# 温度扰动下 CuCl<sub>2</sub>/DMF 溶液的二维相关拉曼光谱分析

吴晓静1,李 志1,李子轩1,李醒醒1,程龙玖2

合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥 230009
安徽大学化学化工学院,安徽合肥 230601

摘 要 溶液的光谱研究一直受到化学工作者的关注,但大多研究是以一维光谱技术为主,存在分辨率低, 误差较大,重叠峰难以分辨等诸多弊端,无法清晰地给出需要的信息。二维光谱通过对外部扰动下的动态光 谱进行相关分析计算,从而得到光谱强度的整体变化信息,显著提高一维光谱的分辨率以及重叠峰的分离 度。在判断特定外扰下不同官能团的响应次序以及研究分子间、分子内的弱相互作用上具有独特优势。采用 二维相关拉曼光谱和理论计算相结合,对溶液内微观团簇及其变化进行了研究。利用显微共焦激光拉曼光 谱仪对目标溶液(纯 DMF 与 0.84 mol·L<sup>-1</sup>的 CuCl<sub>2</sub>/DMF 溶液)进行了升温实验。结果发现在 C-N 键伸缩 振动谱带范围内,由于 CuCl<sub>2</sub> 的加入,特征峰强度整体大幅下降,峰宽变大,在1115 cm<sup>-1</sup>有新峰产生,随 温度升高,伸缩振动峰强度逐渐下降,峰形变缓。为了获得 C-N 键振动内各特征峰随温度的变化情况,采 用移动窗口二维拉曼(MW2D Raman)光谱技术,对光谱数据进行分析。结果表明溶液内不同类别的微观团 簇对温度的敏锐程度不同,随温度升高,它们之间存在相互转化,且变化速度不同。为了获取溶液内各微观 团簇运动的实质,以温度为外扰,采用二维拉曼(2D Raman)光谱对目标溶液进行分析,通过对二维光谱中 特征峰进行归属和变化次序判断,发现金属 Cu<sup>2+</sup>的加入,使得溶液体系变得更加复杂,除存在原溶剂内所 含的团簇构型,还存在与 Cu<sup>2+</sup> 发生溶剂化的团簇构型,它们之间存在着一定的相互转化。利用密度泛函理 论对溶液中可能存在的团簇构型进行结构优化和热力学计算,结果证实了 Cu<sup>2+</sup> 与 DMF 存在相互作用,且 由此产生的团簇构型[Cu(DMF)"]<sup>2+</sup>(n=1~6)的稳定性随 n 的增大逐渐变差,进一步验证了二维相关光谱 分析的可行性与正确性。

关键词 密度泛函理论;二维拉曼光谱;移动窗口二维光谱;溶剂化作用 中图分类号:O645 文献标识码:A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0177-06

# 引 言

物质的微观结构决定其宏观性质。近年来,随着溶液化 学的不断发展,溶剂化效应的研究越来越受到关注<sup>[1-3]</sup>。 Hafiz<sup>[2]</sup>采用宽频带介电弛豫谱研究了 NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>,Mg(CF-SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>在 DMF 溶液中的溶剂化作用和缔合的 介电弛豫。Anamika<sup>[3]</sup>通过拉曼光谱和从头计算探讨了铵盐 [NH<sub>4</sub>Cl和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]的浓度和温度对纯水氢键网络的影 响。都取得了一些有意义的结论。但溶剂化效应对溶液团簇 构型的影响反映在一维光谱上常常出现变化微小,难以观 察,有重叠峰难以分离等问题。而二维光谱在由 Noda 提出 并得到发展,现已在研究相变、高分子材料和药物惨杂等方

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)具有高介电常数,强溶解能力,属于典型的极性非质子溶剂。在化工生产、医药合成和石油加工中具有广泛应用。利用二维相关拉曼光谱和理论计算,研究了温度对 CuCl<sub>2</sub>/DMF 溶液溶剂化构型的影响,得到了溶液中可能存在的团簇构型,及其对温度的敏感程度和变化顺序。

基金项目:国家自然科学基金项目(21873001)资助

面得到广泛地应用<sup>[4-6]</sup>。将光谱的强度作为两个独立变量<sup>[7]</sup> 的函数把光谱信号在二维上展开,可以获取一维光谱中难以 发现的附加信息,有效提高光谱分辨率。MW2D光谱是典型 的"样品-样品相关光谱",将移动窗口概念引入二维光谱技 术中产生,其机理是将原始数据矩阵分割成一个个较小的子 矩阵,然后逐个进行分析。该方法可清楚地反映扰动方向上 的光谱信息,被广泛应用于相变和其他光谱学研究。

**收稿日期**: 2019-11-26,修订日期: 2020-04-02

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

# 1 实验部分

N,N-二甲基甲酰胺(分析纯,纯度>99.9%)、无水氯化 铜(分析纯,纯度>99.9%),试剂使用前未做进一步纯化。 分别配制不同浓度的氯化铜溶液,进行拉曼光谱分析。

实验采用 Evolution 型显微共焦激光拉曼光谱仪(HORI-BA Jobin-Yvon 公司,激发波长为 532 nm,激光功率为 25 Mv,扫描时间 10 s,扫描次数 3次,狭缝 50 nm,50 倍的物 镜,光谱分辨率 0.2 cm<sup>-1</sup>)。实验以纯 DMF 作为对比,选取 与纯溶剂相比光谱强度变化最大的 0.84 mol·L<sup>-1</sup>的 CuCl<sub>2</sub>/ DMF 溶液进行拉曼升温实验。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 一维拉曼光谱

以温度为实验外扰条件,分别对目标溶液进行拉曼升温 实验,升温范围为 25~81 ℃,升温间隔为 7 ℃。

图 1(a, b)分别为两目标溶液的 C—N 键伸缩振动谱带 (1 030~1 150 cm<sup>-1</sup>)随温度的变化情况,由图 1(b)可看出 CuCl<sub>2</sub> 的加入使得 C—N 特征峰强度整体下降,峰宽变大, 特征谱带发生分裂,在1 115 cm<sup>-1</sup>左右有新峰产生。结合文 献[8]分析表明,Cu<sup>2+</sup>的加入,使得部分 DMF 分子与 Cu<sup>2+</sup> 发生了溶剂化作用,产生了新的团簇构型。CuCl<sub>2</sub>/DMF 溶液 的C—N键特征谱带随温度升高,伸缩振动峰强度逐渐降



图 1 不同温度纯 DMF (a) 和 0.84mol・L<sup>-1</sup>CuCl<sub>2</sub>/DMF (b) 溶液 C-N 的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of C—N in pure DMF (a) and 0.84 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub>/DMF (b) at different temperatures

低,峰位置向低波数移动,发生红移,新峰变弱,峰型变缓。

#### 2.2 MW2D Raman 分析

为了得到溶液随外扰条件的变化情况。采用 MW2D Raman光谱研究了温度扰动下 C—N 伸缩振动谱带<sup>[9-10]</sup>。

以温度为外扰,图2(a,b)分别给出了两目标溶液的 MW2D Raman 谱图。在纯 DMF 的 MW2D Raman 图谱中, 如图 2(a)所示,图谱被分为上下两部分,下部分出现三个正 相关峰,峰位置分别在1064,1080和1095 cm<sup>-1</sup>,相关峰 的强度表示光谱强度变化程度<sup>[11]</sup>,其强度都在 32 ℃时变化 最为显著。在上部分出现两个正相关峰,峰位置在1080和 1 095 cm<sup>-1</sup>,峰强度分别在 67 和 60 ℃变化最为显著。由此 可知,随温度升高,C-N键伸缩振动谱带强度变化集中在 1 080和1 095 cm<sup>-1</sup>,在1 095 cm<sup>-1</sup>程度变化最大。对比上下 两部分相关峰强度,可知,随温度升高1095 cm<sup>-1</sup>处峰强度 变化变缓,1080 cm<sup>-1</sup>处峰强度变化速率基本不变。推测可 能是由于多聚体 DMF 不稳定, 随温度升高, 容易离解成低 聚体 DMF, 随着多聚体 DMF 逐渐减少, 整体变化速度也开 始减缓。图 2(b)也被分上下两部分,在下部分,出现三个强 相关峰,峰位置分别在1090,1098和1115 cm<sup>-1</sup>,强度变 化都在 32 ℃处最为明显。在上部分出现三个相关峰,峰位 置分别在1090,1098 和1115 cm<sup>-1</sup>,其中相关峰1090 cm<sup>-1</sup>在 67 ℃处强度变化最为显著,相关峰 1 098 和 1 115 cm<sup>-1</sup>在74 ℃处强度变化最为明显。



- 图 2 纯 DMF (a) 和 0.84 mol・L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub>/DMF (b) 溶液在 温度 25~81 ℃范围内 C—N 鍵的 MW2D Raman 图谱
- Fig. 2 MW2D Raman spectra of C—N in pure DMF (a) and 0.84 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> CuCl<sub>2</sub>/DMF (b) at temperature range 25~81 °C

与图 2(a)相比,图 2(b)中,各相关峰的中心位置发生了

溶剂化作用,生成了新的团簇构型。在1115 cm<sup>-1</sup>处,相比

于下部分,上部分相关峰明显减弱,表明随温度升高,该处

改变,尤其在1115 cm<sup>-1</sup>处出现新的强相关峰。推测是由于 金属 Cu<sup>2+</sup>破坏了原溶剂中部分团簇构型,并与 DMF 发生的





一维谱图峰强度下降速度减缓,表明由于温度升高,溶剂化 作用减弱,溶液内部与Cu<sup>2+</sup>溶剂化的团簇构型变少,使得整 体溶剂化作用减弱的速度变缓。

#### 2.3 2D Raman 分析

为进一步探究温度对溶剂化作用的影响,获取溶液中可能存在的团簇类型信息及其动态变化规律。通过对目标溶液的光谱数据进行数学变换得到相应的 2D Raman 光谱。见图 3(左一列图谱从上至下分别为:纯 DMF 同步图和异步图、CuCl<sub>2</sub>/DMF 同步图和异步图;右一列分别为对应的三维渔 网图)。

图 3(a)对角线上出现 1 078 和 1 093 cm<sup>-1</sup>两个自动峰, 表明光谱强度整体变化主要集中在这两个波数附近。(1 093 和 1 078 cm<sup>-1</sup>)处出现一负交叉峰,表明了这两个位置特征 峰具有协同作用,且光谱强度变化方向相反。图 3(b)中出现 了三个交叉峰,(1 095 和 1 084 cm<sup>-1</sup>)为正值,(1 090 和 1 051 cm<sup>-1</sup>),(1 090 和 1 064 cm<sup>-1</sup>)为负值。根据 Noda 规 则,可得到随温度的升高,纯 DMF 的 C—N 键范围内各特征 峰的变化顺序如下(用"→"和"/"分别代表"优先于"和"或"):

 $(1 \ 051/1 \ 064 \rightarrow 1 \ 090, \ 1 \ 095 \rightarrow 1 \ 084) \ \mathrm{cm}^{-1}$ 

由其顺序关系以及 MW2D Raman 谱图分析, 可将 1 084 cm<sup>-1</sup>归属于低聚体 DMF 的特征峰, 1 090 和 1 095 cm<sup>-1</sup>可 归属于多聚体 DMF 的特征峰。由 2D Raman 次序变化规律 可知, 纯 DMF 中, 随着温度的升高, 主要是多聚体 DMF 解 离转化为低聚体 DMF。

对比两目标溶液的二维拉曼光谱图,发现金属 Cu<sup>2+</sup>的 加入使得 DMF 的 2D Raman 图发生了很大的变化。图 3(c) 中出现1061,1090和1113 cm<sup>-1</sup>三个自动峰,反映光谱强 度整体变化集中在这三个位置。图中还出现了(1090,1061 cm<sup>-1</sup>), (1 113, 1 061 cm<sup>-1</sup>), (1 113, 1 090 cm<sup>-1</sup>)三个正交 叉峰,表明这些特征峰谱带强度变化具有协同作用,且变化 方向一致。图 3(d)中分别出现(1 090, 1 078 cm<sup>-1</sup>), (1 090, 1 051 cm<sup>-1</sup>), (1 109, 1 051 cm<sup>-1</sup>), (1 109, 1 078 cm<sup>-1</sup>),  $(1\ 109,\ 1\ 095\ cm^{-1}),\ (1\ 127,\ 1\ 090\ cm^{-1}),\ (1\ 127,\ 1\ 109$ cm<sup>-1</sup>)七个正的交叉峰以及(1 090, 1 064 cm<sup>-1</sup>), (1 095,  $1 \ 090 \ \mathrm{cm}^{-1}$ ), (1 116, 1 064  $\mathrm{cm}^{-1}$ ), (1 116, 1 090  $\mathrm{cm}^{-1}$ ), (1 116, 1 109 cm<sup>-1</sup>)五个负的交叉峰。结合图 3(a)以及前面 的分析,可将1078 cm<sup>-1</sup>归属于低聚体 DMF,1090 和1095 cm<sup>-1</sup>归属于多聚体 DMF, 1 109 cm<sup>-1</sup>归属于多聚体溶剂化 构型,1116 cm<sup>-1</sup>归属于低聚体溶剂化构型。根据 Noda 规 则,可以得随温度升高,CuCl<sub>2</sub>/DMF 溶液 C-N 键范围内各 特征峰的变化顺序如下:

(1 090→1 078/1 095/1 116; 1 109→1 078/1 095/1 116) cm<sup>-1</sup>

由1090→1078/1116,进一步表明溶液中存在多聚体 DMF向低聚体 DMF转化的现象,且多聚体 DMF相比较于 低聚体溶剂化构型对温度更加敏感。由1109→1078/1095/ 1116,表明溶液内可能存在多聚体溶剂化构型向低聚体 DMF和低聚体溶剂化构型的转化,且多聚体溶剂化构型对 温度的敏感程度要大于多聚体 DMF。

由此,可以推测 C-N 键伸缩振动谱带是由多种团簇分

子共同贡献产生的,由于它们对温度的反映和敏感程度各不 相同,因而导致了一维光谱中强度变化的差异。二维光谱将 这种差异放大,有效提高了光谱的分辨率。

#### 2.3 理论计算验证

为了验证二维拉曼光谱中结论的正确性,采用密度泛函 理论在 B3LYP/genecp 理论水平上对相关构型进行优化,对 Cu<sup>2+</sup>原子采用 LanL2DZ 赝势基组,对C,H,O和N原子采 用 6-31G(d,p)基组,获得了可能的稳定结构,结构优化中 计算了频率,并消除虚频,确保获得的结构在势能面上最低 点。部分优化后的团簇结构如图 4 所示,相应热力学常数见 表 1。



图 4 B3LYP 优化得到盐溶液中的可能团簇构型 Fig. 4 B3LYP optimized the possible structures of (DMF)<sub>2</sub> and [Cu(DMF)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (n=1~6)

溶液内  $Cu^{2+}$  直接与 DMF 分子氧上的孤对电子形成配位 构型,N 原子由于位阻效应很难直接与金属离子成键,但其 周围的电子云会随团簇结构的不同而产生相应的偏移,进而 影响 C—N 键的伸缩振动。由表 1 可得,  $[Cu(DMF)_n]^{2+}$ 构 型 n 为 1~6,热力学数据  $\Delta E < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta G < 0$ ,溶剂化 过程均为放热、自发。随着 n 的增大,  $\Delta G$  逐渐变大,表明随 着  $Cu^{2+}$ 周围结合的 DMF 分子的逐渐增多,溶剂化构型的稳 定性越来越差,即低聚体体溶剂化构型稳定性大于多聚体溶 剂化构型,理论计算结果证明了溶液中存在着多种团簇构 型,验证了二维相关光谱分析的可行性。

表 1 团簇[Cu(DMF)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (n=1~6)的热力学常数 Table 1 Thermodynamic parameters of

 $\left[\operatorname{Cu}(\operatorname{DMF})_{n}\right]^{2+}(n=1\sim6)$ 

	-		
System	$\Delta E/$	$\Delta H/$	$\Delta G/$
( <i>n</i> )	$(kJ \cdot mol^{-1})$	$(kJ \cdot mol^{-1})$	$(kJ \cdot mol^{-1})$
1	-974.8	-977.3	-948.9
2	-373.1	-375.6	-330.6
3	-227.1	-229.5	-188.0
4	-177.3	-179.7	-126.3
5	-88.2	-90.6	-47.0
6	-59.9	-62.4	-10.7

# 3 结 论

以温度为外扰,采用二维相关拉曼光谱和密度泛函理论 计算相结合的方式对目标溶液中微团簇进行分析。结果表 明,Cu<sup>2+</sup>的加入,通过静电作用与 DMF 分子中氧原子形成 不同的配位构型。随温度升高,溶液内存在着多聚体溶剂化 构型向低聚体溶剂化构型、低聚体 DMF 转化的情况,且随 温度变化,各类团簇构型的转化速度随之改变。利用密度泛 函理论对溶液内可能存在的溶剂化构型[Cu(DMF)"]<sup>2+</sup>(n= 1~6)进行结构优化和热力学计算,从理论上证实了 Cu<sup>2+</sup>与 DMF 溶剂化作用的存在,验证了二维拉曼光谱相关分析的 正确性。

#### References

- [1] Malloum A, Fifen J J, Conradie J. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(46): 29184.
- [2] Hafiz M A Rahman, Glenn Hefter, Anna Placzek. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, 115(10): 2234.
- [3] Anamika Mukhopadhyay, Pankaj Dubey. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(4): 736.
- [4] Park Y, Noda I, Jung Y M. Journal of Molecular Strcture, 2016, 1124: 11.
- [5] Kratochvil H T, Carr J K, Matulef K, et al. Science, 2016, 353(6303): 1040.
- [6] Aleksandra W B, Mateusz K, Jacek C, et al. Journal of Molecular Strcture, 2014, 1069: 305.
- [7] Venkataramanan, Sathiyamoorthy N. Journal of Molecular Modeling, 2016, 22(7): 151.
- [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] Ranjan P, Tulika, Laha R, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2017, 48(4): 586.
- [10] Jin Ying, Kotula A P, Walker A R H, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2016, 47(11): 1375.
- [11] Dunbar J A, Arthur E J, White A M, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119(20): 6271.

# Two-Dimensional Correlation Raman Spectroscopic Analysis of CuCl<sub>2</sub>/DMF Solution Under Temperature Disturbance

WU Xiao-jing1, LI Zhi1, LI Zi-xuan1, LI Xing-xing1, CHENG Long-jiu2

- 1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China
- 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

Abstract The spectroscopic study of the solution has always attracted the attention of chemists, but most of them are based on one-dimensional spectroscopy. There are many disadvantages, such as low resolution, greatly affected by the error, overlapping peaks are difficult to distinguish and so on. So that we cannot get the information we need clarification. These problems were well solved by the introduction of two-dimensional correlation spectroscopy. By correlation analysis and calculation of dynamic spectra under external disturbances, the overall change information of spectral intensity can be obtained, which can significantly improve the resolution of one-dimensional spectroscopy and the separation degree of overlapping peaks. It has unique advantages in judging the response order of different functional groups under specific external disturbance and studying the weak intermolecular and intramolecular interactions. In this article, two-dimensional correlation Raman spectroscopy and theoretical calculation have been combined to the analysis of the micro clusters in solution. The target solution (pure DMF and CuCl<sub>2</sub>/DMF solution of 0.84 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>) was studied by micro confocal laser Raman spectrometer. The results have shown that, in the range of C–N bond stretching vibration band, due to the addition of CuCl<sub>2</sub>, thestrength of the characteristic peak decreases greatly, and the peak width becomes large. Furthermore, it could be found that there is a new peak at 1 115 cm<sup>-1</sup>, With the rise of temperature, the strength of stretching vibration peak decreases gradually, and the peak shape becomes slow. It is concluded that different types of micro clusters have different sensitivity to temperature with the help of moving-window two-dimensional Raman (MW2D Raman) spectroscopy. in addition, with the increase of temperature, they transform into each other and change at different rates. In order to obtain the essence of the micro cluster movement in the solution, the target solution was analyzed by twodimensional Raman(2D Raman) spectroscopy with temperature as the external disturbance. It is found that the addition of Cu<sup>2+</sup> makes the solution system more complex. In addition to the cluster structure existing in the original solvent, there is also the cluster structure solvated with  $Cu^{2+}$ , and there is a certain transformation between them. Furthermore, the optimized possible cluster structures and thermodynamic data were calculated by densityfunctional theory. The results confirmed the interaction between  $Cu^{2+}$  and DMF, and the stability of the cluster configurations  $[Cu(DMF)_n]^{2+}$   $(n=1\sim6)$  gradually deteriorated with the increase of *n*. The feasibility and correctness of two-dimensional correlation spectroscopy analysis are verified.

**Keywords** Density functional theory; Two-dimensional Raman spectroscopy; Moving-window two-dimensional Raman spectroscopy; Solvation

(Received Nov. 26, 2019; accepted Apr. 2, 2020)

# 《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统。

· ScholarOne Manuscripts,该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。

•全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球 拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。

• ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合; 使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。

• ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用"全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts",势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社 2010年12月1日