

二甲基亚砜防冻机理的拉曼光谱分析

欧阳顺利, 周密, 曹彪, 陆国会, 高淑琴, 里佐威

(吉林大学物理学院, 长春 130021)

摘要 采用拉曼光谱对不同体积比的二甲基亚砜(DMSO)水溶液进行测量, 并利用 Origin 7.5 对水的光谱带进行分峰, 求得拉曼光谱峰面积比值. 应用混合模型对实验结果进行了分析, 分析结果表明, 防冻剂二甲基亚砜与水混合时, 其 S=O 基团与水分子的 OH 基团形成氢键(S=O...H—O), 有效地阻止了四面体结构冰的生成, 并证实了二甲基亚砜与水的体积比为 1:1 时, 防冻效果最佳.

关键词 二甲基亚砜(DMSO); 氢键; 拉曼光谱

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)10-2055-04

水分子在不同温度、压强下会以气、液和固态 3 种物态形式存在. 在 0 ~ 100 °C 温度区间内水分子以液体状态存在, 每个水分子之间通过氢键形成大小不同的缔合水分子. 有关水结构的理论模型很多, 一般分为连续模型和混合模型两大类. 连续模型^[1~8]是指液体水中的水分子保持完整的氢键, 体系中只有这些氢键的能量, 几何构型是一种连续性的分布; 而混合模型^[9~16]将液态水描述为包括不同数目氢键的各种水分子的平衡混合物.

冰的晶体结构是典型的氢键结构. 在整个冰的晶体结构中, 每个 H 原子都参与了氢键的形成, 每个 O 原子周围都有 4 个 H 原子, 2 个 H 原子距离 O 原子较近, 以共价键结合, 另外 2 个 H 原子距离 O 原子较远, 则以氢键相连, 这使原来水分子中的键角(105°)稍微扩张, 使得各键之间均成为四面体角(109°28'), 形成比较稳定的四面体骨架结构^[17].

二甲基亚砜(DMSO)是一种重要的化学试剂, 经常用作缓冲剂等, 也是一种防冻剂, 与水混合后, 由于 S=O 键的氧原子与 O—H 键中的氢原子能够结合形成氢键. 氢键的生成有效地阻止了当温度降到零度下时形成水分子间氢键而构成冰的四面体结构.

拉曼光谱是研究物质结构非常有效的手段^[18,19], 本文采用拉曼光谱法证实了二甲基亚砜中 S=O 键与水分子中 O—H 键之间氢键的生成, 也证实了当 DMSO 与 H₂O 的体积比为 1:1 时, 可以获得最佳的防冻效果.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二甲基亚砜液体购于北京北化精细化学品有限责任公司(分析纯), 实验前没有经过进一步提纯. 水为二次去离子水.

Raman(inVia)型共聚焦拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司), 选用 20 倍镜头, 采用氩离子激光器作为激发光源, 激发波长为 514.5 nm, 功率为 7.0 mW, 仪器分辨率为 2 cm⁻¹, 积分时间为 10 s.

1.2 实验过程

在实验中选择二甲基亚砜作为溶质, 量取适量的二甲基亚砜, 然后用去离子水将其配制成各种体积比的水溶液, 采用毛细管方法测量样品(毛细管内径为 0.9 mm, 外径为 1.1 mm).

收稿日期: 2007-12-29.

基金资助: 国家自然科学基金(批准号: 10774057)资助.

联系人简介: 里佐威, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事分子光谱方面的研究. E-mail: zouwei_Li@163.com

2 结果与讨论

由图 1(A) 可以看到, 在 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 有一个拉曼光谱带, 即 DMSO 水溶液中 $\text{S}=\text{O}$ 双键的拉曼光谱带. 随着 DMSO 浓度的增加, 光谱带的峰值约从 1010 到 1060 cm^{-1} ($\Delta\nu = 50 \text{ cm}^{-1}$ 向高波数方向有较大的移动). 其移动的机理可能为, 这个拉曼光谱带主要是由两部分组成, 低波数的峰位 (1010 cm^{-1}) 可能是与水中 $\text{O}-\text{H}$ 键形成氢键的 $\text{S}=\text{O}$ 双键的拉曼光谱带, 是水分子中 OH 键与 DMSO 中 $\text{S}=\text{O}$ 双键相互作用的结果, 即 $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 之间形成氢键作用. 由于氢键作用使 $\text{S}=\text{O}$ 双键的键长发生变化, 从而使振动频率也发生了变化, 即振动频率变低. 高波数的峰位 (1060 cm^{-1}) 可能是没有与水中 $\text{O}-\text{H}$ 键形成氢键的 $\text{S}=\text{O}$ 双键的拉曼光谱带. 可观察到随着 DMSO 体积的增加, 没有形成氢键的 $\text{S}=\text{O}$ 谱带逐渐增加, 即低波数部分的峰位消失.

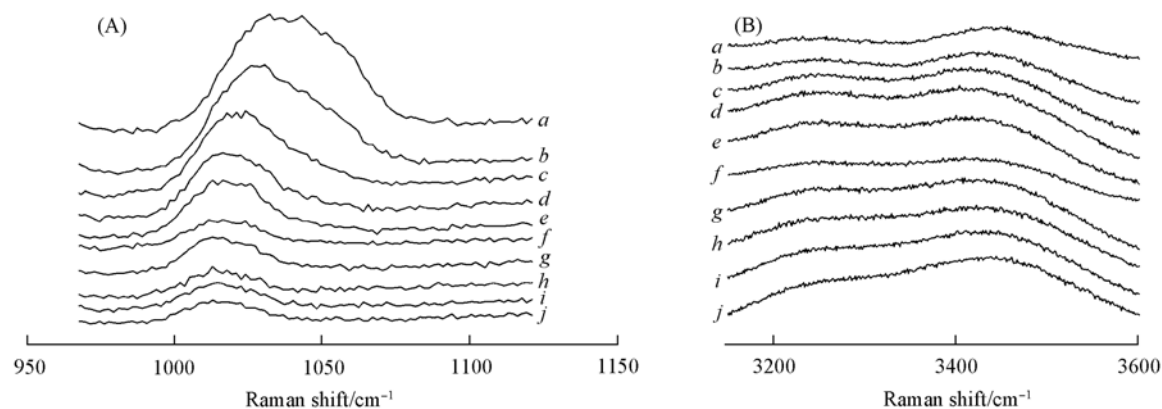


Fig. 1 Raman stretching bands of $\text{S}=\text{O}$ (A) and $\text{O}-\text{H}$ (B) in aqueous solutions of DMSO

Volume ratios of DMSO solutions : a. 4:1; b. 3:1; c. 2:1; d. 4:3; e. 1:1; f. 3:4; g. 1:2; h. 1:4; i. 2:9; j. 1:5.

图 1(B) 为不同体积比的二甲基亚砜水溶液在 $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的拉曼光谱图. 由图 1(B) 可看到, 光谱带主要由高波数的峰位 (3433 cm^{-1}) 和低波数的峰位 (3250 cm^{-1}) 两部分组成^[20]. 高波数的拉曼光谱是由水分子中的 $\text{O}-\text{H}$ 产生的, 而低波数的拉曼光谱是与 DMSO 中 $\text{S}=\text{O}$ 结合成氢键的水中的 $\text{O}-\text{H}$ (即 $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$) 伸缩振动引起的^[21]. 由图 1(B) 可以观察到, 随着 DMSO 体积的增加, 低波数的拉曼强度增加, 即与 $\text{S}=\text{O}$ 生成氢键的 $\text{O}-\text{H}$ 成分增加, 而纯 $\text{O}-\text{H}$ 振动的高波数部分的拉曼强度相对减小, 在 DMSO 与水的体积比约为 1:1 时, 2 个光谱带的强度几乎相等. 而再增加 DMSO 的体积时, 低波数拉曼光谱峰强度有所下降.

为了表征这一事实, 用 Origin 7.5 软件对光谱带 (图 2) 进行分峰后求积分面积. 用 A_1 表示与 $\text{S}=\text{O}$ 形成氢键的 $\text{O}-\text{H}$ 振动 (低波数) 拉曼光谱带积分强度. 用 A_0 表示没有与 $\text{S}=\text{O}$ 形成氢键的 $\text{O}-\text{H}$ 振动 (高波数) 拉曼光谱带积分强度. 用在不同体积比 DMSO 水溶液中获得两个强度比 $R = A_1/A_0$ 对体积比进行曲线拟合 (图 3). 图 3 表明, DMSO 与 H_2O 的体积比大于 1:1 以后, 两个强度比几乎不发生变

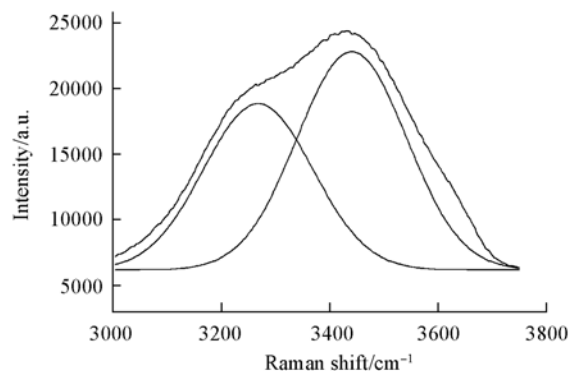


Fig. 2 Origin 7.5 analysis of Raman spectra of water in water-dimethyl sulfoxide (DMSO) mixtures

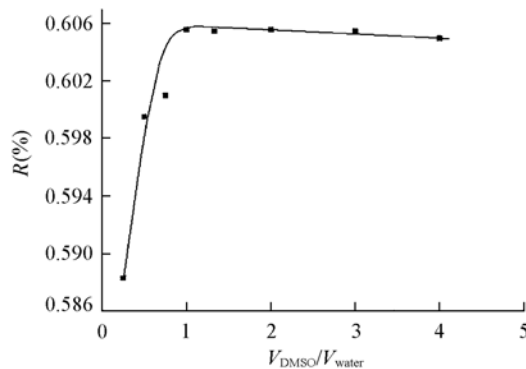


Fig. 3 Relationship between R and concentrations of DMSO

化, 即 DMSO 的 $S=O$ 与水的 $O-H$ 之间的氢键不再生成, 甚至两个强度比还有所下降. 其下降的原因可能是, 随着二甲基亚砜体积的增加, 二甲基亚砜分子之间的相互作用增强, 使得二甲基亚砜与水形成的氢键数量有所下降. 从而证明了 DMSO 与水体积比为 1:1 时可获得与高浓度相同的防冻效果. 这与 Rasmussen 等^[22]的动力学研究结果有相似之处.

图 4 为冰、水及 DMSO 和水混合溶液的拉曼光谱, 由图 4 可以看到, 由于 $S=O$ 双键与 $O-H$ 键生成氢键, DMSO 水溶液的拉曼光谱与冰和水的拉曼光谱明显不同. 在冰的拉曼光谱中, 两光谱带峰值与水的拉曼光谱峰值比较明显地位于较长的波长区, 并且较长波长处的峰位的光谱带宽较窄, 峰值强度较高; 而在水的拉曼光谱中, 主要的一个 OH 光谱带位于较短的波长区, 强度较大. 与冰和水的拉曼光谱相比较, 在 DMSO 水溶液的 $O-H$ 拉曼光谱中, 两个光谱带(纯 OH 与 $S=O \cdots O-H$)位于冰和水的两个高强度光谱带峰位之间, 其强度随着 DMSO 体积的变化而变化(图 2). 3 种光谱差别更详细的机理正在研究之中. 图 5 为冰^[17]、水^[23]及水和 DMSO 相互作用的分子结构图^[24].

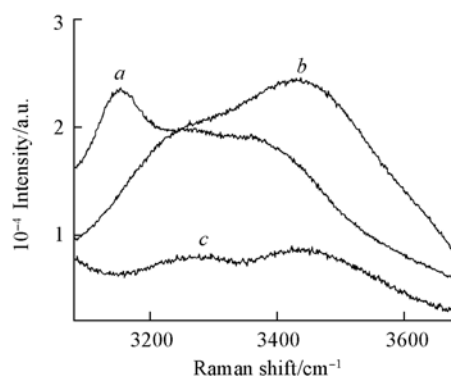


Fig. 4 Raman spectra of ice(a), pure water(b) and water in water-dimethyl sulfoxide (DMSO) mixtures(volume ratio 1:1)(c)

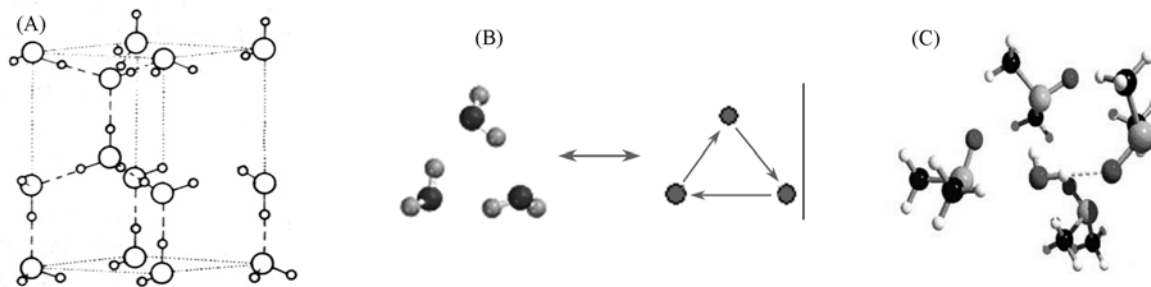


Fig. 5 Structure of ice(A), water cluster(B) and calculated structures of hydrogen-bonded water monomers in an environment of four DMSO molecules(C)

综上所述, 拉曼光谱研究结果证明, DMSO 与水混合时, $S=O \cdots H-O$ 之间形成氢键, 阻止了水分子间氢键形成四面体结构的冰. 而且还证明当二甲基亚砜和水的体积比为 1:1 时, 防冻效果最佳. 采用拉曼光谱分析了 DMSO 的防冻机理, 为拉曼光谱技术应用于防冻剂防冻效果的研究提供了科学的实验依据.

参 考 文 献

- [1] Pople J. A. . Proc. Roy. Soc. Ser. A[J], 1951, **205**: 163—178
- [2] Schiffer J. , Hornig D. F. . J. Chem. Phys. [J], 1968, **49**: 4150—4160
- [3] Schultz J. W. , Hornig D. F. . J. Phys. Chem. [J], 1961, **65**: 2131—2138
- [4] Wall T. T. , Hornig D. F. . J. Chem. Phys. [J], 1965, **43**: 2079—2087
- [5] Falk M. , Ford T. A. . Can. J. Chem. [J], 1966, **44**: 1699—1707
- [6] Curnutte B. , Bandekar J. . J. Mol. Spectrosc. [J], 1972, **41**: 500—503
- [7] Wyss H. R. , Falk M. . Can. J. Chem. [J], 1970, **48**: 607—614
- [8] Schiffer J. . J. Chem. Phys. [J], 1969, **50**: 566—567
- [9] Walrafen G. E. . J. Chem. Phys. [J], 1967, **47**: 114—126
- [10] More O'Ferrall R. A. , Koeppl G. M. , Kresge A. J. , *et al.* . J. Amer. Chem. Soc. [J], 1971, **93**: 1—9
- [11] Choppin G. R. , Violante M. R. . J. Chem. Phys. [J], 1972, **56**: 5890—5898
- [12] Clarke E. C. W. , Glew D. N. . Can. J. Chem. [J], 1972, **50**: 1655—1665
- [13] Walrafen G. E. , Blatz L. A. . J. Chem. Phys. [J], 1972, **56**: 4216—4222
- [14] Walrafen G. E. . J. Chem. Phys. [J], 1968, **48**: 244—251

- [15] Nemethy G. , Scheraga H. A. . J. Chem. Phys. [J], 1962, **36**: 3382—3400
- [16] Walrafen G. E. . J. Chem. Phys. [J], 1970, **52**: 4176—4198
- [17] PAN Dao-Ai(潘道皑), ZHAO Cheng-Da(赵成大), ZHENG Zai-Xing(郑载兴), *et al.* . Material Structure(物质结构)[M], Beijing: High Education Press, 1989: 568
- [18] YUAN Ya-Xian(袁亚仙), MA Jun-Yin(马军银), WANG Mei(王梅), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(11): 2140—2143
- [19] LI Yan-Cai(李艳彩), ZHOU Ji(周吉), SONG Yan-Tao(宋延涛), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(8): 1454—1457
- [20] Hare D. E. , Sorensen C. M. . J. Chem. Phys. [J], 1990, **93**: 25—33
- [21] Surjit Singh, Peter J. Krueger. J. Raman Spectroscopy[J], 1982, **13**(2): 178—188
- [22] Rasmussen D. H. , MacKenzie A. P. . Nature[J], 1968, **220**: 1315—1317
- [23] Toshiko Miyake , Misako Aida. J. Mol. Des. [J], 2003, **2**(1): 24—32
- [24] Wulf A. , Ralf Ludwig. Chem. Phys. Chem. [J], 2006, **7**: 266—272

Raman Spectral Analysis of the Anti-freezing Mechanism of Dimethyl Sulfoxide

OUYANG Shun-Li, ZHOU Mi, CAO Biao, LU Guo-Hui, Gao Shu-Qin, LI Zuo-Wei*
(College of Physics, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract A series of mixtures of dimethyl sulfoxide(DMSO) and water with various volume ratios were measured by Raman spectrum. we also used computer software to seek Raman peak area ratio *via* peak separation method of spectral band of water. Based on the experimental results and analysis with mixture model, it was known that after mixing antifreezer dimethyl sulfoxide and water , its S=O groups and O—H groups of water molecule can form the hydrogen bond to prevent the formation of tetrahedral structure ice. Simultaneously, it was also proved that the effect of antifreezer dimethyl sulfoxide is the best , as volume ratio of dimethyl sulfoxide to water is 1:1.

Keywords Dimethyl sulfoxide; Hydrogen bonding; Raman spectrum

(Ed. : S, I)