

## 温度对 LiCl/(DMSO-H<sub>2</sub>O)溶液影响的 2D-IR 研究

吴晓静<sup>1</sup>, 李醒醒<sup>1</sup>, 李志<sup>1</sup>, 程龙玖<sup>2</sup>

1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009

2. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230601

**摘要** 对溶液的研究,尤其是金属离子在双溶剂溶液中的研究是化学化工和环境科学等领域的重要环节。传统的溶液分析方法主要是利用一维红外光谱或拉曼光谱等进行分析,但其分辨率低,误差较大,谱峰重叠严重,难以对复杂的体系进行研究。采用二维红外光谱和密度泛函理论相结合的方法,以实现溶液内团簇的准确分析。利用傅里叶变换红外光谱仪,温度为外扰条件,在 4 000~400 cm<sup>-1</sup> 范围内分别对双溶剂 DMSO-H<sub>2</sub>O 和 Li<sup>+</sup>/(DMSO-H<sub>2</sub>O)溶液体系进行红外光谱实验。对所得数据进行归一化等处理,获得 S=O 双键的一维红外光谱图,发现水的加入使 DMSO 的 S=O 红外光谱发生了红移,且随着温度的升高 S=O 红外振动强度逐渐增加, Li<sup>+</sup> 加入使得 S=O 双键强度整体下降,其谱峰重叠严重,难以分析。利用二维红外光谱对溶液中团簇内分子 S=O 双键的类型、动态变化、变化顺序以及锂离子对其的影响进行分析,获得其变化规律,解决了一维红外光谱存在的问题。结合密度泛函理论计算对团簇结构进行优化和分析,证明二维红外光谱分析结果的正确性和可行性,实现理论计算与实验的相互印证,拓宽二维红外光谱与密度泛函理论的研究领域。实验以温度为扰动,针对 DMSO-H<sub>2</sub>O 和 Li<sup>+</sup>/(DMSO-H<sub>2</sub>O)溶液中团簇内分子 S=O 双键的变化,运用二维红外光谱探讨溶液中微团簇变化规律。研究发现,温度扰动时,溶液的二维同步红外光谱中,在 1 010, 1 045, 990 和 1 020 cm<sup>-1</sup> 附近有四个自动峰,说明溶液中团簇内存在甲基的振动, DMSO·H<sub>2</sub>O、单体以及二聚体 DMSO 分子团簇的振动;二维异步红外光谱中,发现 1 010 cm<sup>-1</sup> 的 DMSO·H<sub>2</sub>O 较先变化,说明该团簇对温度扰动更加敏锐。结果表明,结合密度泛函理论计算和二维红外光谱分析能较好地了解溶液中团簇的存在形式及温度扰动对它们的影响与变化规律,实现了一维光谱中由于峰的重叠或变化不明显等对化学信号的提取。

**关键词** 二维红外光谱; 双溶剂; 密度泛函理论; 溶剂化作用

**中图分类号:** O645 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1436-06

### 引言

二甲基亚砜(DMSO)与其他溶剂形成的二元混合体系,是制药与有机化学等领域研究的重点<sup>[1]</sup>。目前对溶液结构的研究主要是利用一维光谱,但其分辨率不高,而二维红外光谱(2D-IR)则可以比较客观、清晰地显示未重叠谱峰的位置,且分辨率高,对分子光谱的分析有很好的研究价值<sup>[2]</sup>。Kashid<sup>[3]</sup>等利用二维红外光谱研究 DMSO/D<sub>2</sub>O 对氢键动力学的影响, Schneider<sup>[4]</sup>等用二维红外光谱研究 C=O 在 D<sub>2</sub>O 或 DMSO 的振动规律,均得到了满意的结果。但二维红外光谱应用于溶液,尤其是短程离子间的相互作用较少。在很多实验研究中<sup>[5-7]</sup>对锂盐在 DMSO 或水进行研究,发现

Li<sup>+</sup> 在 DMSO 或水中有很强的溶剂化作用,而 Li<sup>+</sup> 在双溶剂 DMSO-H<sub>2</sub>O 的变化,尤其在外扰情况下溶液内微团簇的变化,少有研究。针对一维红外光谱存在谱峰重叠等问题<sup>[8]</sup>,本文采用二维红外光谱和理论计算方法对其进行研究,通过对团簇内分子 S=O 双键的动态变化进行分析,得出 DMSO·H<sub>2</sub>O 分子较先变化,发现在 1 010, 1 045, 990 和 1 020 cm<sup>-1</sup> 处有四个自动峰。

### 1 实验部分

傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet, 型号 Nicolet 67, 波长范围是 4 000~400 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 32 次,分辨率 2 cm<sup>-1</sup>, 检测器 DTGS)。氯化锂(优级纯)、DM-

收稿日期: 2019-03-13, 修订日期: 2019-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21873001)资助

作者简介: 吴晓静, 1963 年生, 合肥工业大学化学与化工学院副教授

e-mail: wuxiaojing@ustc.edu.cn

SO(色谱纯)、纯净水,试剂使用前未做进一步纯化,配制 LiCl/(DMSO-H<sub>2</sub>O)溶液,进行红外光谱升温测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对 LiCl/(DMSO-H<sub>2</sub>O)溶液的影响

以温度为扰动,分别测定 3 mol · L<sup>-1</sup> LiCl/(DMSO-H<sub>2</sub>O), DMSO-H<sub>2</sub>O [其中 DMSO-H<sub>2</sub>O 体积比(1+1)]溶液的红外光谱,温度从 25 °C 升至 80 °C,间隔为 5 °C。

文献[8-9]表明,在 DMSO 中, S=O 键的理论振动频率为 1 060 cm<sup>-1</sup>左右,实验发现在 DMSO-H<sub>2</sub>O 双溶剂中, S=O 双键的红外振动频率为 1 020 cm<sup>-1</sup>左右。即 DMSO

和 H<sub>2</sub>O 混合时,1 010 cm<sup>-1</sup>处 DMSO 和 H<sub>2</sub>O 发生氢键作用,形成 DMSO · H<sub>2</sub>O 氢键,氢键的形成使电子云密度平均化,光谱整体向低波数移动。

图 1 为溶液中 S=O 双键伸缩振动谱带(970~1 100 cm<sup>-1</sup>)随温度变化情况。由图 1(a)可知,双溶剂 DMSO-H<sub>2</sub>O 溶液中,水的加入使单一溶剂 DMSO 的红外光谱谱峰向低波数移动,发生红移,且随着温度的升高 S=O 红外振动强度逐渐增加。由图 1(b)可知, Li<sup>+</sup> 加入使得 S=O 双键强度整体下降,温度升高,在高波数 1 045 cm<sup>-1</sup>处的肩峰红外强度增加,肩峰越来越明显,峰形变缓;1 020 cm<sup>-1</sup>处主峰随温度增加 S=O 双键红外振动强度逐渐升高;在低波数 1 010 cm<sup>-1</sup>处随温度变化,峰形变陡,且有明显的重叠。

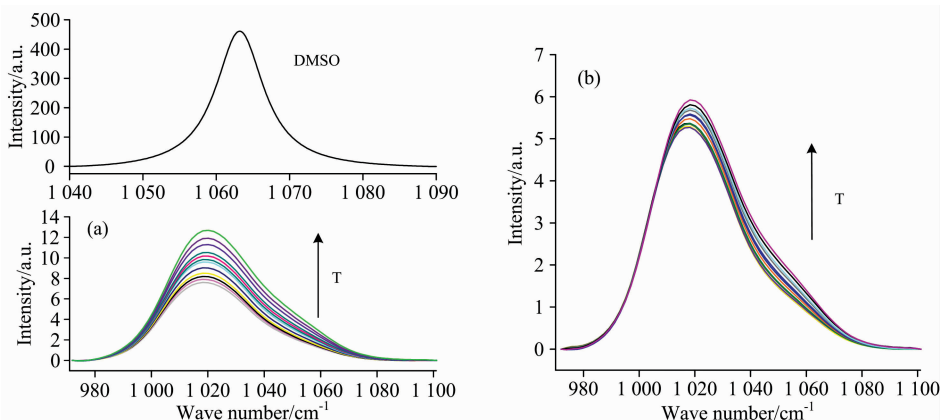


图 1 不同温度双溶剂 DMSO-H<sub>2</sub>O (a)与 3 mol · L<sup>-1</sup> LiCl/(DMSO-H<sub>2</sub>O) (b) S=O 的红外光谱图

Fig. 1 ATR-FTIR spectrum of S=O in binary solutions DMSO-H<sub>2</sub>O (a) and 3 mol · L<sup>-1</sup> LiCl/(DMSO-H<sub>2</sub>O) (b) at different temperatures

### 2.2 2D-IR 对 S=O 双键的分析

2D-IR 能较好地反映外扰对体系的动态影响,提高光谱的分辨率,其包括同步二维红外光谱和异步二维红外光谱。同步二维红外光谱的对角线峰是动态一维红外光谱自身相关得到的,又称为自动峰,表示吸收峰对一定物理微扰的敏感程度。其特点是可以区分一维光谱上被覆盖的弱峰,对外扰的运动次序,鉴别分子间的相互作用等。为探讨锂离子溶液中团簇内分子 S=O 双键的分子类型、动态变化、变化的顺序以及锂离子对其的影响,应用二维红外光谱对其进行讨论。

图 2 右边一列[即(i), (j), (k), (l)]是双溶剂(DMSO-H<sub>2</sub>O)在温度扰动时 S=O 双键的异步二维红外光谱,即在(1 022, 1 050), (1 012, 1 050), (1 012, 1 022), (990, 1 022)频率处有四个交叉峰;其同步二维红外光谱仅在波数 1 022 处有一个自动峰。而当加入 Li<sup>+</sup> 时,溶液中的 S=O 整体向低波数移动,且二维红外光谱变化较明显。

图 2 左边一列[即(a), (b), (c), (d)]是 Li<sup>+</sup> 溶液中 S=O 双键在温度扰动下的同步二维红外光谱图。同步二维红外光谱中,1 010, 1 045, 990 和 1 020 cm<sup>-1</sup>附近发现主要有四个自动峰,且都是正峰。其中 1 010 和 1 020 cm<sup>-1</sup>的自动峰相对强度较大,说明该频率处的红外吸收官能团对于

温度变化较敏锐。且 1 010 和 1 020 cm<sup>-1</sup>是负相关,即随温度升高,溶液中频率 1 020 cm<sup>-1</sup>处分子不断增加,而 1 010 cm<sup>-1</sup>分子不断减少。此外,在(1 010, 1 045)频率处发现一个明显的交叉峰,说明两个红外吸收官能团之间存在分子间的相互作用。

图 2 中间一列[即(e), (f), (g), (h)]是 Li<sup>+</sup> 溶液中 S=O 双键在温度扰动下的异步二维红外光谱图。异步二维红外光谱中,在(1 045, 990), (1 045, 1 010), (1 045, 1 020), (990, 1 010), (990, 1 020), (1 010, 1 020)存在交叉峰,说明官能团之间没有强的化学作用,即变化的差异性。进一步研究溶液中 S=O 的异步二维红外光谱,其变化见表 1。

同步二维红外光谱的交叉峰有正负之分,它反应动态红外光谱响应的方向。当两个谱以相同方向变化,其交叉峰为正,即  $\Phi(\nu_1, \nu_2) > 0$ 。反之则与此相反。异步二维红外光谱的交叉峰也有正  $\Psi(\nu_1, \nu_2) > 0$  和负  $\Psi(\nu_1, \nu_2) < 0$  之分。由表 1 知,随温度升高,溶液中  $\delta_{S=O}$  红外吸收强度的变化快慢顺序为: 1 010 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{(S=O)1010}$ ) > 1 045 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{(S=O)1045}$ ) > 990 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{(S=O)990}$ ) > 1 020 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{(S=O)1020}$ )。即随温度增加,1 010 cm<sup>-1</sup> 的分子较先发生变化。

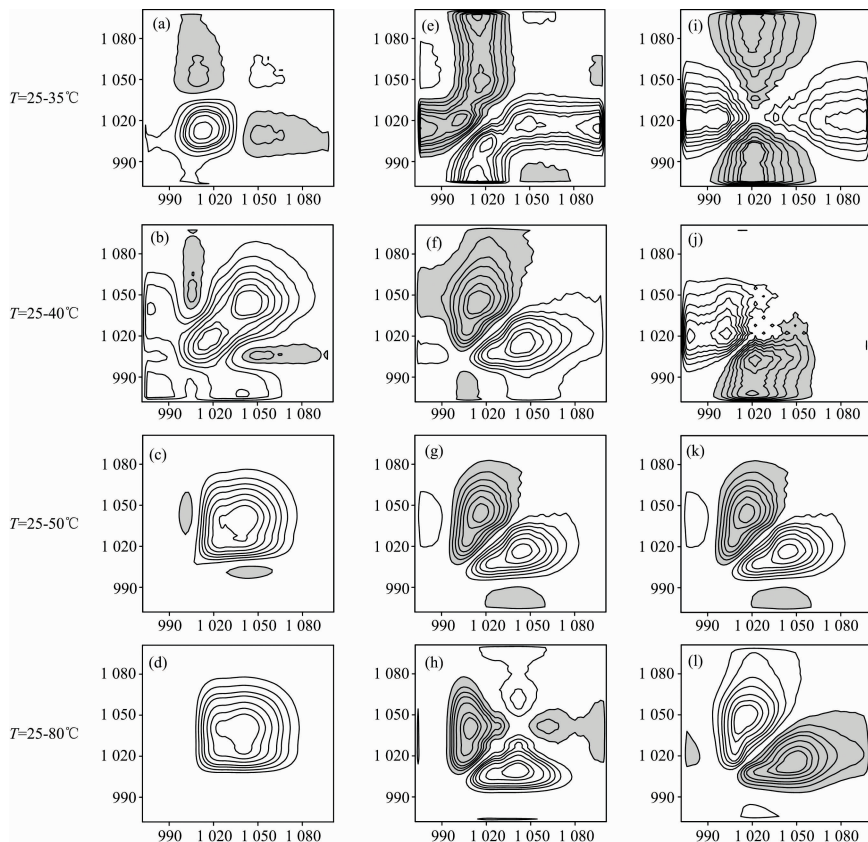


图 2 温度扰动时  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCl}/(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})$  溶液中团簇内分子  $\text{S}=\text{O}$  双键的同步二维红外光谱 (左边一列) 与异步二维红外光谱 (中间一列); 双溶剂  $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{S}=\text{O}$  的异步二维红外光谱 (右边一列)

Fig. 2 Synchronous (the left column) and Asynchronous (the middle column)  $\text{S}=\text{O}$  of 2D-IR in  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCl}/(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})$ ; Asynchronous (the right column)  $\text{S}=\text{O}$  of binary mixtures  $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$  at different temperatures

(a), (e), (i);  $t=25\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b), (f), (j);  $t=25\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c), (g), (k);  $t=25\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d), (h), (l);  $t=25\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$

表 1  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCl}/(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})$  溶液的二维红外光谱分析

Table 1 The analysis of 2D-IR in  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCl}/(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})$  solution

$\nu_1, \nu_2/\text{cm}^{-1}$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	说明
$1\ 045 \uparrow, 990 \downarrow$	$<0$	$<0$	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化负相关, $1\ 045 \text{ cm}^{-1}$ 峰吸收强度变化早于 $990 \text{ cm}^{-1}$
$1\ 045 \uparrow, 1\ 010 \downarrow$	$<0$	$>0$	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化负相关, $1\ 045 \text{ cm}^{-1}$ 峰吸收强度变化后于 $1\ 010 \text{ cm}^{-1}$
$1\ 045 \uparrow, 1\ 020 \uparrow$	$>0$	$>0$	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化正相关, $1\ 045 \text{ cm}^{-1}$ 峰吸收强度变化早于 $1\ 020 \text{ cm}^{-1}$
$990 \downarrow, 1\ 010 \downarrow$	$>0$	$<0$	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化正相关, $990 \text{ cm}^{-1}$ 峰吸收强度变化后于 $1\ 010 \text{ cm}^{-1}$
$990 \downarrow, 1\ 020 \uparrow$	$<0$	$<0$	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化负相关, $990 \text{ cm}^{-1}$ 峰吸收强度变化早于 $1\ 020 \text{ cm}^{-1}$
$1\ 010 \downarrow, 1\ 020 \uparrow$	$<0$	$<0$	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化负相关, $1\ 010 \text{ cm}^{-1}$ 峰吸收强度变化早于 $1\ 020 \text{ cm}^{-1}$

注:  $\uparrow$  代表随着测定温度的升高, 溶液的  $\delta_{\text{S=O}}$  红外吸收强度增加;  $\downarrow$  代表随着测定温度的升高, 溶液的  $\delta_{\text{S=O}}$  红外强度降低

在  $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$  溶液中, 温度升高团簇内分子  $\text{S}=\text{O}$  双键增强, 该谱带归于甲基, 二聚体  $\text{DMSO}$  和未缔合  $\text{DMSO}$  振动的贡献<sup>[8-10]</sup>。由  $\text{Li}^+$  溶液的二维红外光谱可知, 溶液中主要存在四种吸收峰, 其中  $1\ 010$  和  $1\ 020 \text{ cm}^{-1}$  负相关,

$1\ 010$  和  $1\ 045 \text{ cm}^{-1}$  对外部微扰有协同响应, 而  $1\ 010 \text{ cm}^{-1}$  分子较先变化,  $1\ 020 \text{ cm}^{-1}$  是二聚体  $\text{DMSO}$ , 甲基振动基本不变。根据二维红外光谱的分析对光谱进行拟合, 并对分子类型进行归属, 得出各团簇变化规律。结果如图 3 所示。

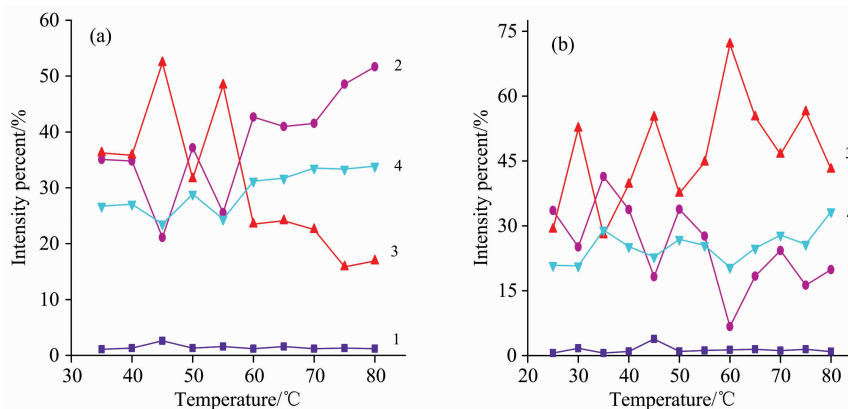


图 3 团簇内分子 S=O 双键各团簇随温度变化的线性图 (a) 双溶剂 DMSO-H<sub>2</sub>O 和 (b) 3 mol · L<sup>-1</sup> LiCl/(DMSO-H<sub>2</sub>O)

Fig. 3 Linear diagrams of various type of molecules in clusters of binary system DMSO-H<sub>2</sub>O (a) and 3 mol · L<sup>-1</sup> LiCl/(DMSO-H<sub>2</sub>O) (b) of S=O at different temperatures

1: -CH<sub>3</sub>; 2: DMSO · H<sub>2</sub>O; 3: Dimer DMSO; 4: Monomer DMSO

图 3 是由二维红外光谱分析得出双溶剂 DMSO-H<sub>2</sub>O(a) 和 Li<sup>+</sup> 溶液(b)的相对积分强度随温度的变化。由此可知, 溶液中团簇内分子 S=O 双键存在 990 cm<sup>-1</sup> 甲基的振动, 1 045 单体 DMSO、1 020 二聚体 DMSO 及 1 010 cm<sup>-1</sup> DMSO · H<sub>2</sub>O 的振动。

图 3(a)为双溶剂升温时溶液中 S=O 双键内各分子相对积分强度随温度的变化情况, 整体而言, 随温度升高, 甲基不变, 二聚体 DMSO 减少, 单体 DMSO 和 DMSO · H<sub>2</sub>O 增加。由此可知, 温度升高, 使 2DMSO · (DMSO)<sub>2</sub> 平衡向左移动, 生成更多的未缔合 DMSO 分子, 说明温度变化影响溶剂自身的缔合。图 3(b)中加入锂离子时, 温度升高, 甲基不变, 二聚体和单体 DMSO 均增加, DMSO · H<sub>2</sub>O 减少, 且强度变化方向始终相反, 这与二维同步红外光谱中频率 1 010 和 1 020 负相关相一致, 与二维红外光谱的结论一致。图 3(a)与加入锂离子图 3(b)的变化规律有较大的差别, 推测其原因是后者加入锂离子所导致, 其中 1 010 cm<sup>-1</sup> DMSO · H<sub>2</sub>O 较先变化, 溶液中团簇 [Li(DMSO-H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> 分子对温度外扰较敏感。即在图 3(b) Li<sup>+</sup> 溶液中, DMSO · H<sub>2</sub>O 相对积分强度下降很多, 而二聚体和单体 DMSO 增加, 这是因为溶液中存在很多 [Li(DMSO)]<sup>+</sup>, [Li(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 和 [Li(DMSO-H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> 离子配体, 与 [Li(DMSO)]<sup>+</sup> 和 [Li(DMSO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 相比, [Li(DMSO-H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> 配体对温度变化较敏锐, 使得 DMSO · H<sub>2</sub>O 下降较大。二维红外光谱能较好地对溶液内的分子及锂离子对其的影响和变化规律进行分析。

### 2.3 理论计算

为了验证溶液中存在的团簇及 2D-IR 的推论, 采用密度泛函理论在 B3LYP/6-31++G(d, p)理论水平上, 对相关构型优化, 优化过程中计算了频率, 并消除虚频, 确保最低势能面。结果如图 4 所示, 部分键参数和热力学常数变化见表 2。

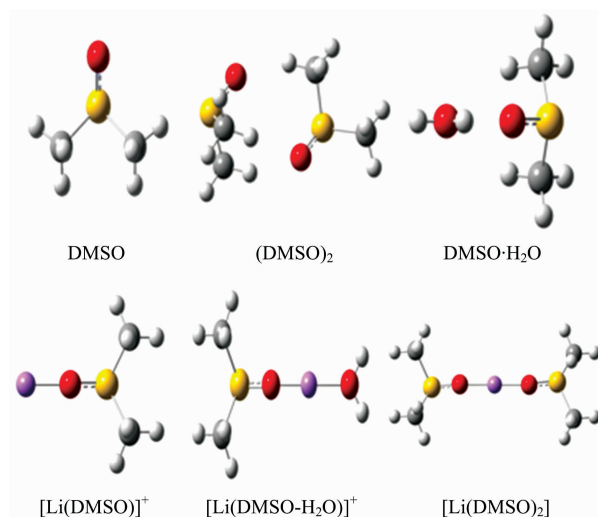


图 4 B3LYP 优化得到各团簇分子的稳定构型

Fig. 4 B3LYP optimized the stable structures of various types of molecules

表 2 各构型的键参数和热力学常数

Table 2 Bond and thermodynamic parameters of different configurations

Species	$d(\text{S}=\text{O})/\text{pm}$	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
DMSO	151.9			
(DMSO) <sub>2</sub>	153.1	-23.8	-263.3	
DMSO · H <sub>2</sub> O	153.4	-31.6	-34.1	
[Li(DMSO)] <sup>+</sup>	155.9	-238.3	-240.8	-211.8
[Li(DMSO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	154.7	-175.2	-177.7	-143.1
[Li(DMSO-H <sub>2</sub> O)] <sup>+</sup>	155.2	-315.9	-318.4	-298

理论计算结果显示  $(\text{DMSO})_2$  和  $\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  分子间键距分别为 234.8 和 181.8 pm, 可知  $\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结合较强。由图 4 可知, 在双溶剂中,  $\text{DMSO}$  的  $\text{S}=\text{O}$  双键与  $\text{H}_2\text{O}$  或者  $\text{DMSO}$  的 H 原子成键, 生成稳定构型。当  $\text{Li}^+$  加入时, 锂离子与  $\text{DMSO}$  的  $\text{S}=\text{O}$  双键上氧的孤对电子或  $\text{H}_2\text{O}$  的 O—H 键上氧的孤对电子形成配位, 破坏了原有的构型, 形成配体。

由表 2 可知,  $\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $(\text{DMSO})_2$ 、 $\text{DMSO}$  相比,  $\text{S}=\text{O}$  键长变大, 即  $\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的氢键作用使  $\text{S}=\text{O}$  减弱, 这与实验结果吻合。 $[\text{Li}(\text{DMSO})]^+$ ,  $[\text{Li}(\text{DMSO})_2]^+$  和  $[\text{Li}(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})]^+$  的  $\text{S}=\text{O}$  键长与  $\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{DMSO})_2$  和  $\text{DMSO}$  分子相比,  $\text{S}=\text{O}$  键长均变大, 即  $\text{Li}^+$  的溶剂化作用使  $\text{S}=\text{O}$  键减弱,  $\text{S}=\text{O}$  键振动峰红移, 峰宽变大。表 2 中,  $[\text{Li}(\text{DMSO})]^+$ ,  $[\text{Li}(\text{DMSO})_2]^+$  和  $[\text{Li}(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})]^+$  的能量及热力学参数值均为负值, 即  $\Delta E < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta G < 0$ , 说明溶剂化过程为放热, 自发的反应。从表中可

以发现  $[\text{Li}(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})]^+$  与  $[\text{Li}(\text{DMSO})]^+$ ,  $[\text{Li}(\text{DMSO})_2]^+$  相比, 生成  $[\text{Li}(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})]^+$  的吉布斯自由能的变化量较大, 表明在溶液中  $[\text{Li}(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})]^+$  离子配体要比  $[\text{Li}(\text{DMSO})]^+$  和  $[\text{Li}(\text{DMSO})_2]^+$  更容易生成, 这与二维红外光谱的推测结论一致。

### 3 结 论

通过温度微扰, 利用 2D-IR 和理论计算对  $\text{LiCl}/(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})$  溶液微团簇的变化进行了探讨。结果表明,  $\text{Li}^+$  加入溶液后, 打破原溶剂的结构,  $\text{Li}^+$  通过直接与  $\text{DMSO}$  分子  $\text{S}=\text{O}$  双键上氧的孤对电子或  $\text{H}_2\text{O}$  的 O—H 键上氧的孤对电子成键, 形成配位构型。二维红外光谱较好地对  $\text{S}=\text{O}$  双键内的分子类型进行归属, 发现溶液中团簇  $[\text{Li}(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})]^+$  分子较先发生变化, 解决了一维红外光谱谱峰重叠等问题, 并得出溶液中团簇对温度扰动的变化规律。

### References

- [1] Wen J, Li S, Huang Z, et al. *J. Dyes and Pigments*, 2018, 152(5): 67.
- [2] Kratochvil H T, Carr J K, Matulef K, et al. *Science*, 2016, 353(6303): 1040.
- [3] Kashid S M, Jin G Y, Bagchi S, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119(49): 15334.
- [4] Schneider S H, Kratochvil H T. *J. Phys. Chem. B*, 2017, 121(10): 2331.
- [5] Gafurov M M, Ataev M B, Rabadanov K S, et al. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, 89(4): 639.
- [6] Gafurov M M, Kirillov S A, Gorobets M I, et al. *J. Appl. Spectro.*, 2015, 81(6): 912.
- [7] WU Xiao-jing, YU Xue-hui, LIU A-zuan, et al(吴晓静, 余学会, 刘阿钻, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(2): 513.
- [8] WU Xiao-jing, LIU A-zuan(吴晓静, 刘阿钻). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2017, 38(12): 2220.
- [9] Cheng N, Hu Q Z, Guo Y X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(19): 10258.
- [10] Gorobets M I, Ataev M B, Gafurov M M, et al. *J. Molecular Liquids*, 2015, 205: 98.

## Study of Temperature Effect on $\text{LiCl}/(\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})$ Solution by 2D-IR

WU Xiao-jing<sup>1</sup>, LI Xing-xing<sup>1</sup>, LI Zhi<sup>1</sup>, CHENG Long-jiu<sup>2</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

**Abstract** The study of the solution, especially metal ions in binary solutions, is an important part in the fields of chemical engineering and environment. The traditional analysis would mainly be the use of one-dimensional Infrared spectroscopy or Raman spectroscopy. However, the resolution ratio of the methods is low, and spectral peaks overlap is serious usually, which will lead to the errors. Two-dimensional infrared spectroscopy (2D-IR) has its advantage, in this article 2D-IR and density functional theory have been combined to analysis of the cluster in solution, and the result could satisfactorily be obtained. Firstly using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for  $\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Li}^+ / (\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O})$  have been measured in the range of  $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$  with temperature as external disturbance. One-dimensional infrared spectra of  $\text{S}=\text{O}$  double bond could be obtained by normalization of the data. It could be found that the  $\text{S}=\text{O}$  of  $\text{DMSO}$  shifted to red when water was added, and their intensity of  $\text{S}=\text{O}$  infrared vibration would increase with the raise of temperature. The intensity of  $\text{S}=\text{O}$  double bond would decrease with the addition of  $\text{Li}^+$ , moreover the overlap of peaks was serious, which would influence to distinguish. 2D-IR would be used to analyze, include its type, dynamic change, change order of molecule in  $\text{S}=\text{O}$  double bond and the effect of lithium ion on

the solution. And the changing rule could be obtained. The cluster structures have been optimized and analyzed by using density functional theory calculation, and the results could prove that it is useful and feasible. Moreover, both the theoretical calculation and experimental have been used in the verification of the clusters in the solution, and these would expand the research region. Therefore, when discussed for DMSO-H<sub>2</sub>O and LiCl/(DMSO-H<sub>2</sub>O) by using 2D-IR with the temperature change. The results of synchronous 2D-IR have shown that there are four automatic peaks near 1 010, 1 045, 990 and 1 020 cm<sup>-1</sup> when temperature is perturbed, which indicates that in S=O bond exists methyl vibration, DMSO • H<sub>2</sub>O, monomer and dimer DMSO molecular clusters. Furthermore, the DMSO • H<sub>2</sub>O with frequency of 1 010 cm<sup>-1</sup> changed earlier has been discovered in asynchronous 2D-IR, and it was speculated that the [Li(DMSO-H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> is more sensitive to temperature. By combining density functional theory (DFT) and 2D-IR analysis, the forms of clusters could be ascribed, and the problem of overlap or unobvious peaks in one-dimensional infrared spectroscopy could be solved, and more chemical information would be obtained in a better way.

**Keywords** Two-dimensional infrared spectroscopy; Binary solutions; Density functional theory; Solvation

(Received Mar. 13, 2019; accepted Jul. 21, 2019)