

# 温度对低共熔溶剂影响的二维拉曼光谱研究

吴晓静<sup>1</sup>, 李子轩<sup>1</sup>, 张雁东<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** 低共熔溶剂(DES)作为一种新式的绿色溶剂,在多种化学过程中表现出色,因此在诸多热门范畴都展现出良好的发展潜力。对DES的光谱分析通常局限在一维光谱技术上,但其分辨率低、谱峰重叠严重等缺点,导致光谱数据存在误差。运用二维拉曼光谱(2D Raman),能够明显提高光谱分辨率,并发现重叠峰位置,获得在外扰条件下不同谱峰的变化顺序及其相互作用等重要信息,以实现对复杂体系的精确分析。以氯化胆碱(ChCl)和ZnCl<sub>2</sub>合成的DES为例,利用显微共焦激光拉曼光谱仪分别对ChCl和DES进行拉曼实验,发现与ChCl相比,DES中各处峰的整体强度显著下降,原有的谱峰未消失,说明Zn<sup>2+</sup>的加入没有破坏ChCl的骨架结构。287 cm<sup>-1</sup>处出现一个新的特征峰,推测有Zn—Cl配位键的伸缩振动。对DES进行升温拉曼实验,发现随着温度的升高,NC<sub>4</sub>的不对称伸缩振动峰强度逐渐减小,峰宽变大,峰形变缓,Zn—Cl配位键伸缩振动峰强度逐渐降低,峰位置基本不变,峰形有明显重叠。运用2D Raman技术对溶液内NC<sub>4</sub>和Zn—Cl特征峰的变化进行研究,结果表明,随着温度的升高,溶液中发生ChCl向Ch<sup>+</sup>的解离过程,Zn<sup>2+</sup>与Cl<sup>-</sup>形成了多种配合物,ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, Zn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>-</sup>, Zn<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>之间存在相互转化。不同位置的特征峰随温度的变化顺序不同,将特征峰与团簇进行一一归属,得出了各个团簇对温度的敏感程度。基于量子化学中的密度泛函理论,对推测的物质结构进行构型优化和参数计算,证实了其存在的可能性,同时也验证了2D Raman的分析结果准确可行。这些结果将为DES的后续研究提供理论参考,拓展了二维光谱技术的应用范围。

**关键词** 低共熔溶剂;二维拉曼光谱;密度泛函理论

**中图分类号:** O645 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0099-05

## 引言

低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)通常由氢键受体(HBA)和氢键供体(HBD)组成<sup>[1]</sup>,且生成的DES熔点远低于每个单独组分的熔点。Abbott等将DES分为四种类型:类型I(季铵盐和金属卤化物)、类型II(季铵盐和水合金属卤化物)、类型III(季铵盐和氢键供体)和类型IV(金属卤化物和氢键供体)<sup>[2]</sup>。DES合成方法简单,一般通过混合加热HBA和HBD来制备,无需分离提纯,过程中不产生废弃物。DES被用于多种化学过程且效果显著,例如萃取<sup>[3]</sup>、催化<sup>[4]</sup>、聚合物合成<sup>[5]</sup>和电沉积<sup>[6]</sup>。Sun<sup>[7]</sup>等测定了不同温度和SO<sub>2</sub>分压下DES对SO<sub>2</sub>的吸收能力。Kim<sup>[8]</sup>等发现新型DESs在酶促糖化后木质素的去除和糖的释放方面具有作为生物质预处理溶剂的潜力。然而,关于DES溶液内的团簇分子变化的研究却很少,且大多局限在一维光谱上,而二维光

谱可以解决一维光谱分辨率低等导致对光谱信息提取不充分的问题<sup>[9]</sup>。

本工作以类型I的DES为例,即以氯化胆碱-氯化锌(摩尔比为1:2)合成DES,采用2D Raman和密度泛函理论,研究了温度对DES溶液内团簇的影响,分析拉曼光谱中NC<sub>4</sub>键和Zn—Cl配位键的变化情况,得出可能存在的团簇构型及其在温度扰动下的变化顺序,实现光谱实验与理论计算的有机结合。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与仪器

氯化胆碱(Choline chloride, ChCl)、氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)均为分析纯;纯净水。电子分析天平(日本岛津公司AY-220型);数显智能控温磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司SZCL-2型);显微共焦激光拉曼光谱仪(法国HORIBA

收稿日期:2020-11-30,修订日期:2021-02-07

基金项目:国家自然科学基金项目(21873001)资助

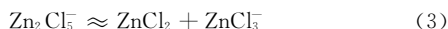
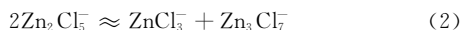
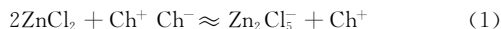
作者简介:吴晓静,1963年生,合肥工业大学化学与化工学院副教授

e-mail: wuxiaojing@ustc.edu

Jobin-Yvon 公司)。

## 1.2 DES 的制备

分别称量 0.1 mol 氯化胆碱和 0.2 mol 氯化锌, 加入 50 mL 圆底烧瓶中, 于 150 °C 下加热搅拌 1 h, 得到无色透明均相液体。根据文献[10], 反应式(1)~式(3)为



## 1.3 拉曼光谱实验

采用 Evolution 型显微共焦激光拉曼光谱仪(激发波长 532 nm, 扫描时间 10 s, 狭缝 50 nm, 50 倍物镜, 光谱分辨率 0.2  $\text{cm}^{-1}$ ), 测定 ChCl 晶体的拉曼光谱; 从 30 °C 升至 120 °C, 每隔 10 °C 测定 DES 溶液的变温拉曼光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 一维拉曼光谱

ChCl 晶体的拉曼光谱中, 3 120~2 850  $\text{cm}^{-1}$  谱带归属于甲基或亚甲基的 C—H 键伸缩振动, 1 530~1 400  $\text{cm}^{-1}$  谱带归属于甲基变形和亚甲基剪式振动, 955  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应着  $\text{NC}_4$  的不对称伸缩振动, 717  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应着亚甲基的

面内摇摆和  $\text{NC}_4$  的对称伸缩振动。

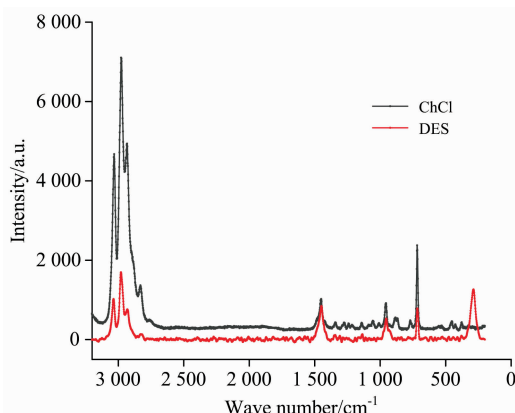


图 1 ChCl 和 DES 的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of ChCl and DES

由图 1 可知, 在 ChCl 晶体中加入  $\text{ZnCl}_2$  反应生成 DES 后, 各峰的强度显著下降, 原有的谱峰未消失, 说明  $\text{Zn}^{2+}$  的加入没有破坏 ChCl 的骨架结构。287  $\text{cm}^{-1}$  出现一个新的特征峰, 推测该峰由配位作用而产生的 Zn—Cl 键所导致。

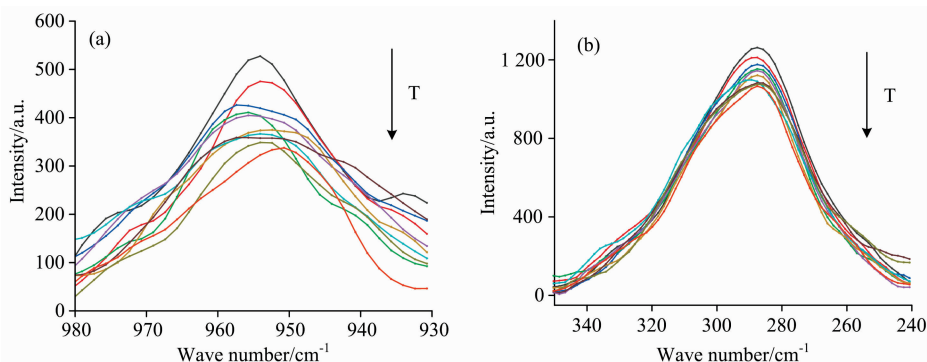


图 2 不同温度 DES 溶液中  $\text{NC}_4$  (a) 和 Zn—Cl (b) 的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of  $\text{NC}_4$  (a) and Zn—Cl (b) in DES solution at different temperatures

由图 2(a)可知, 温度升高,  $\text{NC}_4$  的不对称伸缩振动峰强度逐渐减小, 峰变宽, 峰形变缓。由图 2(b)可知, 温度升高, Zn—Cl 峰强度逐渐降低, 峰位置基本不变, 峰有明显重叠。

### 2.2 2D Raman 分析

一维光谱仅能获得各峰的位置和峰强度的相关信息, 为更好地研究  $\text{NC}_4$  和 Zn—Cl 随温度的变化规律, 运用 2D Raman 光谱对其进行分析。图 3(a)和(b)分别为温度扰动下  $\text{NC}_4$  的同步图和异步图, 图 3(c)和(d)分别为温度扰动下 Zn—Cl 的同步图和异步图。

图 3(a)在 973, 955 和 933  $\text{cm}^{-1}$  附近发现三个自动峰, 且 955  $\text{cm}^{-1}$  的自动峰强度相对较大, 表明该位置的团簇对温度变化更敏感。在(956, 932  $\text{cm}^{-1}$ )处发现一个正交叉峰, 光谱强度变化方向相同, 表明两者对温度扰动有协同响应。图 3(b)存在三个交叉峰, (974, 936  $\text{cm}^{-1}$ ), (953, 936  $\text{cm}^{-1}$ ), (960, 953  $\text{cm}^{-1}$ )均为正值, 表明官能团之间不存在变化的差异性。根据 Noda 规则, 可知 DES 溶液升温过程中,  $\text{NC}_4$  键

范围内各种特征峰变化的先后顺序(用“→”和“/”分别表示“先于”和“或”)。由表 1 知, 974/953→936  $\text{cm}^{-1}$ , 953→960  $\text{cm}^{-1}$ 。由其变化的先后关系和二维拉曼光谱图分析, 可将 953  $\text{cm}^{-1}$  归属于 ChCl, 936 和 960  $\text{cm}^{-1}$  归属于氯化胆碱阳离子  $\text{Ch}^+$ 。

表 1 DES 溶液中  $\text{NC}_4$  的二维拉曼光谱分析

Table 1 2D Raman spectroscopic analysis of  $\text{NC}_4$  in DES solution

$\nu_1, \nu_2/\text{cm}^{-1}$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	说明
974, 936	>0	>0	974 $\text{cm}^{-1}$ 光谱强度变化先于 936 $\text{cm}^{-1}$
953, 936	>0	>0	953 $\text{cm}^{-1}$ 光谱强度变化先于 936 $\text{cm}^{-1}$
960, 953	>0	<0	960 $\text{cm}^{-1}$ 光谱强度变化后于 953 $\text{cm}^{-1}$

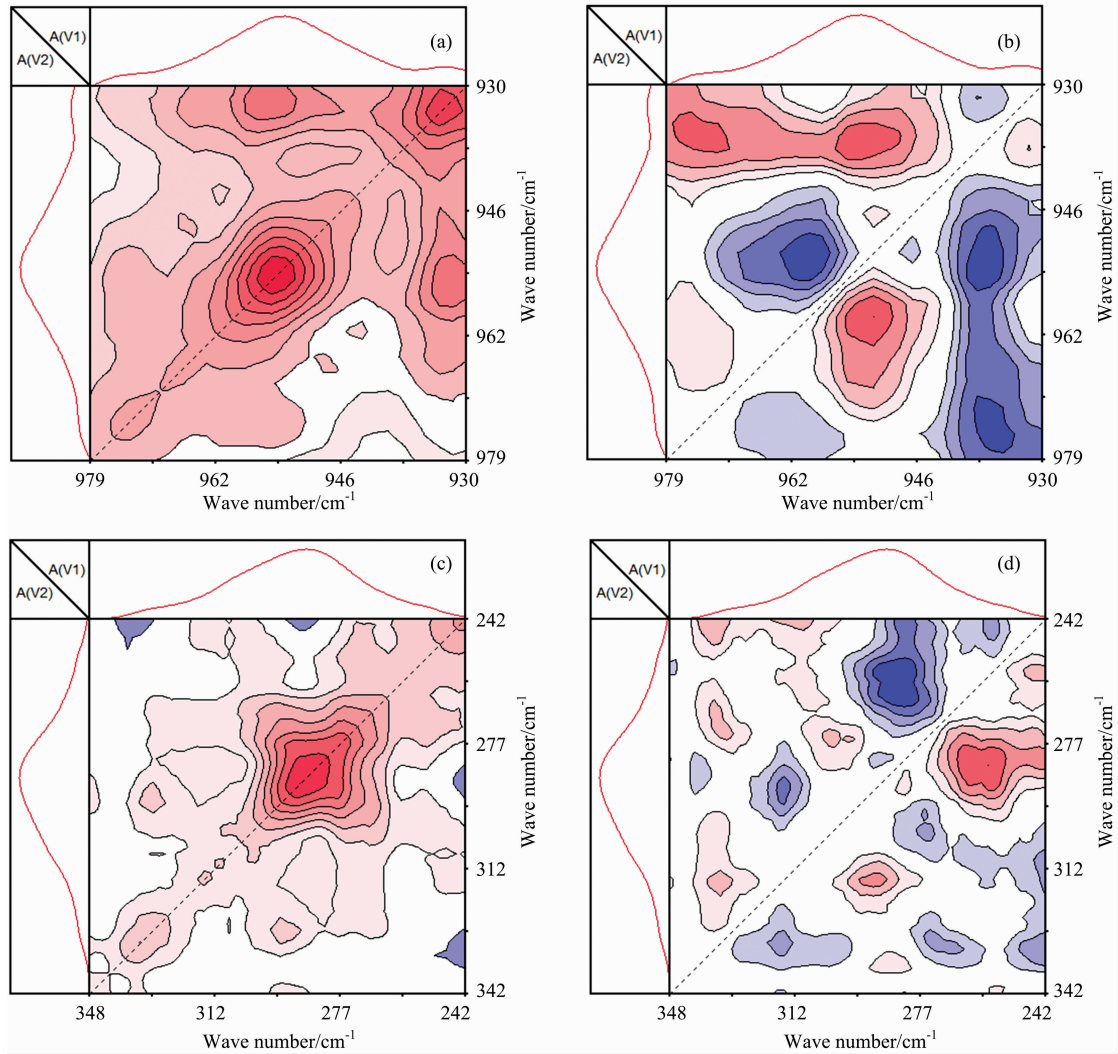


图 3 温度扰动下 DES 溶液中  $\text{NC}_4$  和  $\text{Zn-Cl}$  的 2D Raman 光谱

(a):  $\text{NC}_4$  的同步图; (b):  $\text{NC}_4$  的异步图; (c):  $\text{Zn-Cl}$  的同步图; (d):  $\text{Zn-Cl}$  的异步图

Fig. 3 2D Raman spectra of  $\text{NC}_4$  and  $\text{Zn-Cl}$  in DES solution under temperature perturbation

(a): Synchronization graph of  $\text{NC}_4$ ; (b): Asynchronous of  $\text{NC}_4$ ;

(c): Synchronization graph of  $\text{Zn-Cl}$ ; (d): Asynchronous of  $\text{Zn-Cl}$

由此可知，在 DES 溶液中，温度升高，发生  $\text{ChCl}$  向  $\text{Ch}^+$  的解离过程。

图 3(c) 在 332 和 287  $\text{cm}^{-1}$  附近发现两个自动峰，且 287  $\text{cm}^{-1}$  的自动峰强度相对较大，表明光谱强度变化主要集中在 287  $\text{cm}^{-1}$  附近。图 3(d) 出现五个交叉峰，(334, 316  $\text{cm}^{-1}$ )，(334, 275  $\text{cm}^{-1}$ )，(316, 291  $\text{cm}^{-1}$ )，(302, 275  $\text{cm}^{-1}$ )，(283, 260  $\text{cm}^{-1}$ ) 均为正值，表明官能团之间没有强的化学作用。

由表 2 可知，334/291 $\rightarrow$ 316  $\text{cm}^{-1}$ ，334 $\rightarrow$ 275  $\text{cm}^{-1}$ ，302 $\rightarrow$ 275  $\text{cm}^{-1}$ ，260 $\rightarrow$ 283  $\text{cm}^{-1}$ 。由其变化的先后关系和二维拉曼光谱图分析，可将 334 和 260  $\text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{Zn}_2\text{Cl}_5^-$ ，316  $\text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{ZnCl}_3^-$ ，283  $\text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{ZnCl}_2$ ，275  $\text{cm}^{-1}$  归属于  $\text{Zn}_3\text{Cl}_7^-$ 。由此可知，在 DES 溶液中，随着温度的升高，存在锌的配合物之间的相互转化。

表 2 DES 溶液中  $\text{Zn-Cl}$  的二维拉曼光谱分析

Table 2 2D Raman spectroscopic analysis of  $\text{Zn-Cl}$  in DES solution

$\nu_1, \nu_2/\text{cm}^{-1}$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	说明
334, 316	$>0$	$>0$	334 $\text{cm}^{-1}$ 光谱强度变化先于 316 $\text{cm}^{-1}$
334, 275	$>0$	$>0$	334 $\text{cm}^{-1}$ 光谱强度变化先于 275 $\text{cm}^{-1}$
316, 291	$>0$	$<0$	316 $\text{cm}^{-1}$ 光谱强度变化后于 291 $\text{cm}^{-1}$
302, 275	$>0$	$>0$	302 $\text{cm}^{-1}$ 光谱强度变化先于 275 $\text{cm}^{-1}$
283, 260	$>0$	$<0$	283 $\text{cm}^{-1}$ 光谱强度变化后于 260 $\text{cm}^{-1}$

由此可见,利用二维拉曼光谱,可以清楚地发现体系内团簇分子的相互作用和变化顺序。此外,在二维拉曼光谱中能观察到  $\text{NC}_4$  和  $\text{Zn}-\text{Cl}$  的多个特征谱带,而在二维拉曼光谱中只能各发现一个宽谱带。

### 2.3 理论计算

为了验证 2D Raman 的推论,采用密度泛函理论,在 B3LYP/GENECP 基组水平上对团簇构型进行优化,对过渡金属  $\text{Zn}^{2+}$  使用 LanL2DZ 赝势基组,对 C, H, O, N 和 Cl 使用 6-31G(d, p) 基组。优化后的构型如图 4 所示,对应的热力学常数和键参数见表 3 与表 4。

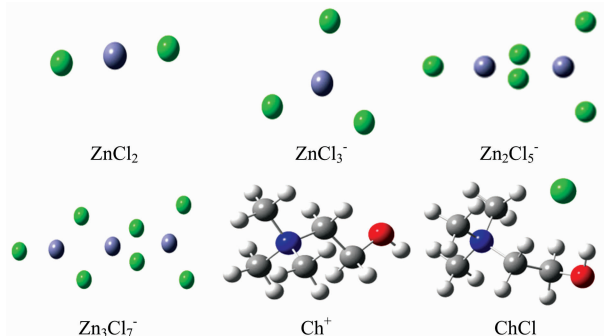


图 4 B3LYP 优化得到 DES 溶液中各团簇的稳定构型

Fig. 4 B3LYP optimized the stable configuration of clusters in DES solution

表 3 各反应的热力学常数

Table 3 Thermodynamic constants of each reaction

Species	$\Delta E/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G/$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
反应(1)	3.0	0.6	9.4
反应(2)	23.4	23.4	24.2
反应(3)	144.4	146.8	117.3

由表 3 可知,三步反应的热力学常数均为正值,且依次增大,说明  $\text{ChCl}$  和  $\text{ZnCl}_2$  生成 DES 的过程是吸热、不自发的反

表 4 各团簇的  $\text{NC}_4$ ,  $\text{Zn}-\text{Cl}$  键长和 HOMO, LUMO 轨道能量

Table 4  $\text{NC}_4$ ,  $\text{Zn}-\text{Cl}$  bond lengths and HOMO, LUMO orbital energies of each cluster

	$d(\text{NC}_4)$ /nm	$d(\text{Zn}-\text{Cl})$ /nm	HOMO /eV	LUMO /eV	$\Delta E_g$ /eV
$\text{Ch}^+$	0.151 34	—	-0.418 48	-0.126 30	0.292 18
$\text{ChCl}$	0.151 36	—	-0.192 35	0.014 15	0.206 50
$\text{ZnCl}_2$	—	0.215 82	-0.323 64	-0.097 66	0.225 98
$\text{ZnCl}_3^-$	—	0.227 78	-0.132 15	0.114 26	0.246 41
$\text{Zn}_2\text{Cl}_5^-$	—	0.236 62	-0.155 78	0.052 35	0.208 13
$\text{Zn}_3\text{Cl}_7^-$	—	0.238 07	-0.160 52	0.010 02	0.170 54

应,因而制备过程需要加热,且与熔化吸热的结论相一致。

溶液内大量游离的  $\text{Cl}^-$  除了与  $\text{ChCl}$  上的羟基形成氢键外,还与  $\text{Zn}^{2+}$  形成了不同的配位构型。N 原子周围的电子云受氢键的影响,  $\text{NC}_4$  的不对称伸缩振动峰强度减弱。由表 4 可知,在发生  $\text{ChCl}$  向  $\text{Ch}^+$  的解离过程中,  $\text{NC}_4$  键长变短, HOMO 和 LUMO 之间的能隙值  $\Delta E_g$  变大,说明键能增大,电子跃迁更困难,化学活性减弱,  $\text{Ch}^+$  比  $\text{ChCl}$  构型更稳定。从  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{Zn}_2\text{Cl}_5^-$  到  $\text{Zn}_3\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Zn}-\text{Cl}$  键长依次增大,  $\Delta E_g$  依次减小,说明随着配位键的增加,配合物构型的稳定性越来越差,故存在锌的配合物之间的相互转化。理论计算证实了二维拉曼光谱的推论。

## 3 结论

结合 2D Raman 实验和密度泛函理论,以温度为外扰分析 DES 的团簇变化。结果表明,  $\text{ZnCl}_2$  的加入未破坏  $\text{ChCl}$  的骨架结构。温度升高,  $\text{NC}_4$  键不对称伸缩振动峰强度减弱,有多种  $\text{Zn}^{2+}$  的配合物生成。利用 2D Raman 对  $\text{NC}_4$  键和  $\text{Zn}-\text{Cl}$  键进行归属,理论计算得出体系内可能存在的团簇构型和相关参数,验证了溶液中存在氯化胆碱的解离过程和锌的配合物之间的相互转化。

## References

- [1] Ruesgas-Ramon M, Figueroa-Espinoza M C, Durand E. J. Agric. Food Chem., 2017, 65: 3591.
- [2] Li X X, Row K H. J. Sep. Sci., 2016, 39: 3505.
- [3] Cunha S C, Fernandes J O. Trends in Analytical Chemistry, 2018, 105: 225.
- [4] Liu F J, Xue Z M, Zhao X H, et al. Chem. Commun., 2018, 54: 6140.
- [5] Mota-Morales J D, Sanchez-Leija R J, Carranza A, et al. Progress in Polymer Science, 2018, 78: 139.
- [6] Alesary H F, Cihangir S, Ballantyne A D, et al. Electrochimica Acta, 2019, 304: 118.
- [7] Sun S, Niu Y, Xu Q, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2015, 54: 8019.
- [8] Kim K H, Dutta T, Sun J, et al. Green Chem., 2018, 20: 809.
- [9] WU Xiao-jing, LI Xing-xing, LI Zhi, et al(吴晓静,李醒醒,李志,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(5): 1436.
- [10] Ananda S. Amarasekara. Chem. Rev., 2016, 116: 6133.

# Study on the Effect of Temperature on Deep Eutectic Solvent by Two-Dimensional Raman Spectroscopy

WU Xiao-jing<sup>1</sup>, LI Zi-xuan<sup>1</sup>, ZHANG Yan-dong<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** A new green solvent, deep eutectic solvent (DES) performs well in many chemical processes. It should have broad application prospects in popular fields. The spectral analysis of DES is usually based on one-dimensional spectroscopy. However, the spectral data are inaccurate due to low resolution and overlapping peaks. Two-dimensional Raman spectroscopy (2D Raman) can significantly improve spectral resolution and find overlapping peaks. In addition, important conclusions such as the changing order of different spectral peaks and their interaction under external disturbance could be obtained to realize the accurate analysis of complex systems. In this article, DES has been synthesized from choline chloride (ChCl) and  $\text{ZnCl}_2$ . Raman experiments of ChCl and DES have been carried out by micro confocal laser Raman spectrometer. It has been found that the overall intensity of each peak in DES is significantly decreased compared with that of ChCl, and the original spectral peaks remain, indicating that  $\text{Zn}^{2+}$  does not damage the skeleton structure of ChCl. A new characteristic peak appears at  $287\text{ cm}^{-1}$ , which is speculated to be the stretching vibration of the Zn—Cl coordination bond, and the Raman experiment of DES is conducted with the temperature rising. The results have shown that, with the increase of temperature, the intensity of asymmetric stretching vibration peak of  $\text{NC}_4$  decreases, the peak width increases and the peak shape slows down. Furthermore, the intensity of stretching vibration peak of Zn—Cl decreases gradually, the position of the peak remains unchanged, and the peak shape overlaps obviously. 2D Raman studies the characteristic peaks of  $\text{NC}_4$  and Zn—Cl. The results reveal that the dissociation process of ChCl to  $\text{Ch}^+$  occurs in the solution, and  $\text{Zn}^{2+}$  forms various complexes with  $\text{Cl}^-$ . There is a mutual transformation between  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{Zn}_2\text{Cl}_5^-$  and  $\text{Zn}_3\text{Cl}_7^-$ . The peaks at different positions have different orders of temperature change. The characteristic peaks and clusters are assigned, and the sensitivity of each cluster to temperature is obtained. The structure optimization and parameter calculation of the speculated material structure are carried out, which confirm the possibility of its existence. Meanwhile, the feasibility of 2D Raman analysis results is also verified. These results will provide theoretical reference for the research of DES and further expand the application scope of two-dimensional spectroscopy.

**Keywords** Deep eutectic solvent; Two-dimensional Raman spectroscopy; Density functional theory

(Received Nov. 30, 2020; accepted Feb. 7, 2021)