

季铵盐对碘代全氟烷烃的卤键吸附作用

阎小青, 刘秋双, 刘云凤, 牛 侨

(山西医科大学公共卫生学院, 太原 030001)

摘要 通过红外光谱、紫外光谱及核磁共振波谱表征了四丁基碘化铵盐对正己烷溶液中二碘四氟乙烷($C_2F_4I_2$)的卤键吸附作用。结果表明, 固液两相间卤键作用引起的光谱变化同溶液中形成卤键复合物的光谱变化一致; 四丁基氯化铵的吸附作用强于四丁基溴化铵和四丁基碘化铵, 而具有较长烷烃链的季铵盐——十六烷基三甲基氯/溴化铵对 $C_2F_4I_2$ 则完全没有吸附作用。对四丁基氯化铵与 4 种碘代全氟烷烃间卤键作用强度的测定结果显示, 尽管溶液中一碘代全氟烷烃与氯阴离子间的卤键作用强于二碘代全氟烷烃, 但在固液两相间四丁基氯化铵对二碘代全氟烷烃的吸附强于一碘代全氟烷烃。利用拉曼光谱研究该体系时, 发现卤键的形成可增强碘代全氟烷烃的拉曼光谱。

关键词 卤键; 碘代全氟烷烃; 季铵盐; 卤阴离子; 吸附

中图分类号 O647 **文献标志码** A

卤键(Halogen bond)是指卤原子作为电子受体(卤键供体)与其它中性的或离子型的电子供体(卤键受体)之间发生的非共价键相互作用^[1,2]。计算结果表明, 能够发生卤键作用的卤素原子在沿着卤键键轴方向的外面中心区域具有正的表面静电势。Politzer 等^[3-6]将这一正的表面静电势区域命名为 σ -hole, 并将 σ -hole 与电负性位点间具有高度方向性的作用称之为 σ -hole 键。近年来卤键已被广泛应用于控制有机晶体的生长中^[7,8], 进而拓展到新型材料的设计^[9-11]及超分子领域中^[12,13]。此外, 在分子识别领域中, 卤键可被用来设计具有选择性的新型阴离子受体^[14-17]。关于均相(固相、液相)中卤键的理论研究已有大量文献报道^[18-21], 但有关固液两相间卤键的理论研究却鲜有报道。晋卫军等^[22,23]利用固液两相间的卤键实现了强阴离子交换剂 SAX 对碘代全氟有机物的固相萃取, 表明带有氯阴离子的吸附剂 SAX 可以通过 $C-I\cdots Cl^-$ 卤键实现吸附。

本文利用光谱方法考察了带有卤阴离子的各种季铵盐固体对正己烷溶液中碘代全氟烷烃($C_nF_{2n}I_n$)的卤键吸附作用。该研究将为卤键在固相萃取领域的应用, 以及采用吸附法去除环境中碘代全氟有机污染物提供理论依据; 同时为通过光谱表征固液两相间的卤键作用提供了技术参考和理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,2-二碘全氟乙烷($C_2F_4I_2$, 纯度 97%)、碘代全氟丁烷(C_4F_9I , 纯度 97%)和 1,6-二碘全氟己烷($C_6F_{12}I_2$, 纯度 97%)购于德国 ABCR 试剂公司; 1,4-二碘全氟丁烷($C_4F_8I_2$, 纯度 97%)购于哥伦比亚 Matrix Scientific 试剂公司; 碘代全氟己烷($C_6F_{13}I$, 纯度 98%)购于美国 Alfa Aesar 试剂公司; 四丁基氯化铵($Bu_4N^+Cl^-$, 纯度 98%)、四丁基溴化铵($Bu_4N^+Br^-$, 纯度 98%)、四丁基碘化铵($Bu_4N^+I^-$, 纯度 98%)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC, 纯度 98%)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 纯度 98%)购于日本 TCI 试剂公司; 乙腈、三氯甲烷和正己烷均为分析纯, 购于天津市 Bodi Chemical 试剂公司; 氘代

收稿日期: 2017-07-21. 网络出版日期: 2018-03-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 81502851)、中国博士后科学基金(批准号: 2014M561208)和山西医科大学博士启动基金(批准号: 055235)资助。

联系人简介: 牛 侨, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境污染方面的研究. E-mail: niuqiao55@163.com

氯仿(纯度 99%)和氘代乙腈(纯度 99%)购于 Perkin Dabeli 公司(中国).

AVATAR 360 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); TU-1901 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器公司); Bruker Avance III 400 MHz 核磁共振波谱仪(美国 Bruker 公司); LabRAM Aramis 激光共聚焦显微拉曼光谱仪(法国 Horiba JvonYvon 公司).

1.2 实验过程

1.2.1 红外吸收光谱测试 将 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 和吸附有 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 分别压片, 扫描样品的红外光谱. 将 0.01 mol/L 的 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 置于可拆卸液体样品池内, 样品池窗口材料为 KBr 晶体盐片, 样品池厚度设为 0.2 mm, 以正己烷为背景进行扫描, 得到 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的红外光谱图.

1.2.2 ^{19}F NMR 谱测试 将 CF_3COOH 的乙腈溶液装入毛细管封口后放入核磁管中作为核磁检测的外标(δ 78.65).

1.2.3 拉曼光谱测试 使用 HeNe 激发光源, 用波长为 633 nm 的激光照射样品, 分辨率大于 1 cm^{-1} , 每个样品在 300 s 内扫描 20 次. 样品封于毛细管中进行检测. 使用乙腈作为溶剂, $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{I}_n$ 和 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 的浓度均为 0.1 mol/L.

2 结果与讨论

2.1 二碘全氟乙烷与四丁基碘化铵固体盐间的卤键作用

为了研究固液两相间的卤键作用, 选用正己烷作为溶液体系的溶剂, 这一方面是由于季铵盐在正己烷中不溶解, 可以保持固态; 另一方面是由于正己烷对卤键的干扰小. 将 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 加入正己烷中(0.1 mol/L), 再将 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐(0.1 mol) 研磨后加入该溶液中, 溶液由 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的紫色逐渐褪为无色, 同时白色的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐变为棕黄色. 表明 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐将 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 从正己烷中吸附出来.

2.1.1 红外光谱 分离出吸附有 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐, 直接进行红外光谱检测, 同时与 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 和 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 单体的红外光谱对比(图 1). 结果显示, $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 被 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐吸附后, 位于 $1200\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—F 伸缩振动均移向了低波数(表 1), 同文献[24]报道 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 在溶液中形成卤键化合物后, C—F 伸缩振动向低波数移动的现象一致. 说明溶液中的 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 与 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐间形成了卤键.

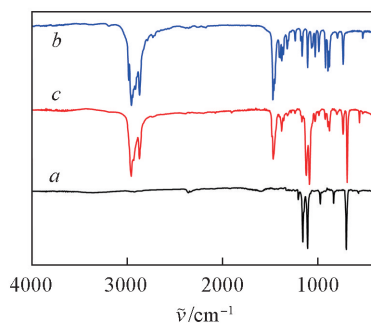


Fig.1 FTIR spectra of $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ (a), $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ (b) and the $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ with absorption of $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ (c)

Table 1 IR frequencies of $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ before and after being adsorbed by $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$

Compound	$\nu_{\text{C-F}}/\text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{C-C}}/\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$	1206.7	1159.9	1109.4
Adsorbed $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$	1168.7	1123.2	1089.3
			976.3
			None

2.1.2 紫外吸收光谱 将吸附有 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐重新溶于氯仿, 检测其紫外光谱(见图 2). 与纯 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 和 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 的紫外吸收光谱相比, 吸附有 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐紫外吸收光谱除了 245 nm 处 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 的吸收峰和 281 nm 处 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的吸收峰外, 在 360 nm 处还出现一个小的新吸收峰(图 2 插图). 由于吸附有 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 盐混合物中 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 的量较多, 而被吸附的 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 量少, 因此在紫外吸收光谱中, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 的吸收峰几乎将 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的吸收峰以及新吸收峰掩盖.

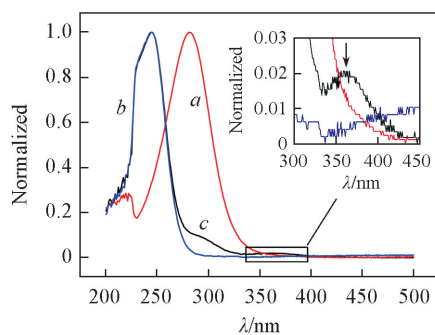


Fig.2 UV spectra of $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ (a), $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ (b) and $\text{Bu}_4\text{NI} + \text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ in CHCl_3 (c)

据文献[25]报道,当形成卤键复合物时,富电子的阴离子与C—I键的 σ^* 反键轨道间发生电荷转移,相应地在紫外吸收光谱中会产生一个新的电荷转移吸收峰.为了证明位于360 nm处的峰是由于形成卤键而产生的电荷转移峰,对溶液中2种物质间的相互作用进行了考察:向含有 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 的氯仿溶液中加入 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 并逐渐增大其浓度,结果在360 nm处同样出现了新吸收峰(图3).表明该新峰是两物质形成卤键复合物后产生的电荷转移峰.将吸附有 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐重新溶于氯仿,其紫外吸收谱中同样出现该电荷转移峰,进一步证明该吸附是通过 $\text{C—I}\cdots\text{I}^-$ 卤键作用完成的.

2.1.3 ^{19}F 核磁共振谱 当 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 与 I^- 形成卤键复合物时,由于电荷转移作用,碘原子上的电荷密度相应增加,与碘原子相邻的 $-\text{CF}_2-$ 基团由于受到电子屏蔽作用,其化学位移会向高场移动,因此可以用 ^{19}F NMR来检测卤键的形成.将吸附有 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐溶于氘代氯仿,对混合溶液进行 ^{19}F 核磁共振波谱检测,并与纯 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 溶液的 ^{19}F 核磁共振波谱做对比.结果显示, $-\text{CF}_2\text{I}$ 的化学位移由 $\delta -53.6$ (单体)位移至 $\delta -58.09$ (吸附后),与文献[25,26]报道的溶液中形成卤键后 $\delta_{\text{CF}_2\text{I}}$ 移至高场的现象一致,表明 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 与 I^- 形成了卤键复合物.

2.2 不同季铵盐对二碘代全氟乙烷的吸附

$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 对 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的吸附作用主要靠 I^- 阴离子与 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 中碘之间的卤键完成($\text{I}^- \cdots \text{I}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{I}$).理论上,卤键的强度取决于卤素原子的吸电子能力和电子供体的电负性.氯阴离子(Cl^-)和溴阴离子(Br^-)的电负性更强,因此推测其吸附效果也应该更强.将等摩尔的 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 和 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 分别放入相同浓度 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的正己烷溶液中,利用紫外-可见分光光度计监测溶液中未被吸附的 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的浓度变化.结果如图4所示,放置14 h后, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 固体盐几乎将溶液中所有的 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 吸附,且含有 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 固体盐的溶液中 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的浓度低于含有 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ 固体盐的溶液中 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的浓度.此结果证明了季铵盐对 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 吸附强度顺序为 Cl^- 盐> Br^- 盐> I^- 盐.这一结果与文献[22,23]报道一致.

此外,考察了另外2种具有较长烷烃链的季铵盐CTAC和CTAB对 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的吸附情况.由图4可见,加入CTAC和CTAB后,溶液中的 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 浓度并未发生变化,说明这2种季铵盐对 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 没有吸附作用,这可能是由于长链烷烃的空间位阻使卤阴离子无法和 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 靠近形成卤键,因此无法吸附.

以上实验结果进一步证明四丁基卤化铵盐对 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的吸附是通过卤阴离子与碘之间的卤键 $\text{C—I}\cdots\text{X}^-$ 完成的.

2.3 四丁基氯化铵对不同碘代全氟烷烃的吸附作用

由于 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 对 $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ 的吸附最强,因此选择 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 盐为吸附剂,考察了其对二碘全氟丁烷($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$)、二碘全氟己烷($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{I}_2$)、一碘全氟丁烷($\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$)和一碘全氟己烷($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$)的吸附情况.在碘代全氟烷烃($\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{I}_n$)的正己烷溶液中加入 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 固体盐后,放置,用紫外-可见分光光度计检测溶液中碘代全氟烷烃的浓度,结果见图5.可见,溶液中的二碘代全氟烷烃几乎全部被吸附了,但一碘代全氟烷烃却只有约一半被吸附,表明 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 对二碘代全氟烷烃的吸附作用强于一碘代全氟烷烃.这

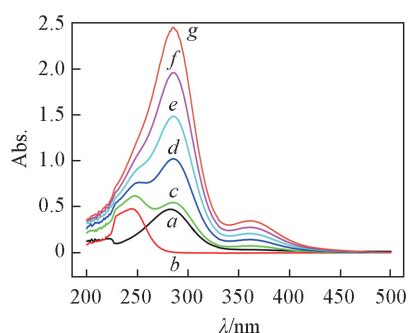


Fig.3 UV spectra of $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ (2 mmol/L) (a), $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ (0.02 mmol/L) (b) and the mix solution of $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ (0.02 mmol/L) and $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ (c—g) in CHCl_3

$c(\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2)/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$: c. 2; d. 4; e. 6; f. 8; g. 10.

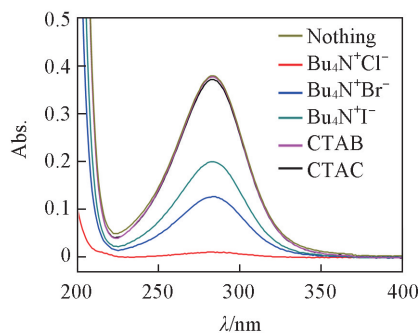


Fig.4 UV spectra of $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ in hexane solution before and after addition of different quaternary ammonium salts

—结果与文献[23]报道的 SAX 对碘代全氟烷烃表现的吸附差异结果一致。

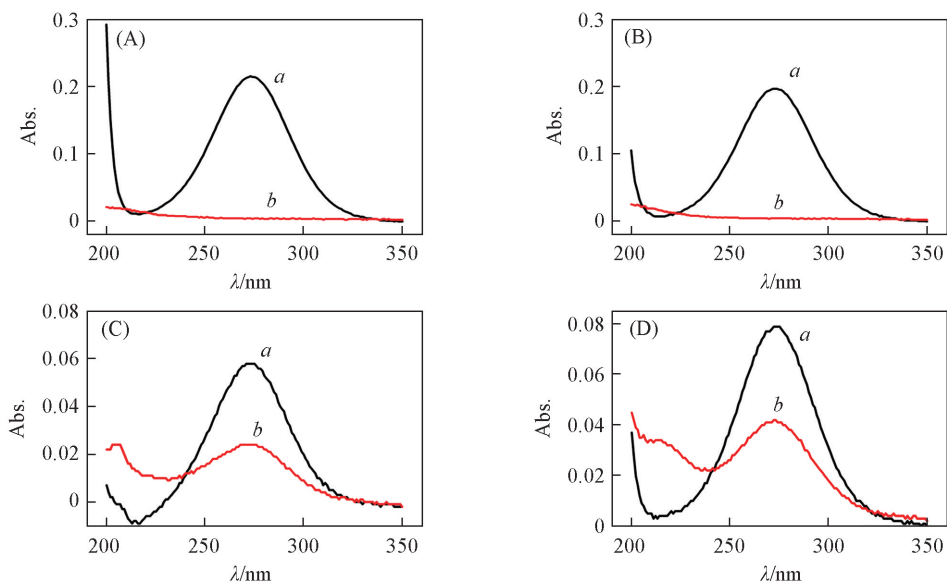


Fig.5 UV spectra of the $C_nF_{2n}I_n$ in hexane before (a) and after (b) the addition of $Bu_4N^+Cl^-$ salt
(A) $C_4F_8I_2$; (B) $C_6F_{12}I_2$; (C) C_4F_9I ; (D) $C_6F_{13}I$.

拉曼光谱是一种监测卤键作用的强有力的工具^[24,27], 在卤键形成前后, 其拉曼光谱会相应地发生变化. $C_nF_{2n}I_n$ 的 C—I 伸缩振动的拉曼峰大约位于 $260\sim 280\text{ cm}^{-1}$ 处^[28], 该区域可以用来监测 C—I $\cdots Cl^-$ 的相互作用. 为了与溶液均相中的卤键作用对比, 通过拉曼光谱对溶液中 $Bu_4N^+Cl^-$ 与 4 种碘代全氟烷烃的卤键复合物进行了检测. 加入氯阴离子前后溶液中 $C_nF_{2n}I_n$ 拉曼峰的变化如图 6 所示.

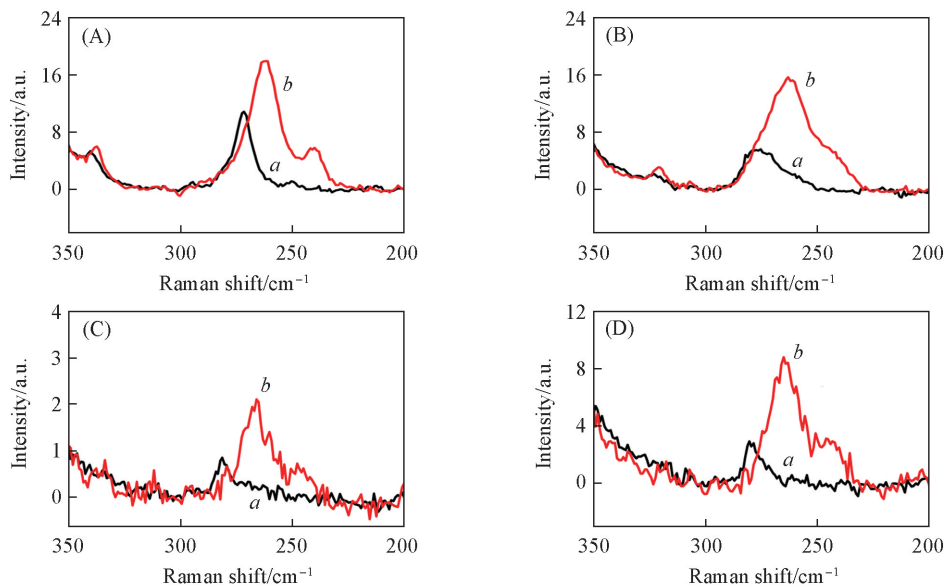


Fig.6 Raman spectra of $C_nF_{2n}I_n$ (0.1 mol/L) and $C_nF_{2n}I_n \cdot Cl^-$ (0.1 mol/L) complexes in CH_3CN
(A) $C_4F_8I_2$; (B) $C_6F_{12}I_2$; (C) C_4F_9I ; (D) $C_6F_{13}I$. a. $C_nF_{2n}I_n$; b. $C_nF_{2n}I_n \cdot Cl^-$ complexes.

向 $C_nF_{2n}I_n$ 的乙腈溶液中加入 $Bu_4N^+Cl^-$ 后, 其相应的 C—I 拉曼峰出现了向低波数移动的现象. 此外, 加入 $Bu_4N^+Cl^-$ 后 (即卤键形成后), C—I 的拉曼峰显著增强. 这可能是由于形成卤键后, 氯阴离子与 C—I 键的 σ^* 反键轨道间发生电荷转移^[25], 直接影响了分子的电子密度分布, 即改变了分子的极化率, 继而影响到拉曼光谱的强度^[29].

通过比较 C—I 拉曼峰向低波数移动的大小可判断卤键强度的大小, 结果列于表 2. 从表中可看出,

一碘代全氟烷烃的移动波数 $\Delta\nu_{C-I}$ 比二碘代全氟烷烃大, 这说明一碘代全氟烷烃与氯阴离子间的卤键作用要强于二碘代全氟烷烃。

Table 2 Raman frequency shifts for the C—I stretching modes of the $C_nF_{2n}I_n$ before and after adding $Bu_4N^+Cl^-$ in CH_3CN *

Compound	$\nu_{C-I(C_nF_{2n}I_n)}$	$\nu_{C-I(C_nF_{2n}I_n \cdot Cl^-)}$	$\Delta\nu_{C-I}^*/cm^{-1}$
$C_4F_8I_2$	271.8	261.2	10.6
C_4F_9I	281.3	266.0	15.3
$C_6F_{12}I_2$	276.6	263.2	13.4
$C_6F_{13}I$	280.4	265.1	15.3

$$* \Delta\nu_{C-I} = \nu_{C-I(C_nF_{2n}I_n)} - \nu_{C-I(C_nF_{2n}I_n \cdot Cl^-)}$$

拉曼光谱结果表明, 溶液中一碘代全氟烷烃与氯阴离子间的卤键作用强于二碘代全氟烷烃, 但在固液两相间, 氯阴离子对一碘代全氟烷烃的吸附效果却不如二碘代全氟烷烃, 卤键在溶液中和吸附剂上的不同表现有 2 个原因: (1) 据文献[25]报道, 溶液中二碘代全氟烷烃与 Cl^- 之间的结合比为 1:1, 溶液中检测的卤键强度是单个 C—I 基团与单个 Cl^- 间的作用强度, 从单个 C—I $\cdots Cl^-$ 作用上看, 一碘代全氟烷烃的 C—I 基团与氯阴离子的作用较强, 但在发生吸附时, 其只有 1 个 C—I 基团与 $Bu_4N^+Cl^-$ 固体盐上的 Cl^- 发生作用, 而二碘代全氟烷烃含有 2 个 C—I 基团, 在发生吸附时, 发生卤键作用的几率是一碘代全氟烷烃的 2 倍, 因此保留能力强; (2) 一碘代全氟烷烃分子的另一侧是不含碘的烷烃链, 烷烃链的疏水性使分子更易溶于正己烷中, 因此更难被吸附。

3 结 论

在 $C_2F_4I_2$ 的正己烷溶液中, $Bu_4N^+I^-$ 固体盐(不溶于正己烷)对 $C_2F_4I_2$ 有较强的吸附作用, 将吸附有 $C_2F_4I_2$ 的 $Bu_4N^+I^-$ 固体盐分离晾干后, 检测其红外光谱、核磁共振波谱和紫外光谱, 发现其光谱结果与已报道的溶液中由于卤键复合物形成所引起的光谱变化结果一致. 因此可以利用溶液中的光谱来监测固液两相间的卤键. 考察了 5 种季铵盐对 $C_2F_4I_2$ 的吸附情况, 其吸附强度顺序为 $Bu_4N^+Cl^- > Bu_4N^+Br^- > Bu_4N^+I^-$, 说明体系中的卤键主要是靠静电吸引作用. 另外, 还发现具有较长烷烃链的季铵盐 CTAC 和 CTAB 对 $C_2F_4I_2$ 没有吸附作用. 可能是由于长链烷烃的阻挡使卤阴离子无法和 $C_2F_4I_2$ 靠近形成卤键, 继而无法吸附. 考察了吸附作用最强的 $Bu_4N^+Cl^-$ 对 $C_4F_8I_2$, $C_6F_{12}I_2$, C_4F_9I , $C_6F_{13}I$ 的吸附情况. 拉曼检测结果表明, 尽管溶液中一碘代全氟烷烃与 $Bu_4N^+Cl^-$ 间的 C—I $\cdots Cl^-$ 卤键强度大于二碘代全氟烷烃, 但在固液两相间, 由于二碘代全氟烷烃发生卤键作用的几率是一碘代全氟烷烃的 2 倍, 因此保留能力更强. 此外, 还发现卤键的形成可以增强 $C_nF_{2n}I_n$ 的拉曼光谱.

参 考 文 献

- [1] Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G., *Chem. Rev.*, **2016**, 116(4), 2478—2601
- [2] Wang H., Wang W. Z., Jin W. J., *Chem. Rev.*, **2016**, 116(9), 5072—5104
- [3] Clark T., Hennemann M., Murray J. S., Politzer P., *J. Mol. Model.*, **2007**, 13(2), 291—296
- [4] Politzer P., Lane P., Concha M. C., Ma Y. G., Murray J. S., *J. Mol. Model.*, **2007**, 13(2), 305—311
- [5] Murray J. S., Lane P., Clark T., Politzer P., *J. Mol. Model.*, **2007**, 13(10), 1033—1038
- [6] Murray J. S., Lane P., Politzer P., *Int. J. Quantum Chem.*, **2007**, 107(12), 2286—2292
- [7] Ji B. M., Deng D. S., Wang W. Z., Wang K., He M. L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2015**, 31(1), 84—90
- [8] Gao Y. J., Chen L., Liu R., Jin W. J., *Spectrochim. Acta A*, **2017**, 173, 792—799
- [9] Liu R., Gao Y. J., Jin W. J., *Acta Cryst. B*, **2017**, 73(2), 247—254
- [10] Gao H. Y., Shen Q. J., Zhao X. R., Yan X. Q., Pang X., Jin W. J., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(12), 5336—5343
- [11] Nguyen H. L., Horton P. N., Hursthouse M. B., Legon A. C., Bruce D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(1), 16—17
- [12] Gilday L. C., Robinson S. W., Barendt T. A., Langton M. J., Mullaney B. R., Beer P. D., *Chem. Rev.*, **2015**, 115(15), 7118—7195
- [13] Fu Y., Xiang Z. L., Zhou J., Wu X. W., Li Y., Jiao Y. H., *Acta Chimica Sinica*, **2012**, 70(17), 1847—1852(付昱, 向子龙, 周军, 吴欣蔚, 李妍, 焦永华. 化学学报, **2012**, 70(17), 1847—1852)

- [14] Mele A., Metrangolo P., Neukirch H., Pilati T., Resnati G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(43), 14972—14973
- [15] Borissov A., Lim J. Y. C., Brown A., Christensen K. E., Thompson A. L., Smith M. D., Beer P. D., *Chem. Commun.*, **2017**, 53(16), 2483—2486
- [16] Chudzinski M. G., Mcclary C. A., Taylor M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(27), 10559—10567
- [17] Robinson S. W., Mustoe C. L., White N. G., Brown A., Thompson A. L., Kennepohl P., Beer P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(1), 499—507
- [18] Dumele O., Schreib B., Warzok U., Trapp N., Schalley C. A., Diederich F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(4), 1152—1157
- [19] Libri S., Jasim N. A., Perutz R. N., Brammol/Ler L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(25), 7842—7844
- [20] Sarwar M. G., Dragisic B., Salsberg L. J., Gouliaras C., Taylor M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(5), 1646—1653
- [21] Pang X., Shen Q. J., Zhao X. R., Jin W. J., *Acta Chimica Sinica*, **2011**, 69(11), 1375—1380(庞雪, 申前进, 赵晓冉, 晋卫军. 化学学报, **2011**, 69(11), 1375—1380)
- [22] Li C., Li L. L., Yang X. M., Jin W. J., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **2017**, 520, 497—504
- [23] Yan X. Q., Shen Q. j., Zhao X. R., Gao H. Y., Pang X., Jin W. J., *Analytica Chimica Acta*, **2012**, 753, 48—56
- [24] Messina M., Metrangolo P., Navarrini W., Radice S., Resnati G., Zerbi G., *J. Mol. Struct.*, **2000**, 524(1—3), 87—94
- [25] Shen Q. J., Jin W. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13(30), 13721—13729
- [26] Messina M. T., Metrangolo P., Panzeri W., Ragg E., Resnati G., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39(49), 9069—9072
- [27] Ruiz T. P., Gomez M. F., López González J. J., Koziol A. E., *Chem. Phys.*, **2006**, 320(2/3), 164—180
- [28] Compton D. A. C., Rayner D. M., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 1628—1636
- [29] Persson B. N. J., *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, 82(3), 561—565

Adsorption of Iodoperfluoroalkanes on Tetrabutyl Ammonium Halide by Halogen Bond[†]

YAN Xiaoqing, LIU Qiushuang, LIU Yunfeng, NIU Qiao*

(School of Public Health, Shanxi Medical University, Taiyuan 030001, China)

Abstract The adsorption of 1,2-diiodotetrafluoroethane($C_2F_4I_2$) on tetrabutyl ammonium iodide($Bu_4N^+I^-$) was analyzed by IR, UV and ^{19}F NMR spectroscopies. The according spectrum changes of IR, UV and ^{19}F NMR indicated that halogen bond complexes were formed in solution, which demonstrated that the adsorption was due to the $C—I\cdots I^-$ halogen bonding interactions. The adsorptivities of five quaternary ammonium salts were compared and the experiment results showed that adsorptivity was $Bu_4N^+Cl^- > Bu_4N^+Br^- > Bu_4N^+I^-$. Hexadecyl trimethyl ammonium chloride and hexadecyl trimethyl ammonium bromide, which have long alkyl chain, had absolutely no adsorption to $C_2F_4I_2$. It is probably because that the long alkyl chains prevented halide anion from closing to $C_2F_4I_2$. The adsorption of four iodoperfluoroalkanes($C_4F_8I_2$, C_4F_9I , $C_6F_{12}I_2$, $C_6F_{13}I$) by $Bu_4N^+Cl^-$ salt were investigated. The results showed that although halogen bonds in the monoiodoperfluoroalkanes(monoiodo-PFAs) complexes were stronger than those in the diiodoperfluoroalkanes(diiodo-PFAs) complexes as estimated by Raman spectra in solution, the adsorptivities of $Bu_4N^+Cl^-$ for the diiodo-PFAs were stronger than those for the monoiodo-PFAs at the solid/liquid interface because the odds of forming halogen bond of diiodo-PFAs is double that of monoiodo-PFAs. Besides, it was found that the formation of halogen bonds could enhance the Raman signals of iodoperfluoroalkanes.

Keywords Halogen bond; Iodoperfluoroalkane; Tetrabutyl ammonium halide; Halide anion; Adsorption
(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 81502851), the China Postdoctoral Science Foundation (No.2014M561208) and the Startup Foundation for Doctors of Shanxi Medical University, China(No.055235)