

硫脲 $\text{v}_{\text{N-C=S}}$ 红外光谱研究

李莉¹, 王震洲², 师鹏³, 刘子玮⁴, 宋亚环⁴, 于宏伟⁴

(1. 石家庄学院 物理与电气信息工程学院, 河北 石家庄 050035; 2. 河北科技大学 信息科学与工程学院, 河北 石家庄 050018;
3. 河北轨道运输职业技术学院, 河北 石家庄 050000; 4. 石家庄学院 化工学院, 河北 石家庄 050035)

摘要: 测定硫脲分子 N-C=S 伸缩振动模式 ($\text{v}_{\text{N-C=S}}$) 的红外光谱 (IR)。研究发现: 在 $1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1450 \text{ cm}^{-1} \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1120 \text{ cm}^{-1} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ 的频率范围内, 硫脲分子 $\text{v}_{\text{N-C=S}}$ 分子中分别存在着 3 个特征谱带, 分别归属于 $\text{v}_{\text{N-C=S(1)-1}}$ 、 $\text{v}_{\text{N-C=S(2)}}$ 和 $\text{v}_{\text{N-C=S(3)}}$ 。最后采用二维红外光谱技术 (2D-IR) 进一步来研究温度变化对于硫脲 $\text{v}_{\text{N-C=S}}$ 红外吸收强度及其变化顺序的影响。本项研究拓展了二维红外光谱技术在 $\text{v}_{\text{N-C=S}}$ 的研究范围。

关键词: 硫脲; 红外光谱; 二维红外光谱

中图分类号: O434.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2017)01-0095-08

Infrared Spectroscopy Study of Thiourea $\text{v}_{\text{N-C=S}}$

LI Li¹, WANG Zhenzhou², SHI Peng³, LIU Ziwei⁴, SONG Yahuan⁴, YU Hongwei⁴

(1. Physical and Electrical Information Engineering Institute Shijiazhuang College, Shijiazhuang 050035, China;

2. Information Science and Engineering Institute Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

3. Hebei Vocational and Technical College Track Transportation, Shijiazhuang 050000, China;

4. School of Chemical Engineering Shijiazhuang College, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: The thioureas N-C=S stretching vibration modes($\text{v}_{\text{N-C=S}}$) were studied by infrared spectroscopy (IR). The key frequency bands were discovered in the band regions of 1500 cm^{-1} - 1430 cm^{-1} ($\text{v}_{\text{N-C=S(1)-1}}$)、 1450 cm^{-1} - 1350 cm^{-1} ($\text{v}_{\text{N-C=S(2)}}$) and 1120 cm^{-1} - 1050 cm^{-1} ($\text{v}_{\text{N-C=S(3)}}$). The temperature effect on $\text{v}_{\text{N-C=S}}$ intensity and change order were discussed also. The study demonstrated the key roles of two-dimensional infrared spectroscopy (2D-IR) in the analysis of thermal characters of $\text{v}_{\text{N-C=S}}$.

Key words: thiourea, infrared spectroscopy, two-dimensional infrared spectroscopy

见相关文献报道。

0 引言

硫脲 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Thiourea, CAS 62-56-6) 是一种重要的有机化工中间体, 广泛应用于制造药物、染料、树脂、压塑粉等的原料, 也用作橡胶的硫化促进剂、金属矿物的浮选剂等^[1-3]。硫脲的广泛应用与其特殊的分子结构有关 (图 1)。而红外光谱法 (IR) 由于分辨率较高, 可应用其分子结构研究^[4], 但相关研究却少见报道。因此本研究通过测定不同温度下 (303~393 K), 硫脲 N-C=S 伸缩振动模式 ($\text{v}_{\text{N-C=S}}$) 的 IR 光谱 (包括: 一维光谱、二阶和四阶导数红外光谱、去卷积光谱), 并进一步采用二维红外光谱 (2D-IR) 技术研究了温度变化对于硫脲 $\text{v}_{\text{N-C=S}}$ 的影响, 本项研究未

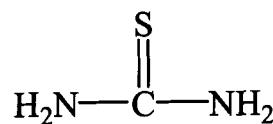


图 1 硫脲的分子结构

Fig.1 Molecular structure of thiourea

1 实验部分

1.1 材料

硫脲 (分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司)。

1.2 仪器

Spectrum 100 型红外光谱仪 (美国 PE 公司);

收稿日期: 2016-08-21; 修訂日期: 2016-09-16。

作者简介: 李莉 (1979-) 女, 河北省石家庄市人, 工学博士, 副教授, 现主要从事红外光学的教学与科研工作, E-mail: lili2008@mail2163.com。

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, 现主要从事红外光谱的教学与科研工作。E-mail: yhw0411@163.com。

基金项目: 河北省科技厅项目 (15210340), 石家庄市科技基金项目 (141131231A), 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZD2016201)。

Golden Gate型单反射变温附件, WEST 6100⁺型变温控件(英国 Specac 公司)。

1.3 方法

1.3.1 红外光谱仪操作条件

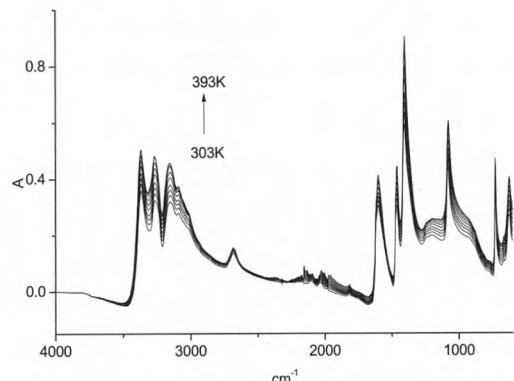
IR 光谱以空气为背景, 测温范围 303~393 K。

1.3.2 IR 光谱及 2D-IR 光谱数据获得

IR 光谱(包括: 一维光谱、二阶和四阶导数光谱, 去卷积光谱)的数据获得采用 Spectrum v6.3.5 软件; 2D-IR 光谱数据获得采用 TD Versin 4.2 软件。

2 结果与讨论

在 4000 cm⁻¹~600 cm⁻¹的频率范围内, 首先开展了硫脲的 IR 光谱研究(图 2)。研究发现: 硫脲 IR 光谱主要包括: NH₂伸缩振动模式(ν_{NH_2})、NH₂变角振动模式(δ_{NH_2})、NH₂扭曲振动模式(ρ_{NH_2})和 N-C=S 伸缩振动($\nu_{\text{N-C=S}}$)等。其中 $\nu_{\text{N-C=S}}$ 是硫脲特征红外吸收模式^[5-6], 因此本文重点开展硫脲 $\nu_{\text{N-C=S}}$ 的 IR 光谱及 2D-IR 光谱的研究。



(a) 硫脲一维光谱

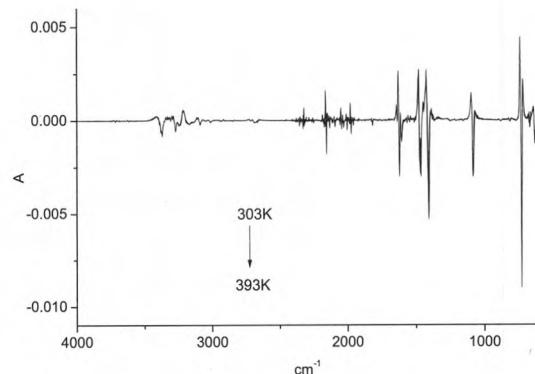
(a) One-dimensional spectra of thiourea

2.1 硫脲 $\nu_{\text{N-C=S}}$ 的 IR 及 2D-IR 光谱的研究

硫脲的 $\nu_{\text{N-C=S}}$ 包括: $\nu_{\text{N-C=S(I)}}$ 、 $\nu_{\text{N-C=S(II)}}$ 和 $\nu_{\text{N-C=S(III)}}$ 。其中 1500 cm⁻¹~1430 cm⁻¹ 频率范围内的红外吸收谱带归属于硫脲 $\nu_{\text{N-C=S(I)}}$; 1450 cm⁻¹~1350 cm⁻¹ 频率范围内的红外吸收谱带归属于硫脲 $\nu_{\text{N-C=S(II)}}$; 而 1120 cm⁻¹~1050 cm⁻¹ 的频率范围内的红外吸收谱带归属于硫脲 $\nu_{\text{N-C=S(III)}}$ 。

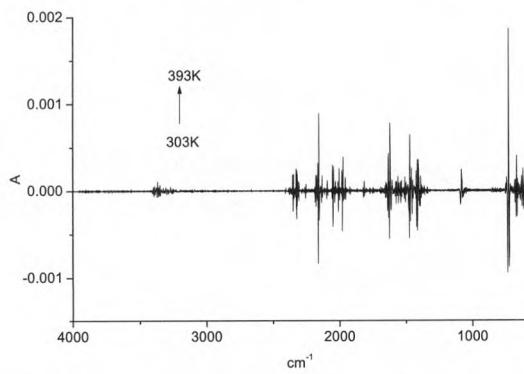
2.1.1 硫脲 $\nu_{\text{N-C=S(I)}}$ 的 IR 光谱研究

1500 cm⁻¹~1430 cm⁻¹ 频率范围内首先开展了硫脲一维光谱的研究(图 3(a)), 首先在 1460 cm⁻¹ 频率处发现了一个明显的红外吸收峰, 归属于 $\nu_{\text{N-C=S(I)}}$ 。进一步研究硫脲的二阶导数光谱(图 3(b)), 其中在 1460 cm⁻¹ 和 1470 cm⁻¹ 频率处发现了 2 个红外吸收峰; 研究了硫脲的四阶导数光谱和去卷积光谱(图 3(c)和 3(d)), 其中在 1458 cm⁻¹, 1464 cm⁻¹ 和 1472 cm⁻¹ 频率处发现了 3 个红外吸收峰。研究发现: 随着测定温度的升高, 硫脲 $\nu_{\text{N-C=S(I)}}$ 的红外吸收强度略有增加。



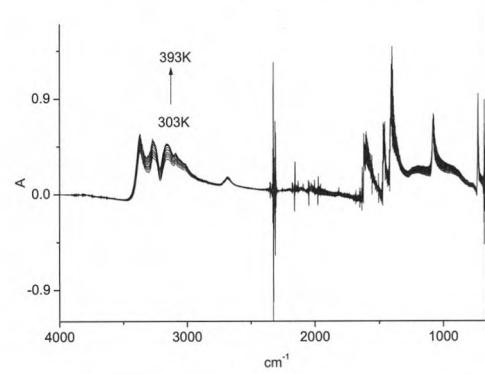
(b) 硫脲二阶导数光谱

(b) Second derivative spectra of thiourea



(c) 硫脲四阶导数光谱

(c) Fourth derivative spectra of thiourea



(d) 硫脲去卷积光谱

(d) Deconvolution spectra of thiourea

图 2 硫脲的 IR 光谱 (4000 cm⁻¹~600 cm⁻¹)

Fig.2 Infrared spectra of thiourea (4000 cm⁻¹-600 cm⁻¹)

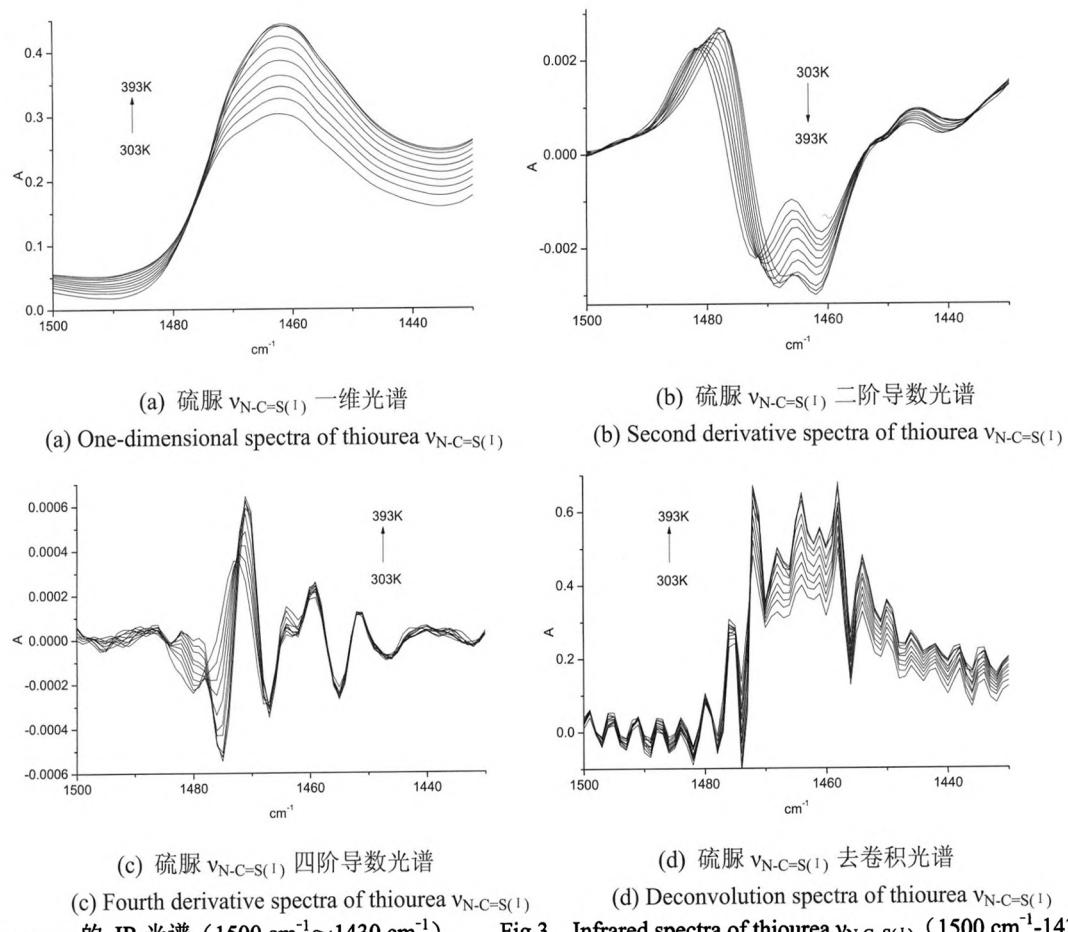
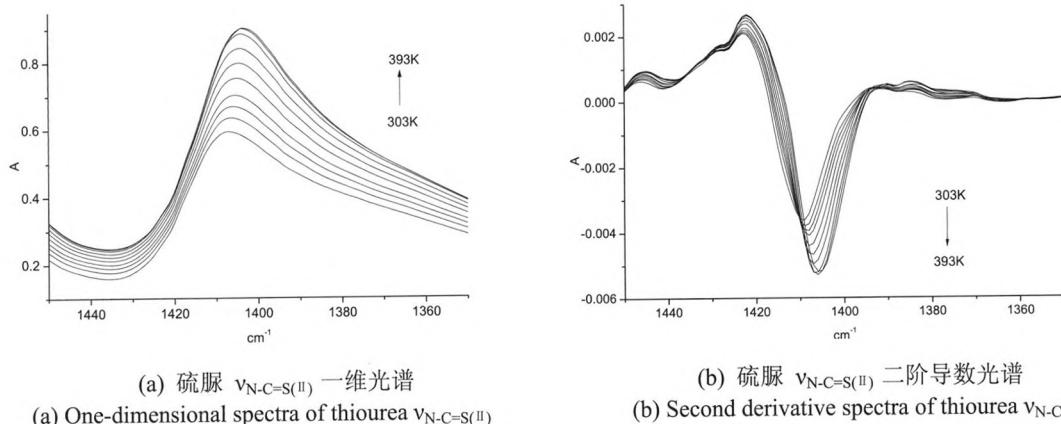


图3 硫脲 $\nu_{N-C=S(1)}$ 的 IR 光谱 ($1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$)

Fig.3 Infrared spectra of thiourea $\nu_{N-C=S(1)}$ (1500 cm^{-1} - 1430 cm^{-1})

2.1.2 硫脲的 $\nu_{N-C=S(II)}$ 的 IR 光谱的研究

$1450 \text{ cm}^{-1} \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 频率范围内继续开展了硫脲一维光谱的研究(图 4(a)), 其中在 1400 cm^{-1} 频率处发现了一个明显的红外吸收峰, 归属于 $\nu_{N-C=S(II)}$, 而硫脲的二阶导数光谱则得到了同样的红外光谱信息(图 4(b)), 而进一步研究硫脲的四阶导数光谱(图 4(c)), 其中在 1408 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 频率处发现了 2 个红外吸收峰。而硫脲的去卷积光谱则过于复杂, 1391 cm^{-1} 、 1396 cm^{-1} 、 1400 cm^{-1} 、 1404 cm^{-1} 、 1408 cm^{-1} 和 1411 cm^{-1} 频率处发现明显的红外吸顶峰。而随着测定温度的升高, 硫脲 $\nu_{N-C=S(II)}$ 对应的红外吸收强度略有增加。



(a) One-dimensional spectra of thiourea $\nu_{N-C=S(II)}$

(b) Second derivative spectra of thiourea $\nu_{N-C=S(II)}$

2.1.3 硫脲的 $\nu_{N-C=S(III)}$ 的 IR 光谱的研究

$1120 \text{ cm}^{-1} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ 的频率范围内开展了硫脲的一维红外光谱的研究, 其中 1080 cm^{-1} 频率处发现了一个明显的红外吸收峰, 归属于硫脲 $\nu_{N-C=S(III)}$ (图 5(a)), 而进一步研究了硫脲的二阶及四阶导数红外光谱的研究(图 5(b)和 5(c)), 则得到了同样的红外光谱数据。而进一步研究了硫脲的去卷积光谱(图 5(d)), 分别在 1068 cm^{-1} 、 1072 cm^{-1} 、 1076 cm^{-1} 、 1080 cm^{-1} 和 1083 cm^{-1} 频率处发现明显的红外吸收峰。而随着测定温度的升高, 硫脲 $\nu_{N-C=S(III)}$ 对应的红外吸收强度略有增加。

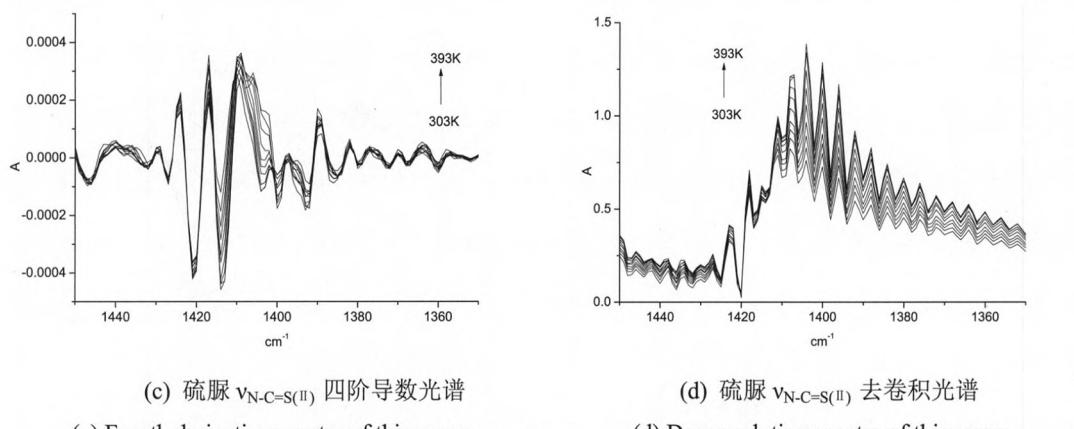


图4 硫脲 $v_{N-C=S(II)}$ 的IR光谱 ($1450 \text{ cm}^{-1} \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)
Fig.4 Infrared spectra of thiourea $v_{N-C=S(II)}$ ($1450 \text{ cm}^{-1} \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$)

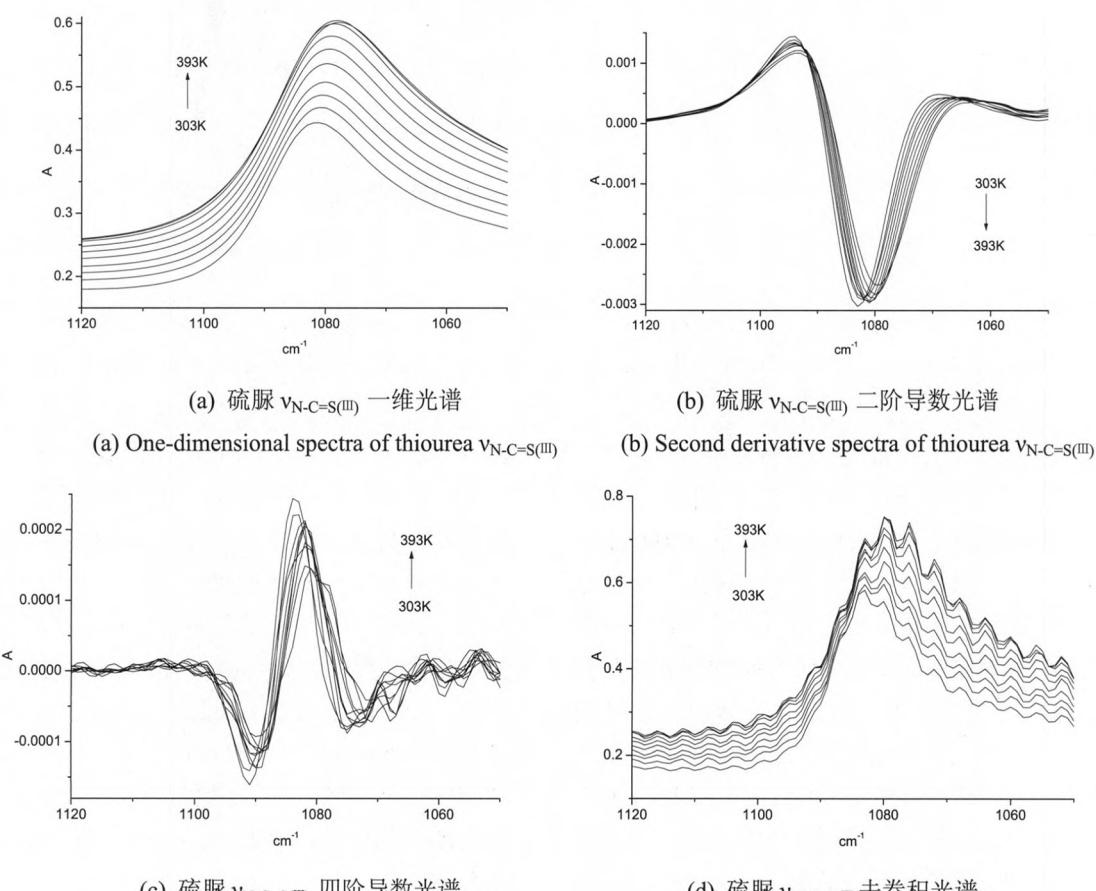


图5 硫脲 $v_{N-C=S(III)}$ 的IR光谱 ($1120 \text{ cm}^{-1} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$)
Fig.5 Infrared spectra of thiourea $v_{N-C=S(III)}$ ($1120 \text{ cm}^{-1} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$)

研究了硫脲IR光谱发现(表1): 硫脲的 $v_{N-C=S(I)}$ ($1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$)、 $v_{N-C=S(II)}$ ($1450 \text{ cm}^{-1} \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) 和 $v_{N-C=S(III)}$ ($1120 \text{ cm}^{-1} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$) 等3个红外吸收谱带对应的频率存在这较大的差异, 这主要是因为根据相关文献报道^[7-8], 硫脲的 $v_{N-C=S}$ 主要是由C=S伸缩振动模式($\nu_{C=S}$), C-N伸缩振动模式(ν_{C-N})及N-H变角振动模式(δ_{NH_2})综合作用的结果。其中

硫脲的 $v_{N-C=S(I)}$ 和 $v_{N-C=S(II)}$ 主要受 $\nu_{C=S}$ 和 δ_{NH_2} 作用的影响, 而硫脲的 $v_{N-C=S(III)}$ 则更多受 ν_{C-N} 影响。而硫脲的2D-IR光谱分辨率不但显著提高, 此外还可以有效区分被硫脲官能团重叠的红外吸收峰, 具有重要的理论研究价值^[9-12], 因此本文重点开展了硫脲 $v_{N-C=S}$ 的2D-IR光谱的研究。

表 1 硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 的 IR 光谱数据 Table 1 Infrared spectra data of thiourea $\nu_{N-C=S}$

硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 红外吸收模式	一维光谱/ cm^{-1}	二阶导数光谱/ cm^{-1}	四阶导数光谱/ cm^{-1}	去卷积光谱/ cm^{-1}
$\nu_{N-C=S(I)}$	1460	1460, 1470	1460, 1465, 1470	1458, 1464, 1472
$\nu_{N-C=S(II)}$	1400	1400	1408, 1420	1391, 1396, 1400, 1404, 1408, 1411
$\nu_{N-C=S(III)}$	1080	1080	1080	1068, 1072, 1076, 1080, 1083

2.2 硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 的 2D-IR 光谱研究

2D-IR 光谱包括^[9-14]: 同步 2D-IR 光谱和异步 2D-IR 光谱。

2.2.1 硫脲 $\nu_{N-C=S(I)}$ 的 2D-IR 光谱研究

在 $1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ 频率范围内, 首先开展了硫脲的 $\nu_{N-C=S(I)}$ 的同步 2D-IR 光谱的研究 (图 6)。首先在 (1460 cm^{-1} , 1460 cm^{-1}) 和 (1485 cm^{-1} , 1485 cm^{-1}) 频率附近发现两个自动峰, 其中 (1460 cm^{-1} , 1460 cm^{-1}) 频率处的自动峰相对强度最大, 这说明该

频率处的对应的红外吸收峰对于温度变化比较敏感, 此外在 (1460 cm^{-1} , 1485 cm^{-1}) 频率附近发现一个交叉峰, 这说明 1460 cm^{-1} 和 1485 cm^{-1} 频率处的红外吸收峰对应的官能团之间存在着较强的相互作用。

在 $1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ 频率范围内, 首先开展了硫脲的 $\nu_{N-C=S(I)}$ 的异步 2D-IR 光谱 (图 7), 其中在 (1460 cm^{-1} , 1470 cm^{-1}) 和 (1470 cm^{-1} , 1485 cm^{-1}) 频率附近发现两个明显的交叉峰, 相关 2D-IR 光谱解释见表 2。

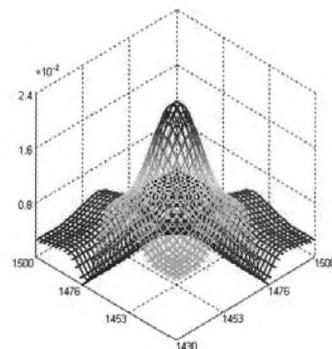
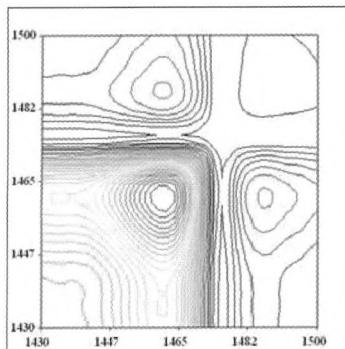


图 6 硫脲 $\nu_{N-C=S(I)}$ 同步 2D-IR 光谱 ($1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$)
Fig.6 Synchronous 2D-IR of thiourea $\nu_{N-C=S(I)}$ (1500 cm^{-1} - 1430 cm^{-1})

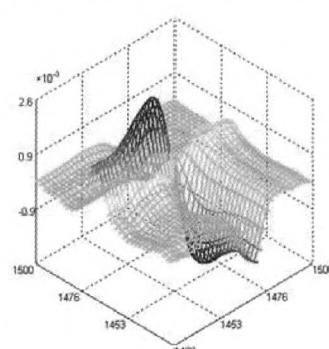
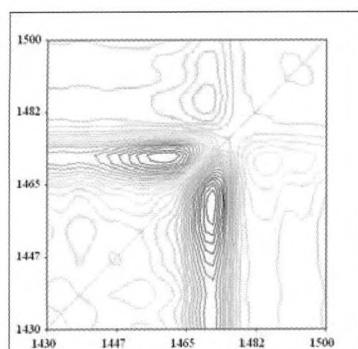


图 7 硫脲 $\nu_{N-C=S(I)}$ 异步 2D-IR 光谱 ($1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$)
Fig.7 Asynchronous 2D-IR spectra of thiourea $\nu_{N-C=S(I)}$ (1500 cm^{-1} - 1430 cm^{-1})

表 2 硫脲 $\nu_{N-C=S(I)}$ 的 2D-IR 光谱解释 ($1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$)

Table 2 Interpretations of two-dimensional infrared spectra of thiourea $\nu_{N-C=S(I)}$ (1500 cm^{-1} - 1430 cm^{-1})

$\nu_1, \nu_2 / \text{cm}^{-1}$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	硫脲 $\nu_{N-C=S(I)}$ 2D-IR 光谱解释
1460, 1470	+	+	$1460 \text{ cm}^{-1} > 1470 \text{ cm}^{-1}$
1460, 1485	+	-	$1485 \text{ cm}^{-1} > 1460 \text{ cm}^{-1}$
1470, 1485	+	-	$1485 \text{ cm}^{-1} > 1470 \text{ cm}^{-1}$

根据 Noda 规则^[9-14]和表 2 数据可知：硫脲 $v_{N-C=S(1)}$ 的红外吸收频带包括： 1460 cm^{-1} ($v_{N-C=S(1)-1}$)， 1470 cm^{-1} ($v_{N-C=S(1)-2}$) 和 1485 cm^{-1} ($v_{N-C=S(1)-3}$)。而随着测定温度的升高，硫脲 $v_{N-C=S(1)}$ 的红外吸收频率变化快慢的顺序为： 1485 cm^{-1} ($v_{N-C=S(1)-3}$) $> 1460\text{ cm}^{-1}$ ($v_{N-C=S(1)-1}$) $> 1470\text{ cm}^{-1}$ ($v_{N-C=S(1)-2}$)。

2.2.2 硫脲 $v_{N-C=S(II)}$ 的 2D-IR 光谱研究

在 $1450\text{ cm}^{-1} \sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内，首先开展

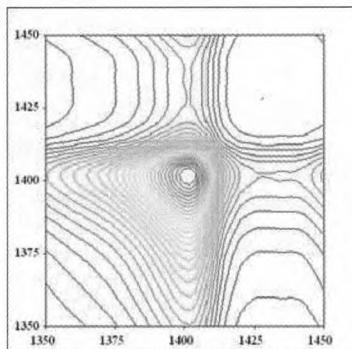


图 8 硫脲 $v_{N-C=S(II)}$ 同步 2D-IR 光谱 ($1450\text{ cm}^{-1} \sim 1350\text{ cm}^{-1}$)
Fig.8 Synchronous 2D-IR spectra of thiourea $v_{N-C=S(II)}$ (1450 cm^{-1} - 1350 cm^{-1})

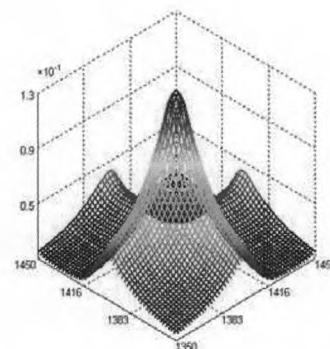


图 8 硫脲 $v_{N-C=S(II)}$ 同步 2D-IR 光谱 ($1450\text{ cm}^{-1} \sim 1350\text{ cm}^{-1}$)
Fig.8 Synchronous 2D-IR spectra of thiourea $v_{N-C=S(II)}$ (1450 cm^{-1} - 1350 cm^{-1})

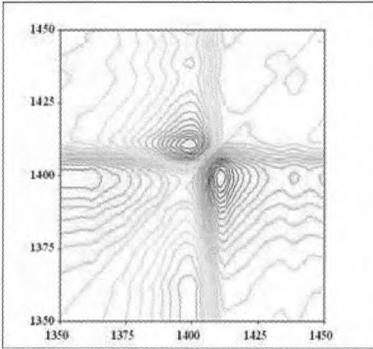


图 9 硫脲 $v_{N-C=S(II)}$ 异步 2D-IR 光谱 ($1450\text{ cm}^{-1} \sim 1350\text{ cm}^{-1}$)
Fig.9 Asynchronous 2D-IR spectra of thiourea $v_{N-C=S(II)}$ (1450 cm^{-1} - 1350 cm^{-1})
表 3 硫脲 $v_{N-C=S(II)}$ 的 2D-IR 光谱解释 ($1450\text{ cm}^{-1} \sim 1350\text{ cm}^{-1}$)

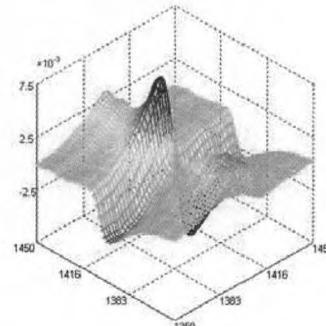


Table 3 Interpretations of 2D-IR spectra of thiourea $v_{N-C=S(II)}$ (1450 cm^{-1} - 1350 cm^{-1})

$v_1, v_2 / \text{cm}^{-1}$	$\Phi(v_1, v_2)$	$\Psi(v_1, v_2)$	硫脲 $v_{N-C=S(II)}$ 2D-IR 光谱解释
$1400, 1410$	+	+	$1400\text{ cm}^{-1} > 1410\text{ cm}^{-1}$

根据 Noda 规则^[9-14]和表 3 数据可知：硫脲 $v_{N-C=S(II)}$ 的红外吸收频带包括： 1400 cm^{-1} ($v_{N-C=S(II)-1}$) 和 1410 cm^{-1} ($v_{N-C=S(II)-2}$)。随着测定温度的升高，硫脲 $v_{N-C=S(II)}$ 的红外吸收频率变化快慢的顺序为： 1400 cm^{-1} ($v_{N-C=S(II)-1}$) $> 1410\text{ cm}^{-1}$ ($v_{N-C=S(II)-2}$)。

2.2.3 硫脲 $v_{N-C=S(III)}$ 的 2D-IR 光谱研究

在 $1120\text{ cm}^{-1} \sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内，首先开展了硫脲 $v_{N-C=S(III)}$ 同步 2D-IR 光谱的研究，在 $(1070\text{ cm}^{-1}, 1070\text{ cm}^{-1})$ 频率处发现一个强度较大的自动峰（图 10），说明该频率处的红外吸收峰对于温度变化比较敏感。

了硫脲的 $v_{N-C=S(II)}$ 的同步 2D-IR 光谱的研究（图 8），其中在 $(1405\text{ cm}^{-1}, 1405\text{ cm}^{-1})$ 频率附近发现一个相对强度较大的自动峰，说明该频率处的红外吸收峰对于温度变化非常敏感。

在 $1450\text{ cm}^{-1} \sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内，首先开展了硫脲的 $v_{N-C=S(II)}$ 的异步 2D-IR 光谱（图 9），其中在 $(1400\text{ cm}^{-1}, 1410\text{ cm}^{-1})$ 频率附近发现一个明显的交叉峰，相关 2D-IR 光谱数据见表 3。

进一步开展了硫脲 $v_{N-C=S(III)}$ 异步 2D-IR 光谱的研究（图 11）。其中在 $(1070\text{ cm}^{-1}, 1082\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1082\text{ cm}^{-1}, 1098\text{ cm}^{-1})$ 频率位置处发现了两个交叉峰，而相关 2D-IR 光谱解释见表 4。

根据 Noda 规则^[9-14]和表 4 数据可知，热微扰的条件下，硫脲 $v_{N-C=S(III)}$ 的红外吸收频率包括： 1070 cm^{-1} 、 1082 cm^{-1} 和 1098 cm^{-1} ，而随着测定温度的升高，硫脲 $v_{N-C=S(III)}$ 红外吸收强度变化快慢的顺序为： $1070\text{ cm}^{-1} > 1098\text{ cm}^{-1} > 1082\text{ cm}^{-1}$ 。

由表 5 数据可知：硫脲同时存在着 $v_{N-C=S(1)}$ 、

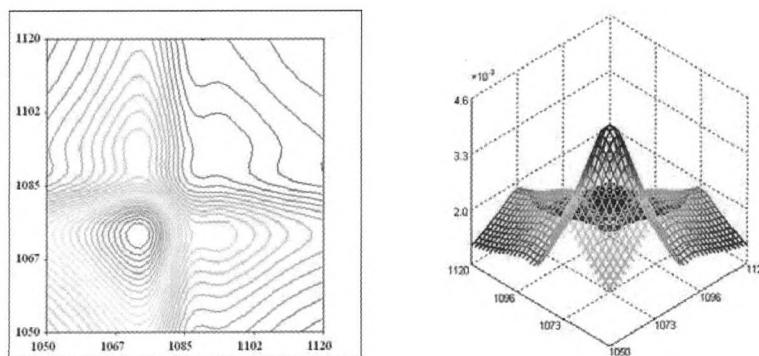


图 10 硫脲 $\nu_{N-C=S(III)}$ 同步 2D-IR 光谱 ($1120 \text{ cm}^{-1} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$)
Fig.10 Synchronous 2D-IR spectra of thiourea $\nu_{N-C=S(III)}$ (1120 cm^{-1} - 1050 cm^{-1})

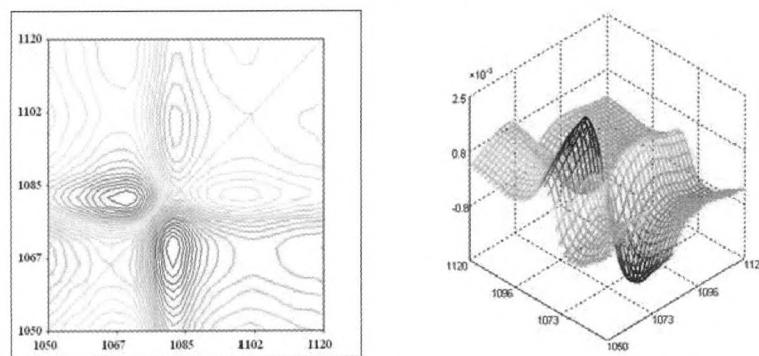


图 11 硫脲 $\nu_{N-C=S(III)}$ 异步 2D-IR 光谱 ($1120 \text{ cm}^{-1} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$)
Fig.11 Asynchronous 2D-IR spectra of thiourea $\nu_{N-C=S(III)}$ (1120 cm^{-1} - 1050 cm^{-1})

表 4 硫脲 $\nu_{N-C=S(III)}$ 的 2D-IR 光谱解释 ($1120 \text{ cm}^{-1} \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$)
Table 4 Interpretations of two-dimensional infrared spectra of thiourea $\nu_{N-C=S(III)}$ (1120 cm^{-1} - 1050 cm^{-1})

$\nu_1, \nu_2 / \text{cm}^{-1}$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	硫脲 $\nu_{N-C=S(III)}$ 2D-IR 光谱解释
1070, 1082	+	+	$1070 \text{ cm}^{-1} > 1082 \text{ cm}^{-1}$
1070, 1098	+	+	$1070 \text{ cm}^{-1} > 1098 \text{ cm}^{-1}$
1082, 1098	+	-	$1098 \text{ cm}^{-1} > 1082 \text{ cm}^{-1}$

表 5 硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 的 2D-IR 光谱数据
Table 5 Two-dimensional infrared spectra data of thiourea $\nu_{N-C=S}$

硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 红外吸收模式	硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 的 2D-IR 光谱数据/ cm^{-1}	热微扰下硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 红外吸收强度变化趋势
$\nu_{N-C=S(1)}$	$1460 \text{ cm}^{-1}, 1470 \text{ cm}^{-1}, 1485 \text{ cm}^{-1}$	$1485 \text{ cm}^{-1} > 1460 \text{ cm}^{-1} > 1470 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{N-C=S(II)}$	$1400 \text{ cm}^{-1}, 1410 \text{ cm}^{-1}$	$1400 \text{ cm}^{-1} > 1410 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{N-C=S(III)}$	$1070 \text{ cm}^{-1}, 1082 \text{ cm}^{-1}, 1098 \text{ cm}^{-1}$	$1070 \text{ cm}^{-1} > 1098 \text{ cm}^{-1} > 1082 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{N-C=S(II)}$ 和 $\nu_{N-C=S(III)}$ 等 3 个红外吸收谱带。其中硫脲 $\nu_{N-C=S(1)}$ 的红外吸收频率包括: 1460 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(1)-1}$), 1470 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(1)-2}$) 和 1485 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(1)-3}$), 热微扰条件下, 硫脲 $\nu_{N-C=S(1)}$ 红外吸收强度变化快慢的顺序为: 1485 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(1)-3}$) $> 1460 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{N-C=S(1)-1}$) $> 1470 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{N-C=S(1)-2}$); 硫脲 $\nu_{N-C=S(II)}$ 的红外吸收频率包括: 1400 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(II)-1}$) 和 1410 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(II)-2}$), 热微扰条件下, 硫脲 $\nu_{N-C=S(II)}$ 红外吸收强度变化快慢的顺序为: 1400 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(II)-1}$)

$> 1410 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{N-C=S(II)-2}$); 硫脲 $\nu_{N-C=S(III)}$ 红外吸收频率包括: 1070 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(III)-1}$), 1082 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(III)-2}$) 和 1098 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(III)-3}$), 热微扰条件下, 硫脲 $\nu_{N-C=S(III)}$ 红外吸收强度变化快慢的顺序为: 1070 cm^{-1} ($\nu_{N-C=S(III)-1}$) $> 1098 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{N-C=S(III)-3}$) $> 1082 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{N-C=S(III)-2}$)。

3 结论

采用 ATR-FTIR 技术分别研究了硫脲的 IR 光谱

和 2D-IR 光谱。研究发现：硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 同时存在着 $\nu_{N-C=S(I)}$ 、 $\nu_{N-C=S(II)}$ 和 $\nu_{N-C=S(III)}$ 等 3 个特征红外吸收模式，并进一步探讨了热扰动因素对于硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 红外吸收强度变化趋势的影响。硫脲 $\nu_{N-C=S}$ 的红外光谱对于研究硫脲-金属配位化学理论具有重要的理论指导意义。

参考文献：

- [1] Nziko V, Scheiner S. Interactions between thiourea and imines prelude to catalysis[J]. *J. Org Chem*, 2015, **80**(20): 10334-10341.
- [2] JIA Y, ZHAO Y M, HE Y X, et al. Chemisorbed sulfate-driven oscillatory electro-oxidation of thiourea on gold[J]. *J. Phys Chem C*, 2015, **119**(44): 24837-24843.
- [3] WU Y J, Guernon J, Park H, et al. Expedient synthesis of Furo[2,3-d][1,3]thiazinamines and Pyrano[2,3-d][1,3]thiazinamines from enones and thiourea[J]. *J. Org Chem*, 2016, **81**(8): 3386-3390.
- [4] 章健民, 史晓波, 邬文斌, 等. 金(Ⅰ)硫脲络盐的红外吸收光谱[J]. 贵金属, 1982, 3(4): 37-40.
ZHANG Jianmin, SHI Xiaobo, WU Wenbin, et al. The infrared absorption spectrum of thiourea complex salt gold(I)[J]. *Precious Metals*, 1982, 3(4): 37-40.
- [5] 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: 304-304.
- WENG Shifu. *Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation*[M]. 2 version. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 304-304.
- [6] 赵瑶兴, 孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 21-27.
ZHAO Yaoxing, SUN Xiangyu. *Molecular Structure of Organic Spectral Identification*[M]. Beijing: Science Press, 2004: 21-27.
- [7] 中本一雄. 无机和配合物的红外和拉曼光谱[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986: 364-366.
Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 364-364.
- [8] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987, 341-342.
XIE Jingxi. *Application of Infrared Spectroscopy in Organic Chemistry and Pharmaceutical Chemistry*[M]. Beijing: Science Press, 1987, 341-342.
- [9] Maekawa H, Ballaro 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.
- [10] Noda I. Two-dimensional infrared (2D IR) spectroscopy: theory and applications[J]. *Applied Spectroscopy*, 1990, **44**(4): 550-551.
- [11] Maekawa 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.
- [12] WANG J P. Ab initio-bases all-mode two-dimensional infrared spectroscopy of sugar molecule[J]. *J. Phys Chem B*, 2007, **111**(31): 9193-9196.
- [13] 于宏伟, 郎海丽, 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): 448-452.
YU Hongwei, YUN Haili, YAO Qingguo, et al. Varying temperature effect on FT-IR spectrum of stearic acid methylene out-of-plane wagging vibration[J]. *Infrared Technology*, 2013, **35**(7): 448-452.
- [14] 常明, 武玉洁, 张海燕, 等. 聚乙烯亚甲基面内摇摆振动二维红外光谱研究[J]. 红外技术, 2015, **37**(2): 161-165.
CHANG Ming, WU Yujie, ZHANG Haiyan, et al. Two-dimensional infrared spectroscopy study of polyethylene CH₂ rocking vibration[J]. *Infrared Technology*, 2015, **37**(2): 161-165.