相应的 2 个红外吸收的行为是独立的。因此这种交叉峰正好说明与这两个吸收所对应的官能团没有相互连接、相互作用的相关。研究了相变前硬脂酸的同步二维红外光谱和异步二维红外光谱, 相关数据见表 1。

表 1 中 $\Phi(v_1, v_2)$ 代表同步二维红外光谱, 而 $\Psi(v_1, v_2)$ 代表异步二维红外光谱。根据 Noda 规则^[11-13], 当 $\Phi(v_1, v_2)$ 和 $\Psi(v_1, v_2)$ 同号时, v_1 处光谱峰强度的变化早于 v_2 处光谱的变化; 当 $\Phi(v_1, v_2)$ 和 $\Psi(v_1, v_2)$ 异号时, v_1 处光谱峰强度的变化晚于 v_2 处光谱的变化; 当 $\Phi(v_1, v_2)$ 为 0 时, v_1 和 v_2 处光谱峰强度变化次序不能以 $\Psi(v_1, v_2)$ 的符号简单判断。由表 1 数据可知, 相变前, 随着测定温度的升高, 硬脂酸 1448 、 1464 、 1472 cm^{-1} 处的红外吸收强度下降, 而 1467 cm^{-1} 红外吸收强度增加。硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度变化的快慢顺序是 $1472 > 1448 > 1467 > 1464\text{ cm}^{-1}$ 。

2.2 相变过程中硬脂酸的红外光谱研究

研究了相变过程中硬脂酸一维红外光谱及二阶导数红外光谱 (如图 3) 发现: 随着测定温度的升高, 硬脂酸 δ_{CH_2} 的裂分双峰中高频位置的 1472 cm^{-1} 附近红外吸收峰趋于消失, 在 348 K 时完全消失, 而只在 1467 cm^{-1} 附近保留单一红外吸收峰。这主要是因为随着测定温度的升高, 部分破坏了硬脂酸的晶体结构。

研究相变过程中硬脂酸同步二维红外光谱和异步二维红外光谱, 如图 4。其相关解释见表 2。

根据表 2 的数据, 得到以下结论: 相变过程中, 随着测定温度的升高, 硬脂酸 1464 、 1467 和 1472 cm^{-1}

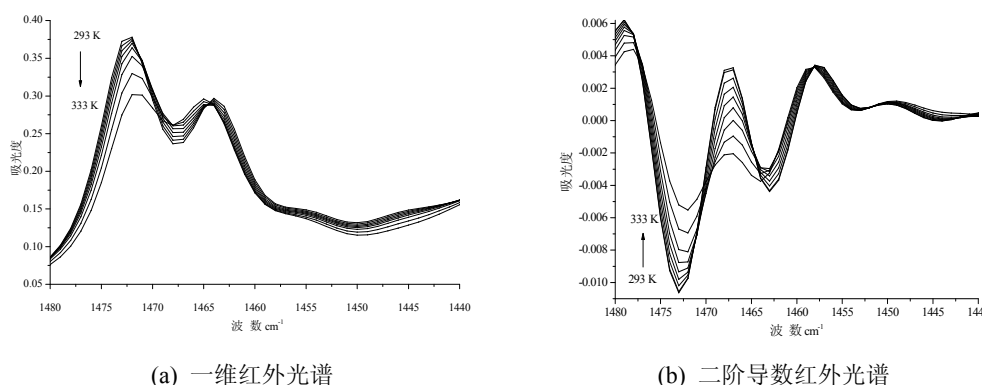


图 1 硬脂酸红外光谱 ($293\sim 333\text{ K}$)

Fig.1 Infrared spectroscopy of stearic acid ($293\sim 333\text{ K}$)

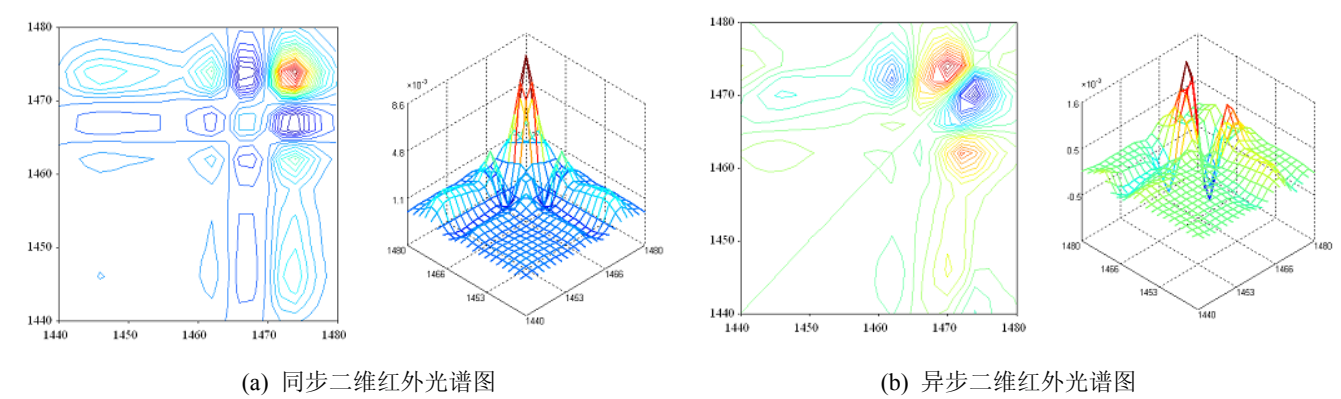


图2 硬脂酸二维红外光谱 (293~333 K) Fig.2 Two-dimensional infrared spectroscopy of stearic acid (293~333 K)

表1 相变前硬脂酸二维红外光谱解释

Table 1 Interpretations of before phase transformation two-dimensional infrared spectroscopy of stearic acid					
$\nu_1/(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2/(\text{cm}^{-1})$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	解释	
1448↓	1464↓	>0	>0	热微扰作用下 2 个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化正相关, 1448 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1464 cm^{-1}	
1448↓	1467↑	<0	<0	热微扰作用下 2 个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化负相关, 1448 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1467 cm^{-1}	
1448↓	1472↓	>0	<0	热微扰作用下 2 个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化正相关, 1472 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1448 cm^{-1}	
1464↓	1467↑	<0	<0	热微扰作用下 2 个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化负相关, 1467 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1464 cm^{-1} 。	
1464↓	1472↓	>0	<0	热微扰作用下 2 个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化正相关, 1472 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1464 cm^{-1} 。	
1467↑	1472↓	<0	>0	热微扰作用下 2 个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化负相关, 1472 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1467 cm^{-1} 。	

注: ↑代表随着测定温度的升高, 硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度增加; ↓代表随着测定温度的升高, 硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度降低。

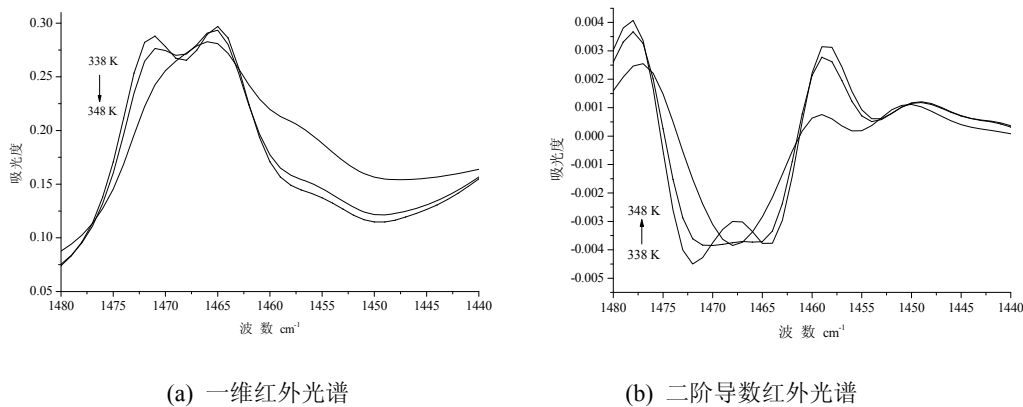


图3 硬脂酸红外光谱 (338~348 K) Fig.3 Infrared spectroscopy of stearic acid (338~348 K)

处的红外吸收强度下降, 而 1448 cm^{-1} 红外吸收强度增加。硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度变化的快慢顺序为: 1467>1448>1472>1464 cm^{-1} 。

2.3 相变后硬脂酸红外光谱研究

研究相变后硬脂酸一维红外光谱和二阶导数红外光谱 (如图 5) 发现: 硬脂酸 δ_{CH_2} 在 1472 cm^{-1} 和 1464 cm^{-1} 附近的裂分双峰完全消失, 而只在 1467 cm^{-1} 附近保留有单一红外吸收峰。这主要是因为测定温度超过硬脂酸的熔点, 完全破坏了硬脂酸的晶体结构, 硬脂酸处于液体状态, 因此其 δ_{CH_2} 裂分双峰消失。

最后研究相变后硬脂酸同步二维红外光谱和异步二维红外光谱, 如图 6。只在 1448、1467 cm^{-1} 同

时发现 2 个红外吸收峰,而 δ_{CH_2} 第一特征频率谱带完全消失,这可能是因为 δ_{CH_2} 第一特征谱带与硬脂酸的晶体结构有关,而硬脂酸 δ_{CH_2} 第二特征频率谱带则不受其理化状态改变的影响,相关二维红外光谱解释见表 3。

根据表 3 的数据,得到以下结论:相变后,随着测定温度的升高,硬脂酸 1448 和 1467 cm^{-1} 处的红外

吸收强度下降。而相应的 δ_{CH_2} 红外吸收强度变化的快慢顺序是: $1448\text{ cm}^{-1} > 1467\text{ cm}^{-1}$ 。

3 结 论

1) 硬脂酸 δ_{CH_2} 在 $1440\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ 范围内主要存在第一特征频率谱带 (1464 cm^{-1} 和 1472 cm^{-1}),和未见文献报道的第二特征频率谱带 (1448 cm^{-1} 和

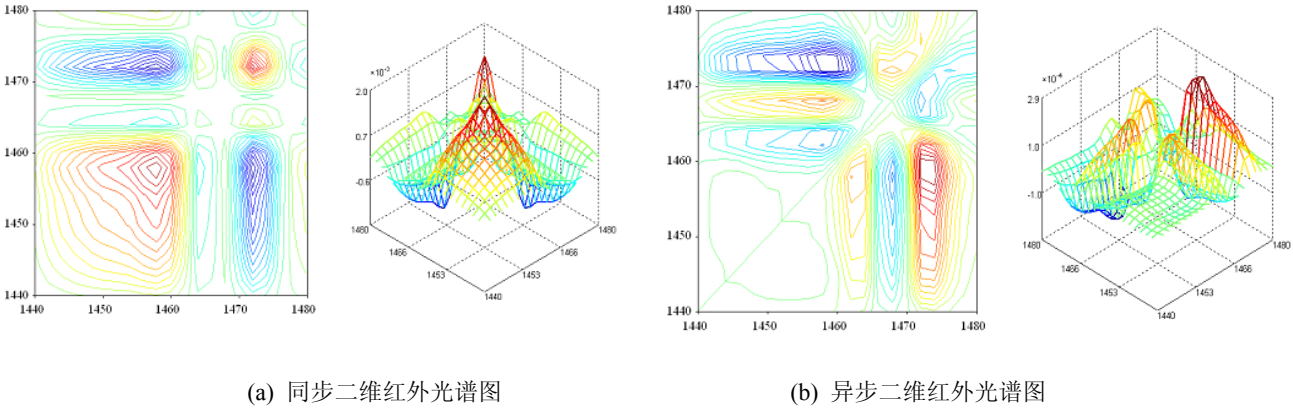


图 4 硬脂酸同步二维红外光谱 (338~348 K) Fig. 4 Two-dimensional infrared spectroscopy of stearic acid (338~348 K)

表 2 相变过程中硬脂酸二维红外光谱解释

Table 2 Interpretations of in the process of phase change two-dimensional infrared spectroscopy of stearic acid				
$\nu_1/(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2/(\text{cm}^{-1})$	$\Phi(\nu_1,\nu_2)$	$\Psi(\nu_1,\nu_2)$	解释
1448↑	1464↓	<0	<0	热微扰作用下两个变量处,光谱峰的红外吸收强度变化负相关, 1448 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1464 cm^{-1} 。
1448↑	1467↓	<0	>0	热微扰作用下两个变量处,光谱峰的红外吸收强度变化负相关, 1467 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1448 cm^{-1} 。
1448↑	1472↓	<0	<0	热微扰作用下两个变量处,光谱峰的红外吸收强度变化负相关, 1448 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1472 cm^{-1} 。
1464↓	1467 ↓	>0	<0	热微扰作用下两个变量处,光谱峰的红外吸收强度变化正相关, 1467 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1464 cm^{-1} 。
1464↓	1472 ↓	>0	<0	热微扰作用下两个变量处,光谱峰的红外吸收强度变化正相关, 1472 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1464 cm^{-1} 。
1467↓	1472↓	>0	>0	热微扰作用下两个变量处,光谱峰的红外吸收强度变化正相关, 1467 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1472 cm^{-1} 。

注: ↑代表随着测定温度的升高,硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度增加; ↓代表随着测定温度的升高,硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度降低。

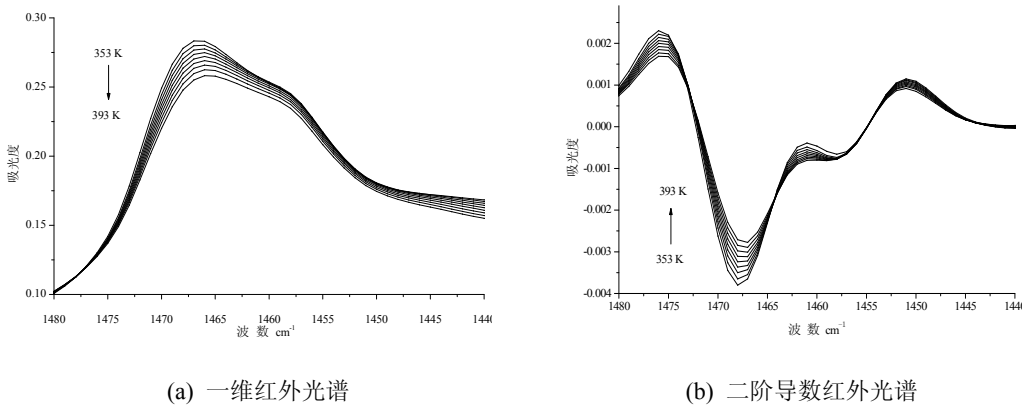


图 5 硬脂酸红外光谱 (353~393 K) Fig.5 Infrared spectroscopy of stearic acid (353~393 K)

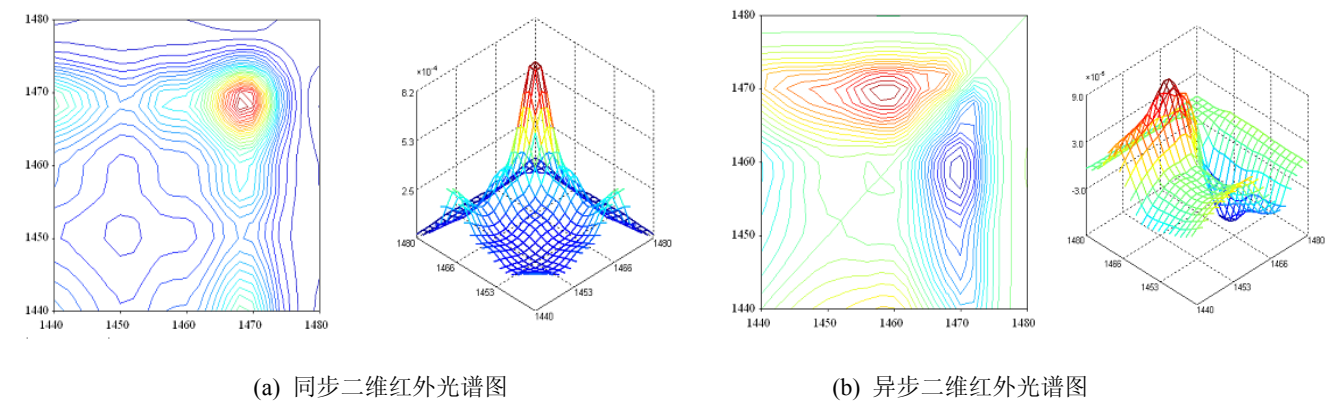


图 6 硬脂酸二维红外光谱 (353~393 K) Fig.6 Two-dimensional infrared spectroscopy of stearic acid (353~393 K)

表 3 相变后硬脂酸二维红外光谱解释

Table 3 Interpretations of after phase transformation two-dimensional infrared spectroscopy of stearic acid				
$\nu_1/(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2/(\text{cm}^{-1})$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	解释
1448↓	1467↓	>0	>0	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化正相关, 1448 cm^{-1} 峰吸收强度变化早于 1467 cm^{-1} 。

注: ↑代表随着测定温度的升高, 硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度增加; ↓代表随着测定温度的升高, 硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度降低。

1467 cm^{-1})。

2) 相变前, 随着测定温度的升高, 1448 cm^{-1} 、1464 cm^{-1} 和 1472 cm^{-1} 处的红外吸收强度下降, 而相应的 1467 cm^{-1} 处的红外吸收强度却增加。硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度变化的快慢顺序是: 1472 cm^{-1} > 1448 cm^{-1} > 1467 cm^{-1} > 1464 cm^{-1} 。

3) 相变过程中, 随着测定温度的升高, 1464、1467 和 1472 cm^{-1} 处的红外吸收强度下降, 而 1448 cm^{-1} 处的红外吸收强度增加。硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度变化的快慢顺序是: 1467 > 1448 > 1472 > 1464 cm^{-1} 。

4) 相变后, 随着测定温度的升高, 硬脂酸 δ_{CH_2} 第一特征频率谱带消失, 而 1448 和 1467 cm^{-1} 处的红外吸收强度下降。硬脂酸 δ_{CH_2} 红外吸收强度变化的快慢顺序是: 1448 cm^{-1} > 1467 cm^{-1} 。

5) 本项研究拓展了二维红外光谱在有机晶体材料热变性分析中研究方面的范围, 具有重要的理论研究价值。

参考文献:

[1] Kimura F, Umemura J, Takenaka T. FTIR-ATR studies on langmuir-blodgett films of stearic acid with 1-9 monolayers[J]. *Langmuir*, 1986, 2(1): 96-101.

[2] 常怡光, 孙润广, 郝长春. 磷酸酐乙醇胺与硬脂酸和十八醇二元混合体系单层膜的热力学特性和 AFM 观测[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 30(3): 559-565.

[3] 王一兵, 吴卫红, 芦菲, 等. TMB-TCNQ 和硬脂酸混合 LB 膜的制备及表征[J]. *光谱学与光谱学分析*, 2008, 28(5): 1140-1144.

[4] 廖建国, 张利, 左奕, 等. 硬脂酸改性纳米羟基磷灰石表面性能研究[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(7): 1267-1273.

[5] 吴东辉, 李丹, 扬娟, 等. 硬脂酸法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 固体酸及其催化性能的初步探讨[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(11): 1877-1880.

[6] 郑玉婴, 蔡伟龙, 傅明连, 等. 硬脂酸稀土对 PVC 热稳定性的作用机理研究[J]. *光谱学与光谱学分析*, 2004, 24(12): 1533-1536.

[7] 高峻, 雷景新, 李训刚. 聚乙烯醇与硬脂酸酯化反应及性能的研究[J]. *高分子学报*, 2001(1): 118-120.

[8] 刘文芳, 郭朝霞, 于建. St/交联乳液共聚合包覆硬脂酸改性碳酸钙颗粒的研究[J]. *高分子学报*, 2006(1): 59-64.

[9] Norman Jones R, Mckay A F, Sinclair R G. Band progressions in the infrared spectra of fatty acids and related compound^[J]. *J Am Chem Soc*, 1952, 74(10): 2575-2578.

[10] Susi H. Infrared anisotropy and structure of crystalline form c stearic acid and vaccenic[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81(7): 1535-1540.

[11] Maekawa H, Ballano G, Tonioilo C, et al. Linear and two-dimensional infrared spectroscopic study of the amide I and amide II modes in fully extended peptide chains [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115(18): 5168-5182.

[12] Maekwa H, Ge N. Comparative study of electrostatic modes for amide I and amide II modes: linear and two-dimensional infrared spectra [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(3): 1434-1446.

[13] Wang J P. Abinitio-bases all-mode two-dimensional infrared spectroscopy of sugar molecule [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111(31): 9193-9196.

[14] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M].2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[15] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M].2 版. 北京: 科学出版社, 1987.

[16] L. J. 贝拉米. 复杂分子的红外光谱[M].1 版. 北京: 科学出版社, 1975.

[17] 于宏伟, 鄢海丽, 姚清国, 等. 硬脂酸亚甲基面外弯曲振动变温 FT-IR 光谱研究[J]. *红外技术*, 2013, 35(7): 448-45.