

高压下正戊醇的构象和氢键研究

任宇芬, 程学瑞*, 王永强, 杨坤, 袁朝圣, 张梦伟

郑州轻工业大学物理与电子工程学院, 河南 郑州 450002

摘要 压力是一个重要的物理参量,通过调节物质内部分子、原子间距离和相互作用力,可以引起物质结构和构象变化。正醇是一种最简单的羟基代替烷基链末端氢原子的有机物,通过氢键和烷基链之间的作用力结合在一起,被称为氢键液体。氢键的键能较小,在外部压力作用下,氢键容易被压缩而断裂或网络重排,从而导致晶体结构和对称性的改变,对材料的性能产生重要影响。正戊醇是一种短链正醇,结构虽然简单,却可以作为烷基链结构有机物的典型代表。然而,高压下正戊醇的性质研究较少,尤其压力作用下其构象变化和氢键研究尚未见报道,因此正戊醇高压研究有待进一步深入。拉曼光谱和红外光谱是高压研究中常用的谱学测量技术,能够原位探测压力作用下分子内部基团变化,是研究结构、构象和氢键作用的有效手段。基于此,利用金刚石对顶砧装置(DAC),结合拉曼光谱和红外光谱,在0~12.0 GPa压力范围对正戊醇进行了高压研究。实验结果分三部分讨论:(1)研究了压力作用下正戊醇的结构相变行为。压力在3.2 GPa时,拉曼特征峰变锐变窄,同时有特征峰劈裂和新特征峰出现的现象,说明在该压力点发生一次液固相转变。(2)揭示了正戊醇在高压下的构象变化。正戊醇存在两种构象:反式构象和扭曲构象。通过分析两种构象特征峰随压力的变化,发现正戊醇发生液固相转变的过程伴随有构象变化,液态时以扭曲构象为主,固态时以反式构象为主。(3)探究了高压对正戊醇氢键的影响。羟基的特征峰随压力的增加发生红移,说明在加压过程中氢键作用增强。伴随液固相变,羟基特征峰劈裂成多个峰,形成新的氢键网络或团簇,且随压力的增加氢键网络或团簇逐渐增大,说明氢键对压力非常敏感,且对正戊醇晶体结构的稳定起着促进作用。该研究不仅为正戊醇生产应用提供重要的指导作用,同时为其他同类或复杂分子体系的物理和化学特性研究提供参考。

关键词 正戊醇;拉曼光谱;红外光谱;高压;构象;氢键

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0694-06

引言

压力是一个重要的热力学参数,微小的压力变化就可以引发物质高压相变,出现新结构、新构象和新规律^[1]。高压研究已经发展成为研究材料物理化学性质的重要实验手段,并且已经获得了许多重要成果,如石墨在温度高于1500℃、压力大于7.7 GPa条件下转变为金刚石^[2];利用超高压诱导冰相变研究中发现冰在超高压下有十几种晶相^[3];高压金属氢的研究等^[4]。近年来,有机分子作为高压实验研究的对象也吸引了研究者的目光,高压条件下有机晶体的相变、构象和机制成为一个研究热点。

正醇作为一种重要的化工原料,广泛应用于化工生产,

并且在医学上也有重要的用途。一直以来科学家们对正醇类化合物的物理化学性质研究从未停止,但高压下其结构和性能研究相对较少。已有的研究表明,当压力由1 bar增加到10⁴ bar时,压力诱导正丙醇、正丁醇和正戊醇中大量的氧原子停留在第一溶剂化层,而正己醇和正庚醇则几乎不受压力影响^[5]。正己醇的高压原位研究发现,其在793.4 MPa时发生液固相变,压力增加至11.2 GPa时,又观察到两次固固相变^[6]。因此,不同链长的正醇对压力的敏感程度存在较大差异,更高的压力可能诱导物质发生更多变化。

正戊醇是一种短链醇,结构相对简单,可以作为短链醇的典型代表进行高压研究。在室温条件下,有报道对正戊醇进行了高压研究,发现压力在1.75 GPa时,正戊醇的拉曼谱峰呈现明显变化,同时镜下观察到液-固相转变。Baonza等

收稿日期:2019-01-26,修订日期:2019-04-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21503194),河南省自然科学基金项目(162300410317),河南省高等学校重点科研项目(18B140013)资助

作者简介:任宇芬,女,1979年生,郑州轻工业大学物理与电子工程学院讲师 e-mail: r_yufen@163.com

* 通讯联系人 e-mail: xrcheng@zzuli.edu.cn

发现正戊醇在 1.3 GPa 时处于液固共存状态, 压力增至 2.18 GPa 时完全固化^[7]。目前关于正戊醇的高压研究, 其压力范围太低, 仅仅观察到液固相变, 而更高压力作用下可能存在更为丰富的结构变化, 有待进一步研究。此外, 压力不仅能够改变结构, 而且能够诱导构象变化。正戊醇存在两种构象: 反式构象和扭曲构象, 关于其压力作用下构象变化的研究还很缺乏。

正醇通过氢键和烷基链之间的作用力结合在一起, 被称为氢键液体^[8]。对正戊醇中氢键进行研究, 证实氢键团簇受分子间相互作用力控制^[9]。与其他作用相比, 氢键的键能相对较小。研究表明, 压力作用下, 氢键更容易被压缩而产生丰富的变化, 如氢键的断裂、形成、重排和对称性改变等, 进而导致结构和性能的改变^[10]。压力已经成为研究氢键晶体分子间相互作用的一个重要手段, 对有机化学科学研究和实际应用都有重要作用。然而, 目前正戊醇的氢键研究主要在常压范围内进行, 其高压条件下的氢键研究尚未见报道。因此, 正戊醇的高压研究有待进一步深入, 尤其是压力作用下构象变化和氢键研究。

拉曼光谱和红外光谱是高压研究中常用的谱学测量技术, 能够原位探测压力作用下分子内部基团变化, 是研究结构、构象和氢键作用的有效手段。本文利用金刚石对顶砧装置, 结合拉曼光谱和红外光谱, 在 0~12.0 GPa 压力范围内

对正戊醇进行了高压研究, 分析压致相变过程、构象变化和氢键作用, 解析分子在相变过程中的动力学行为。该研究内容不仅为其生产应用提供重要的指导, 同时为其他同类或复杂分子体系的物理和化学特性研究提供参考。

1 实验部分

正戊醇样品购自百灵威化学技术有限公司, 纯度高于 98%。拉曼光谱测量采用英国 Renishaw 的 InViaPlus 型显微共聚焦拉曼光谱仪, 激发光源为 532 nm 的半导体激光器, 激光功率 50 mW。采用金刚石对顶砧压腔作为高压装置, 金刚石砧面直径为 0.8 mm, 钢垫片厚度为 0.1 mm, 垫片孔直径为 0.2 mm。红外光谱测量采用 Bruker 的 70 V 型红外光谱仪, 该光谱仪配有 Hyperion2000 红外显微镜, 用溴化钾作为传压介质。压力通过测量红宝石荧光峰位偏移获得^[13]。

2 结果与讨论

2.1 正戊醇的压致相变研究

图 1(a,b) 为不同压力下的正戊醇拉曼光谱, 由于金刚石一级和二级拉曼峰在 1 200~1 350 和 1 650~2 750 cm^{-1} 波段, 所以光谱被分成三段。光谱在 800~1 200 cm^{-1} 表征 C—

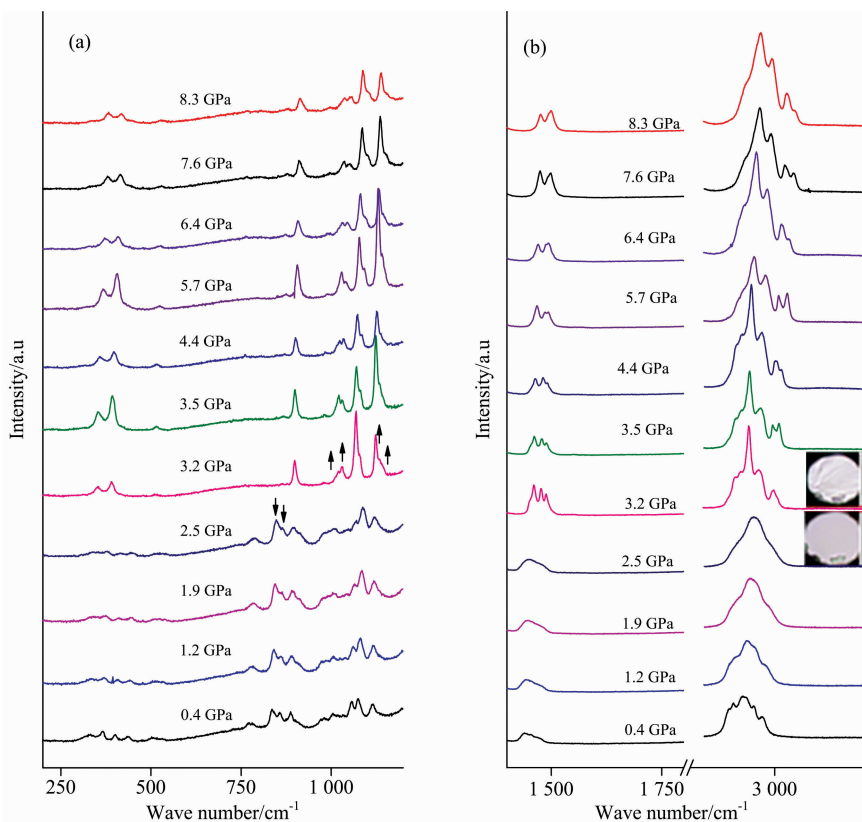


图 1 正戊醇在不同压力下的拉曼光谱

(a): 100~1 200 cm^{-1} 拉曼光谱 (↑ 代表新拉曼特征峰出现, ↓ 代表拉曼特征峰消失); (b): 1 400~3 500 cm^{-1} 拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectrum of n-pentanol at various pressures

(a): Between 100 and 1 200 cm^{-1} (↑ represent the new Raman peaks appear, ↓ represent the Raman peaks disappear)

(b): Between 1 400 and 3 500 cm^{-1}

C 伸缩振动, $1\ 058\ \text{cm}^{-1}$ 是碳链的反式构象特征峰, $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$ 表征扭曲构象。 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 表征 CH_2 摇摆振动, $1\ 400\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 是 CH_2 和 CH_3 的弯曲模式振动区域, $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 代表 CH_2 和 CH_3 的对称和反对称伸缩振动模式, $3\ 100\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 为羟基振动模式^[12]。随着压力的增加, 拉曼特征峰向高波数方向移动, 这是由于随压力的增加正戊醇分子间及分子内部原子间的距离减小, 导致 C—C, C—H 和 O—H 键之间的键长缩短, 其相应的键能增强, 振动频率增大, 因此拉曼峰向高波数方向移动。此外, 压力在 3.2 GPa 时, 拉曼光谱出现突变, 所有特征峰变锐变窄, 同时伴随特征峰劈裂、旧峰消失和新峰出现的现象, 表明在此压力点正戊醇分子发生重组, 内部出现新的振动模式, 推测正戊醇在该压力点可能发生了相变。由于正戊醇在常温常压下为液态, 所以推测在 3.2 GPa 正戊醇发生液固相转变。

此外, 显微镜下照片[图 1(b)中插图]显示, 在 3.2 GPa 之前, 样品呈现透明液体状, 而 3.2 GPa 之后, 正戊醇表面出现明显褶皱, 这些现象都表明正戊醇在 3.2 GPa 附近发生液固相转变。与相关研究结论对比发现三次实验液固相变压力点不同。有研究表明, 液态有机物在高压下的相变行为受加压速度影响, 加压速度太快时会有过压液体形成^[13]。本研究曾发现环辛醇在不同加压速度下其相变行为完全不同^[14]。

推测, 三次实验相变压力点不同可能是由于加压速度不同所致。此后, 随压力的增加, 拉曼光谱没有发生明显变化, 说明在 3.2~8.3 GPa 范围内正戊醇结构没有发生变化。

2.2 高压下正戊醇的构象研究

常温常压下正戊醇碳链具有反式构象(TTTt)和扭曲构象(GTTt)两种, 为了获得高压下正戊醇的构象变化, 对代表反式构象和扭曲构象的两个特征峰 $1\ 058$ 和 $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$ 进行了详细分析。图 2(a)为包含 $1\ 058$ 和 $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$ 两特征峰的光谱图, 正戊醇 TTTt 和 GTTt 两种构象的分子结构示意图也被插入图中。液态时 $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$ 特征峰强度明显高于 $1\ 058\ \text{cm}^{-1}$ 峰强度, 说明液态正戊醇中两种构象都存在但以扭曲构象为主。随压力的增加, $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$ 峰先增强后减小, $1\ 058\ \text{cm}^{-1}$ 峰的强度先减小后增大, 其拐点发生在 3.2 GPa, 说明结晶后正戊醇以反式构象为主。这是由于从常压到 3.2 GPa 的加压过程打破了正戊醇液态时的平衡状态, C 链上的 C—H 键一直处于旋转状态, 致使扭曲构象随压力增大而增强, 当压力达到 3.2 GPa 时正戊醇内分子排列趋于能量最低状态, C 链上的 C—H 键停止旋转, 围绕 C 链整齐对称排列, 此时正戊醇固化, 以反式构象占主导, 继续加压到 8.3 GPa 的过程中, 反式构象的 C 链越来越多。

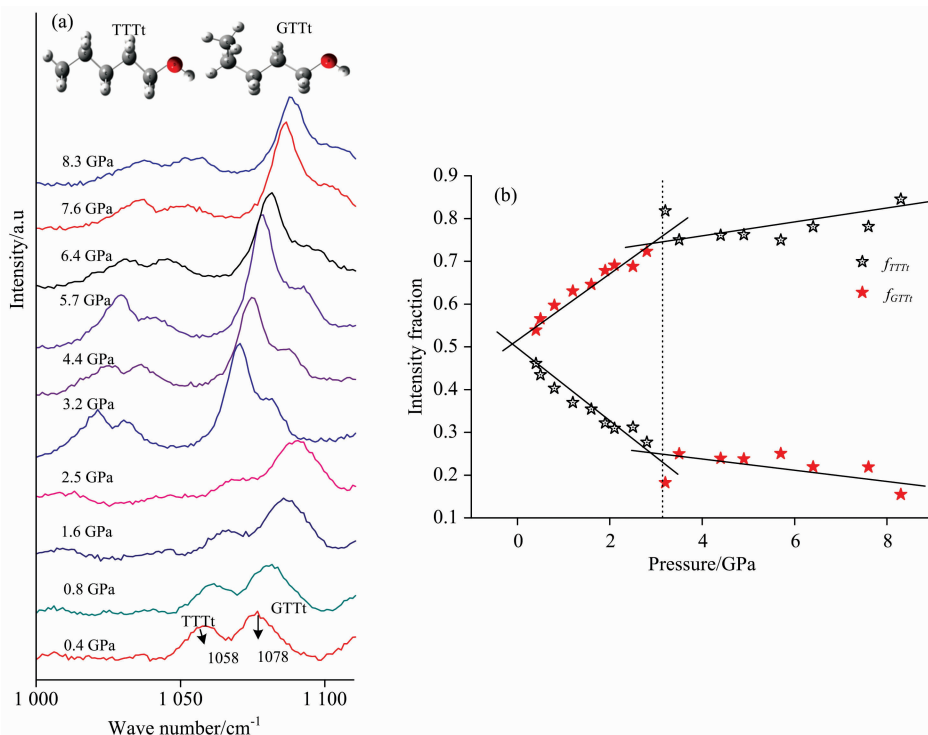


图 2 (a) 正戊醇在 $1\ 000\sim 1\ 110\ \text{cm}^{-1}$ 波段拉曼光谱; (b) 正戊醇构象特征峰强度分数随压力变化关系

Fig. 2 (a) Raman spectrum of the $1\ 000\sim 1\ 110\ \text{cm}^{-1}$ spectral region; (b) Intensity fraction of the conformers of n-pentanol as a function of pressure

为了定量分析正戊醇构象随压力的变化关系, 定义反式构象和扭曲构象强度分数为式(1)和式(2), 并作出 f_{GTTt} 和 f_{TTTt} 随压力的变化关系图, 如图 2(b)所示。

$$f_{\text{TTTt}} = \frac{I_{\text{TTTt}}}{I_{\text{TTTt}} + I_{\text{GTTt}}} \quad (1)$$

$$f_{\text{GTTt}} = \frac{I_{\text{GTTt}}}{I_{\text{TTTt}} + I_{\text{GTTt}}} \quad (2)$$

常压条件下, f_{GTT} 大于 f_{TTT} , 且 f_{GTT} 随压力的增加先增加, 在 3.2 GPa 时 f_{GTT} 突然小于 f_{TTT} , 此后 f_{GTT} 随压力增加减小, 而 f_{TTT} 随压力变化关系与 f_{GTT} 相反。结果表明, 正戊醇在液态时以扭曲构象为主, 发生液固相变以后其碳链构象转变为以反式构象为主。进一步证实压力对正戊醇分子构象有重要影响。

2.3 高压下正戊醇的氢键研究

正戊醇中的分子通过氢键相结合, 氢键网的形成直接影响其结构和物理特性^[17], 为了研究正戊醇中氢键在高压下的动力学行为, 采用红外光谱对正戊醇的加压过程进行原位探测, 压力从常压增加至 12.0 GPa。图 3(a) 为加压过程中正戊醇的红外光谱图, 可以看出, 红外光谱和拉曼光谱的主要

特征峰相对应, 说明这些振动模式同时表现出拉曼活性和红外活性。随着压力的增加, 在 2.0 GPa 时有特征峰劈裂和新峰出现(见图 3 中 * 所示)现象, 说明正戊醇内部有新的振动模式出现, 分子结构可能发生变化。继续加压到 12.0 GPa, 除光谱分辨率降低外没有明显变化, 说明在本次升压过程中可能出现一次液固相转变, 相变点为 2.0 GPa, 此相变点与拉曼加压相变点 3.2 GPa 不同, 可能由于加压速率不同导致。此外, 代表羟基的特征峰 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 在 2.0 GPa 劈裂成多个峰, 且随压力的增加, 这些特征峰向低波数方向移动, 出现红移, 说明随着压力的增加正戊醇中的氢键在增强^[16-17], 可能氢键在此压力点形成新的氢键网或团簇, 进而促进正戊醇由液相转变成固相。

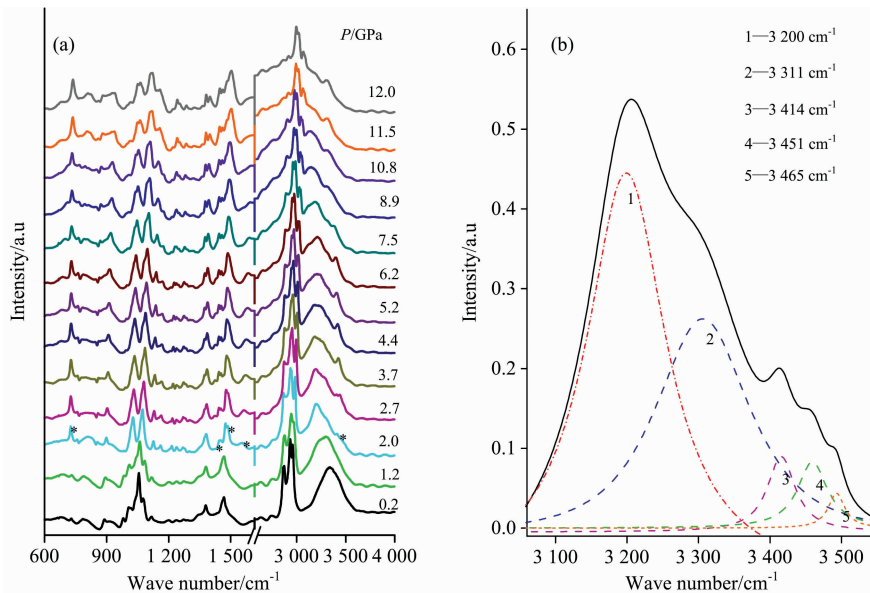


图 3 (a) 正戊醇在不同压力下红外光谱 (* 代表新特征峰出现);
(b) $3\ 000\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 段红外光谱特征峰拟合图

Fig. 3 (a) IR absorption spectrum of n-pentanol at various pressures (* represent the new IR peaks appear);
(b) Curve-fitted of IR absorption spectrum of n-pentanol from $3\ 000$ to $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$

为了详细分析压力对正戊醇中氢键的作用, 对 $3\ 000\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 波段代表羟基的特征峰进行拟合, 获得压力在 2.0 GPa 时羟基特征峰峰位拟合数据图, 如图 3(b) 所示。结果显示, 当正戊醇发生液固相变后, 代表羟基的特征峰 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 劈裂成 $3\ 200$, $3\ 311$, $3\ 414$, $3\ 451$ 和 $3\ 465\ \text{cm}^{-1}$ 五个振动峰, 其中 $3\ 200$ 和 $3\ 311\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰代表环状四聚体团簇, $3\ 414$ 和 $3\ 451\ \text{cm}^{-1}$ 为环状三聚体团簇特征峰, $3\ 465\ \text{cm}^{-1}$ 指认为二聚体团簇特征峰^[18]。说明发生液固相变后正戊醇中出现多种形式的分子团簇。

对正戊醇相变以后的羟基特征峰峰位拟合并分析其峰位随压力的变化关系, 图 4 为 C 链伸缩振动的特征峰和羟基特征峰随压力变化关系图。图 4(a) 显示, 正戊醇在 2.0 GPa 发生相变后, C 链的伸缩振动峰除随压力增加向高波数方向偏

移外, 没有其他明显变化, 说明正戊醇固化以后, 压力对 C 链的作用不明显。从图 4(b) 发现, 代表羟基的特征峰在 2.0 GPa 发生相变之后, 随压力的增加出现两个明显的拐点, 分别在 4.0 和 8.0 GPa。对比加压红外光谱图及显微镜下照片, 新出现的两个拐点不能反映有相变发生, 但可以说明压力对氢键影响非常明显。正戊醇分子通过分子间相互作用及氢键聚合在一起, 羟基五个峰随压力的增加向低波数方向移动说明团簇中分子的数量在增加, 氢键的作用在增强。对比压力对 C 链的作用, 说明氢键对压力非常敏感, 随压力的增加氢键作用增强使正戊醇内部出现更多的环状四聚体团簇和环状三聚体团簇, 使组成的氢键网变大, 此外, 氢键的形成在促进正戊醇晶体结构稳定方面起重要的作用。

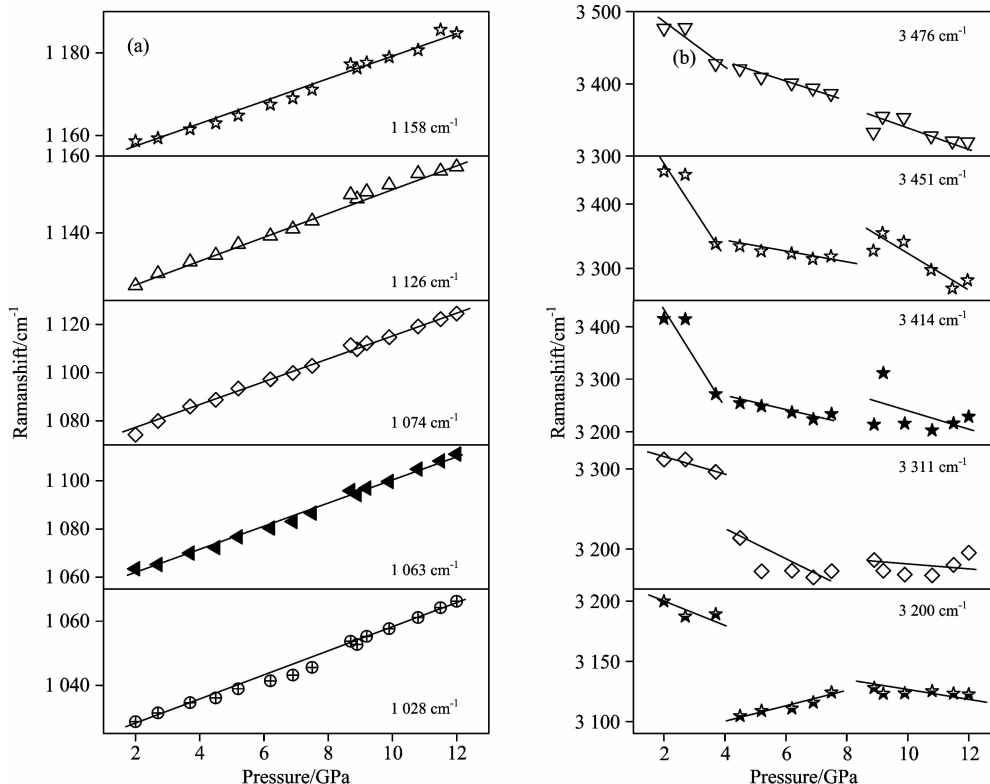


图 4 正戊醇红外特征峰随压力变化关系

(a): 碳链伸缩振动模式; (b): 氢键伸缩振动模式

Fig. 4 Frequency shift of the infrared modes of n-pentanol as a function of pressure

(a): The stretching modes of the C chains; (b): The O—H stretching modes

3 结 论

利用拉曼光谱和红外光谱技术研究了压力作用下正戊醇的压致结构相变、构象变化和氢键动力学行为。结果表明,压力在 3.2 GPa 时正戊醇存在一次液固相变。正戊醇存在反式构象和扭曲构象两种构象,其特征峰分别为 1 058 和 1 078 cm^{-1} 。通过分析两种构象特征峰随压力的变化关系,发现该

液固相变伴随有构象变化,即液态时以扭曲构象为主,固态时则以反式构象为主。高压红外光谱显示,羟基特征峰 3 300 cm^{-1} 随压力增加向低波数方向移动,出现红移现象,说明在加压过程中氢键逐渐增强。伴随液固相变,羟基特征峰出现劈裂,有多个新峰出现,表明在相变后正戊醇团簇内分子数目在增加,形成新的氢键网。该结果表明氢键对压力非常敏感,氢键增强和氢键网的增大是正戊醇发生相变的一个主要诱因,对正戊醇晶体结构的稳定起着促进作用。

References

- [1] CUI Qi-liang, CUI Hang, WANG Jing-shu, et al(崔啟良, 崔航, 王婧姝, 等). Journal of Jilin Normal University(吉林师范大学学报), 2015, (3): 1.
- [2] Xie Y P, Zhang X J, Liu Z P, et al. J. Am. Chem. Soc., 2017, (139): 2545.
- [3] Militzer B. International Journal of Quantum Chemistry, 2012, (112): 314.
- [4] GENG Hua-yun, SUN Yi(耿华运, 孙毅). Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报), 2018, 32: 1.
- [5] Alessandro Mariani, Paolo Ballirano, Federica Angiolari, et al. Chem. Phys. Chem., 2016, (17): 3023.
- [6] Ren Yufen, Cheng Xuerui, Zhu Xiang, et al. Journal of Molecular Structure, 2017, 1144: 9.
- [7] Baonç V G, Taravillo M, Cazorla A. The Journal of Chemical Physics, 2006, 124: 1.
- [8] Keisuke S C, Ana V. Journal of Chemical Physics, 2015, 142: 1.
- [9] Fujii A, Sugawara N, Hsu P J, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20: 14971.
- [10] Cheng Xuerui, Ren Yufen, Su Lei, et al. High Pressure Research, 2014, 34: 460.
- [11] Mao H K, Bell P M, Shaner J W, et al. Appl. Phys., 1978, (49): 3276.
- [12] Johannes K, Sabine W, Daniela K. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 189: 57.

- [13] Yoshimura Y, Abe H, Imai Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2013, 117: 3264.
- [14] Ren Yufen, Cheng Xuerui, Yang Kun, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1102: 6.
- [15] Mazur K, Bonn M, Hunger J. *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119: 1558.
- [16] Sun C, Liu J, Liang W Z, et al. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2013, 26: 617.
- [17] Chang H C, Jiang J C, Tsai W C, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 3302.
- [18] Mishchuk O, Doroshenko I, Sablinskas V, et al. *Struct. Chem.*, 2016, 27: 234.

Research on Hydrogen Bonds and Conformations of n-Pentanol under High Pressure

REN Yu-fen, CHENG Xue-rui*, WANG Yong-qiang, YANG Kun, YUAN Chao-sheng, ZHANG Meng-wei
School of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

Abstract Hydrostatic pressure is a very important physical parameter. Application of hydrostatic pressure to molecular systems can adjust the distances and forces of the molecules and atoms, which can result in new structure and conformation change. Normal alkanols $H(CH_2)_nOH$ are among the simplest substituted organic matters, in which a single OH group replaces a hydrogen atom at the end of the aliphatic chain. Normal alcohols are held together by the interplay between the hydrogen bond and the alkyl chain, and are called hydrogen bonded liquids. Hydrogen bonds are far weaker, so application of hydrostatic pressure to hydrogen-bonded organic molecules can compress hydrogen bonds. Large modifications can be observed in hydrogen bonds, including breakage and rearrangement. The changes in hydrogen bonds can lead to variations of crystal structures and symmetry, which will affect the properties of materials. N-pentanol ($C_5H_{12}O$) is short chain alcohol. It is simple in structure, but it can be a typical representative of alkyl chain organic compounds. However, the properties researches on n-pentanol under high pressure are scarce, especially studies on the conformational changes and hydrogen bonds under pressure have not been reported. So it is necessary to investigate n-pentanol at higher pressure, which is helpful to probe more information. Raman and IR spectroscopy are common spectral measurement techniques in high pressure research. They are useful for observing and providing interesting insights into the changes of the molecule. They are crucial tools, in studying structures, conformations and hydrogen bonds. Thus, in this paper, hydrogen-bonding and phase transitions of n-pentanol ($C_5H_{12}O$) have been investigated under high pressure using Raman and Infrared spectroscopy. The high pressure Raman and IR spectrum have been collected as a function of high pressure to 12.0 GPa by using the diamond anvil cell (DAC). The experiment results have been discussed in section 3. In the first part, the Raman spectrum of n-pentanol have been measured under high pressure. The Raman spectrum showed that the characteristic peaks become sharpened, characteristic peaks split and new modes appear at 3.2 GPa. These results indicated that n-pentanol might experience a liquid to solid transition at 3.2 GPa. In the second part, the influence of high pressure on conformational behavior of n-pentanol has been analyzed. N-pentanol has two characteristic conformers, including TTTt conformer and GTTt conformer. The changes of characteristic peaks with pressure have been studied. The data analysis showed that conformational change between trans and gauche is observed accompanied by the phase transitions. It was concluded that the gauche conformation is the main form in the liquid n-pentanol and the trans conformation in solid state. In the last part, the effect of high pressure on hydrogen-bond of n-pentanol has been investigated. The red shift of O—H stretching modes indicates that the H-bond is strengthened with increasing in pressure. The O—H stretching modes split into multiple peaks, which implied that new clusters and hydrogen bonding network of n-pentanol have formed. With the pressure increasing, the cluster structure of n-pentanol has become more stable and bigger. These results suggested that hydrogen bond is sensitive to pressure and plays an important role in promoting the stability of n-pentanol crystal structure. The high-pressure study on n-pentanol can provide a theoretical basis for the study of physical and chemical properties of similar or complex molecular systems.

Keywords N-pentanol; Raman spectroscopy; IR spectroscopy; High pressure; Conformations; Hydrogen-bond

* Corresponding author

(Received Jan. 26, 2019; accepted Apr. 12, 2019)