

丙酮 C=O 键在溶剂中频移变化的几种理论模型比较

黄保坤, 任春年, 里佐威*, 李占龙, 李兆凯, 陆国会

吉林大学物理学院, 吉林 长春 130023

摘要 测量了丙酮在 16 种溶剂中 C=O 键的伸缩振动拉曼光谱, 并且在 Gaussian03 程序下采用自恰反应场方法(SCRF)对丙酮在各种溶剂中的拉曼光谱进行了理论计算。用三种溶剂模型的电子给体-受体模型、Kirkwood 模型和自恰反应场模型对实验结果进行了分析比较, 结果表明 Gutmann 提出的电子给体-受体模型与实验结果符合的最好, 而自恰反应场理论结果要好于 Kirkwood 模型。通过对三种模型的机理进行分析, 得出给体-受体模型在解释电负性比较强的分子键振动光谱比较好, 自恰反应场模型不但考虑了介电常数 ϵ , 而且考虑了分子大小、构型等因素的影响, 模型复杂, 计算量比较大, 但是因为考虑的因素比较多, 所以与实验结果也符合的比较好, 而 Kirkwood 模型的主要参数为 ϵ , 模型简单, 计算简便, 能大致反映频移的趋势, 说明介电常数是影响频移的一个主要因素。

关键词 电子给体-电子受体模型; 溶剂效应; Kirkwood 模型; SCRF 模型

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)10-1942-03

引言

很多化学反应、生物过程是在液体环境中进行的^[1,2]。溶液中溶质分子与溶剂分子有各种分子间相互作用, 会引起溶质分子性质、能量等发生转化, 并随溶剂种类不同而发生变化, 这种现象人们称为溶剂效应。关于溶剂效应的机理人们提出了各种理论和定量关系式。如 Onsager 模型^[3], Kirkwood 模型^[4], 自恰反应场理论^[5], 电子给体-受体理论^[6-12], 配位理论^[13]等多种模型和理论。这些模型和理论虽然可以在一定范围内处理溶剂效应问题, 但都不具有普遍意义。其原因是在溶液中, 溶质和溶剂分子都存在着分子间和分子内各种相互作用。这些弱相互作用包括静电力、范德瓦尔斯力、色散力、氢键、空间位阻等作用力, 而且这些作用力随着溶质、溶剂分子性质、结构、极性等的不同, 其作用效果也不相同, 有时是这种作用起主导作用, 有时是另一种作用起主导作用。

分子的性质、能量等在不同溶剂中的变化, 可以通过分子光谱的线宽、频率、强度等变化反映出来。我们测量了丙酮在 16 种溶剂中 C=O 键的振动频率。对获得的实验结果, 分别应用 Kirkwood 模型, 电子给体-受体理论, 自恰反应场模型进行了分析和验证。结果表明, 电子给体-受体模型和自恰反应场模型都能较好的解释 C=O 键伸缩振动频

率在不同溶剂中的频移。给体-受体理论要稍好于 SCRF 理论结果, 而且计算也相对简单。

1 实验

丙酮和所用各种溶剂均从试剂商店购买, 皆为分析纯, 没有进一步提纯, 水为去离子蒸馏水, 丙酮和各种溶剂以 1:9 体积比配制成 10% 的丙酮溶液。拉曼光谱测量在法国产 Omars89 双光栅拉曼光谱仪上进行。光谱分辨率为 1 cm^{-1} , 激光器为氩离子激光器, 功率为 50 mW, 波长为 514.5 nm。实验在室温(20 °C)下进行。

2 实验结果及分析

测得的 16 种溶剂中的丙酮 C=O 键伸缩振动拉曼光谱频率以及相对应的溶剂的受体数 AN, 介电常数 ϵ 及用自恰反应场的计算结果列于表 1 中。

2.1 Kirkwood 模型结果

Kirkwood 模型其定量方程(KBM 方程)为:

$$\frac{\nu_v - \nu_s}{\nu_v} = K \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (1)$$

(1)式中 ν_v 为气态时丙酮 C=O 峰拉曼频率, ν_s 为溶剂中 C=O 峰拉曼频率, K 为常数, 由于 ν_v 是一个固定值, 在不

收稿日期: 2006-02-08, 修订日期: 2006-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目资助

作者简介: 黄保坤, 1979 年生, 吉林大学物理学院在读博士研究生

* 通讯联系人 e-mail: Huang_baokun@163.com

违反 Kirkwood 模型原理的前提下, 为了比较的方便和误差计算的直观性, 我们用 ν_s 与 $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ 的关系图来研究频移和介电常数之间的关系。

根据表 1 中的数据, 做 ν_s 与 $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ 关系图(图 1)。

Table 1 Raman frequency of C=O of acetone in solvents, the AN, dielectric constant ϵ and the frequency calculated by SCRF model in solvents

溶剂	C=O 振动/cm ⁻¹	受体数 AN	介电常数 ϵ	自恰反应场理论计算结果
水	1 700.3	54.8	80.103	1 931.3
甲醇	1 712.5	41.3	32.7	1 934.0
无水乙醇	1 706.8	37.1	25.7	1 935.4
N,N-二甲基甲酰胺	1 708.7	32.1	36.7	1 933.1
硝基甲烷	1 717.5	20.6	38.2	1 933.8
二甲亚砜	1 711.0	19.3	45	1 932.4
三溴甲烷	1 710.6	18.9	4.5	1 954.4
乙腈	1 706.9	18.9	38.8	1 933.1
二氯乙烷	1 715.0	16.7	10.9	1 942.3
溴苯	1 713.1	15.6	2.95	1 949.9
吡啶	1 708.8	14.2	13.3	1 938.5
甲苯	1 716.3	12.1	2.38	1 969.3
二氧六环	1 716.9	10.8	2.235	1 970.7
四氯化碳	1 716.6	8.6	2.238	1 971.1
三乙胺	1 720.6	8.5	2.42	1 968.6
苯	1 719.8	8.2	2.3	1 971.1

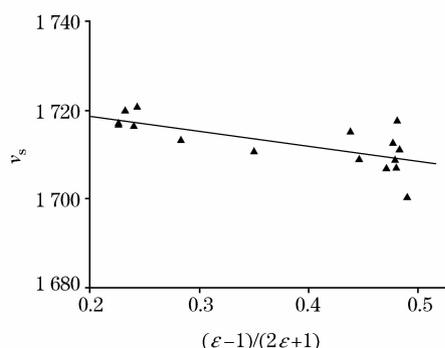


Fig. 1 The relation between ν_s and dielectric constant ϵ calculated by KBM model

1.2 给体-受体模型结果

根据给体-受体理论做与 AN 的关系图如图 2 所示。

1.3 自恰反应场量子化学计算

在 Gaussian 03 程序下, 采用 RHF 方法, 以 6-31+G(D) 作为基组, 做丙酮溶于各种溶剂时的 RAMAN 光谱频率的理论计算, 由于 RHF 方法忽略电子相关, 所得到的结果有系统误差, 大约在 10%~12%, 因此要得到精确的、与实验结果相符合的结果, 需要在所得频率上乘以修正因子。对于本实验所得到的结果, 则需要乘上因子 0.88。由于本实验

的目的是对实验结果中丙酮 C=O 峰在 16 种溶剂中频移的几种理论模型解释作比较, 所以我们不对理论结果做进一步处理, 同时为了保持比较的客观性, 我们把理论结果与实验结果直接进行比较作图而不加任何修正因子(如图 3 所示)。

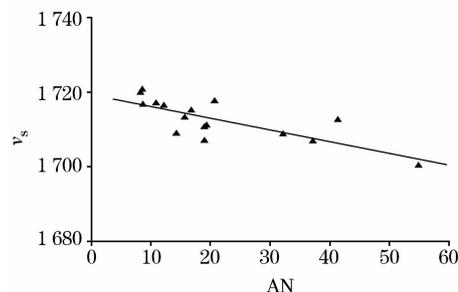


Fig. 2 The relation between ν_s and AN determined by Donor-acceptor model

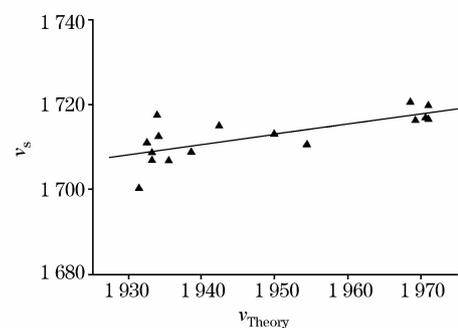


Fig. 3 The relation between ν_s and $\nu_{\text{Theoretical}}$ calculated by SCRF model in Gaussian 03

3 讨论

(1) 对三组数据分别进行线性拟合, 计算得 Kirkwood 模型, 给体-受体模型和 SCRF 模型三个模型中数据的标准偏差分别为: 4.03, 3.63, 3.89。从结果可以看出, 电子受体数在解释丙酮 C=O 峰拉曼频移的时候效果最好, 而且模型最简单, 当预测丙酮在一个已知受体数的溶剂中的峰位的时候也最方便于计算。这是因为 C=O 键有空余电子对, 容易给出电子对从而表现出电负性, 越是容易接受电子对的溶剂与 C=O 键的相互作用就越强, 从而引起的拉曼频移就越大(例如水)。因而可以推断, 影响 C=O 键这种强电负性的分子键的主要因素就是溶剂分子的受体数, 即溶剂的接受电子的能力。

(2) 用 SCRF 模型来计算丙酮拉曼频率过程中不但考虑了介电常数的影响, 而且考虑了溶剂分子的大小, 构型等, 所以自恰反应场模型要比只考虑介电常数的 Kirkwood 模型要全面, 细致。但参数设置精确度要求高, 而且计算量很大, 采用不同的基组所得结果差别也很大, 所需要的修正因子也各不相同。在本实验中, 考虑了计算量和所需要的实验精度, 采用了 RHF 方法, 而以 6-31+G(D) 作为基组。所得结果与实验结果基本成线性关系。Kirkwood 模型虽然比较简

单,但是考虑的因素对于解释溶剂效应这一复杂模型来说过于单一,而且三溴甲烷,溴苯,甲苯,二氧六环,四氯化碳,三乙胺,苯等溶剂介电常数相差非常小,溶在其中的丙酮 C=O 峰的频率变化却比较大,导致实验结果与拟合线的相关性不是很好。

(3) Kirkwood 模型的结果虽然与给体-受体模型,自恰反应场理论相比并不好,但是因为 Kirkwood 模型只采用介电常数做参数,模型也比较简单,而且自恰反应场理论计算中采用的主要参数也是介电常数,而且取得的效果比较好,所以介电常数是影响拉曼峰产生频移的一个主要因素,而 Kirkwood 模型正是对这一主要因素做了细致的分析。与给体-受体模型相比,Kirkwood 模型不被限制于分子中某一个键的性质问题,从而更具有普遍意义,在尝试解释电中性或者电性比较弱的键的频移问题比较具有优势。在解释电性比

较强的键的峰位移动过程中也可以作为一个参考因素。

4 结 论

溶液是一个非常复杂的体系,研究溶液中物质的峰的频移是研究分子间各种相互作用的一个非常好的手段,从而可以了解到溶液中进行的化学,生物过程。给体-受体模型中的受体数可以与溶液中溶质的频移成一种简单的线性关系,是一种简单、实用、方便的理论模型。自恰反应场模型在以介电常数作为主要因素,综合考虑分子大小,构型等因素之后可以对频移变化趋势给出大致的预测。Kirkwood 模型则指出了介电常数是影响频移变化的一个主要方面,可以作为研究溶剂效应的一个参考。

参 考 文 献

- [1] Ferdinand C Grozema, Piet Th Van Duijnen. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102: 7984.
- [2] JIANG Hua-liang, CHEN Kai-xian, JI Ru-yun (蒋华良,陈凯先,嵇汝运). *Chemistry Online(化学通报)*, 1995, (4): 1.
- [3] Onsager L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58: 1486.
- [4] Kirkwood J G. *J. Chem. Phys.*, 1937, 5: 479.
- [5] Tapia O, Goscinski O. *Mol. Phys.*, 1975, 29: 1653.
- [6] Margaret M Wohar, Jasmeet K Seehra, Paul W Jagodzinski. *Spectrochim. Acta*, 1988, 44A: 999.
- [7] Nyquist R A, Kirchner T M, Fouchea H A. *Appl. Spectrosc.*, 1989, 43: 1053.
- [8] Jasmeet K Seehra, Paul W Jagodzinski. *J. Raman Spectrosc.*, 1990, 21: 31.
- [9] Ronald Fawcett W, Alla A Kloss. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 2019.
- [10] Mussili M Mitambo, Glen R Loppnow. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 261: 6914.
- [11] Do Kun Cha, Alla A Kloss, Alex C Tikanen, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1: 4785.
- [12] WANG Xiao-yan, LI Qing(王小燕,刘清). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2002, 30: 1206.
- [13] LI Run-qing, HE Yue-hua, LI Yu-he, et al(李润卿,何跃华,李玉荷,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1995, 15(6): 33.

Explanation of C=O of Acetone Changing in Solvents by Some Models

HUANG Bao-kun, REN Chun-nian, LI Zuo-wei*, LI Zhan-long, LI Zhao-kai, LU Guo-hui
College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China

Abstract Raman spectra of acetone's carbonyl stretching in 16 solvents were measured, and were also calculated by self-consistent reaction field (SCRf) method in Gaussian03. The frequency shift in experiment was analyzed by donor-acceptor model, Kirkwood model and SCRf model respectively. Among them, the donor-acceptor model can explain the shift very well. The SCRf method can do it also, while not as well as the donor-acceptor model, but is better than Kirkwood model. Correlating the mechanisms of the 3 methods, it was found that the donor-acceptor model is powerful in explaining the vibrational spectra of molecular bond, which is nucleophilic reagent. The SCRf model considers not only the influence of dielectric constant ϵ , but also the influence of the bulk and the structure of molecule etc. Although the model is complex and difficult to calculate, but it takes many factors into account, so the calculated results accord with experiment better than the Kirkwood model. The main parameter of the Kirkwood model is ϵ , so it is very simple and easy to calculate, nonetheless the trend of frequency shift can still be reflected, indicating that the dielectric constant ϵ is a main character affecting the frequency shift.

Keywords Donor-acceptor model; Solvent effect; Kirkwood model; SCRf model

* Corresponding author

(Received Feb. 8, 2006; accepted May 12, 2006)