

高压下双氰胺相变和异构转变研究

陶玉瑞, 王洪波*, 王海华*, 周密*

吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012

摘要 由于氰胺类化合物在有机合成领域的重要应用, 对各种氰胺类化合物的设计和机理研究成为国内外的研究热点。结构是功能材料设计的基础, 为了更深入的探索一种典型的氰胺类化合物-双氰胺的结构稳定性, 研究了 24 GPa 压强下双氰胺的高压拉曼光谱。在压强作用下, 绝大多数的拉曼谱线向高波数方向移动, 表明双氰胺的官能团折合键长被压缩, 并且有四个特征拉曼带的强度发生了很大的变化(502, 524, 934 和 2 157 cm^{-1}), 它们分别归属为 N—H, N—C \equiv N, C=N—C 以及 C \equiv N 键的振动。同时在光谱上有新拉曼峰的出现, 原有拉曼峰消失或者某些拉曼峰的劈裂, 这都表明了压强作用下双氰胺出现了新的结构, 并且电子云密度发生了重构。通过双氰胺的拉曼频移-压强关系曲线, 观察到绝大多数曲线的斜率在 5 GPa 下存在突变, 得出其可能在 5 GPa 附近发生一阶结构相变。在结构相变前后, 观察到 C=N 和 C \equiv N 的频移-压强关系曲线斜率无显著变化, 表明这两种官能团在相变前后对压强的响应不变。与此相反, N—H 键的弯曲振动的曲线斜率变化显著, 表明这种官能团对压强存在复杂的响应, 这归因于双氰胺分子中存在复杂的氢键作用。N—H 键的伸缩振动谱线强度随着压强的增加而逐渐减弱, 并且拉曼频率出现了反常的蓝移, 这表明在新的相结构中 N—H 键长随压强增加而变长, 双氰胺分子间的氢键作用增强。常规情况下, 双氰胺具有亚氨式和氨式两种互变异构体, 亚氨式的特征峰为 2 157 cm^{-1} , 氨式的特征峰为 2 203 cm^{-1} 。根据两种异构体的特征拉曼谱线强度随压强的演变规律, 发现随着压强的增加双氰胺的氨式结构比例逐渐减少, 最终在 11 GPa 下全部变成亚氨式结构。研究表明高压拉曼光谱方法是研究氰胺类化合物结构相变和异构体调控的有效手段, 为功能材料的设计和合成提供一定的研究基础。

关键词 拉曼; 高压; 双氰胺; 相变

中图分类号: O433.4 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3046-06

引言

双氰胺是一种重要的化工产物中间体, 又被称作二氰二胺, 它是氰胺的二聚体, 也是胍的氰基衍生物, 有亚氨式和氨式两种同分异构体。它包含了 9 个交替的单键、双键和三键, 使其能量较低且更加稳定。双氰胺作为原料可生成各种胍盐^[1]、三聚氰胺^[2]、双氰胺树脂^[3]等。在化肥领域内^[4], 双氰胺用作缓释肥料, 在胶粘剂工业中, 双氰胺被用作环氧树脂的固化剂^[5]。双氰胺还被用作造纸和纺织工业的阻燃添加剂。其他应用包括粉末涂料, 介电涂料, 水处理化学品, 橡胶, 染料固定和制药应用。双氰胺还可用作 PVC 地板的稳定剂。同时双氰胺被人体摄入或从皮肤吸收过后, 会对人体产生强烈的刺激作用, 或引发高铁血红蛋白症, 长期接触会

引起皮肤湿疹。可见, 双氰胺具有广泛的化工应用背景^[6-7]。双氰胺的生物、化工性能与其分子和晶体结构是密不可分的, 对其结构的深入探索将会有利于氰胺类化合物的设计和合成。

异构体一直是物理和化学领域的主要研究课题之一, 异构体的存在为有机化合物结构设计提供了更多的可能。异构体具有相同的化学键模式, 但在空间中相关原子几何位置的差异, 使它们具有迥异的物理化学性质。因此, 异构体可以作为模型化合物来研究物质结构和性质之间的联系。双氰胺具有亚氨式和氨式两种异构体^[8]。在气相双氰胺分子条件下, Arbuznikov 等完成了理论模拟实验^[9], 计算得到亚氨式的特征峰为 2 196 cm^{-1} , 氨式的特征峰为 2 276 cm^{-1} , 通过比较两者的相对稳定性, 得到双氰胺的亚氨式结构比氨式结构更稳定的结论。传统形式上的异构研究以溶剂的形式作为

收稿日期: 2021-09-28, 修订日期: 2021-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(11874175)资助

作者简介: 陶玉瑞, 1995 年生, 吉林大学物理学院硕士研究生 e-mail: 784396053@qq.com

* 通讯作者 e-mail: whb2477@jlu.edu.cn; haihua@jlu.edu.cn; mzhou@jlu.edu.cn

载体^[10]，通过拉曼光谱或者红外光谱的手段来检测异构体的结构^[11]。氰胺类异构体的化学键稳定，不会发生光化学或热化学异构化，表明该异构体具有一定的稳定性，因此探索新的氰胺类异构体调控方法亟待开展。

高压是有机材料研究的重要手段，压强作为物理学中重要的热力学参数。在保持温度和化学组分不变的前提下，压强可以调控晶体结构、减小原子之间的距离、增加原子轨道重叠等，与此同时物质的晶体和电子结构也被连续改变，得到全新的物质结构状态，可以发现与常压下不同的新物质，新现象和新规律^[12-13]。高压下有机物会出现许多新奇的现象，如：有些芳香化合物(苯乙炔，苯和吡啶等)在压强超过某个临界值时会出现不可逆的化学反应，产物绝大多数为无定型碳氢化合物^[14-17]。高压可以使有机物发生结构相变^[18]。同时，高压也是调控物质发生异构转变的有效方法^[19]。因此通过高压方法可以探索双氰胺的结构相变，为调控相应异构体转变提供了新的途径^[20]。

本文进行了双氰胺在 24 GPa 压强条件下的高压拉曼光谱研究，通过分析频移-压强关系曲线发现双氰胺在 5 GPa 处发生了一阶相变。根据双氰胺的两种特征拉曼谱线相对强度的变化得到了双氰胺异构转变的信息，发现在 11 GPa 处氨基结构消失，全部转变为了亚氨基结构，从而表明高压光谱方法为双氰胺的结构相变和异构体的转化提供了实验基础。

1 实验部分

商用双氰胺(99%)购于西格玛-奥尔德里奇公司，在实验前常温密封干燥保存。实验用直径为 400 μm 的金刚石对顶砧(DAC)来产生高压。实验前将 T301 垫片预压至 40 μm 厚度，并激光打孔直径为 150 μm 的样品腔，将双氰胺和红宝石球(直径约为 10 μm)一起装入样品腔，通过红宝石荧光光谱线测量样品所处压强^[21]。在室温下，使用 Renishaw inVia 型显微共聚焦型拉曼光谱仪测量，选取波长为 514.5 nm 和功率为 12 mW 的激光(美国光谱物理公司 160M 型氩离子激光器)进行激发，每个光谱的积分时间为 30 s，并利用 50 倍尼康超长距离物镜收集拉曼信号。

2 结果与讨论

2.1 双氰胺的拉曼光谱

双氰胺在常温条件下是单斜晶结构，空间群为 $C2/c$ ，每个晶胞内有八个化学式单位。晶胞参数为： $a=14.98 \text{ \AA}$ ， $b=4.49 \text{ \AA}$ ， $c=13.11 \text{ \AA}$ ； $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=115.37^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ ^[22]。图 1 为双氰胺的晶体结构，双氰胺分子中的 C—N 的键长介于单双键之间^[23]，而且键长和键角基本相同，表明 C 原子与 N 原子间产生了共轭效应。从晶体结构图中的晶胞堆积来看，可以看出双氰胺分子中存在大量的氢键，从而使双氰胺分子具有周期性的稳定晶体结构。我们测量了常压下的双氰胺的拉曼光谱，如图 2 所示。该光谱与前人报道一致^[5]。光谱中较强的拉曼模式有 524 cm^{-1} 处的 $\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ 弯曲振动，同时包含着 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动。 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动也出现在 150，

502，669，1 097 和 1 527 cm^{-1} 处。934 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ 弯曲振动。1 527 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{N}$ 弯曲振动，2 157 cm^{-1} 处为最强的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动，同时在 150 cm^{-1} 处也出现了 $\text{C}=\text{N}$ 弯曲振动。详细的拉曼峰值位置和谱线归属详见表 1。常规情况下，双氰胺具有亚氨基式和氨基式两种异构体，图 3 为亚氨基式和氨基式的双氰胺分子结构。根据文献报道，两种异构体分别在 2 196 和 2 276 cm^{-1} 有特征峰。本实验测得亚氨基式的特征峰在 2 157 cm^{-1} ，氨基式的特征峰在 2 203 cm^{-1} ，因此可以通过两个特征峰的相对拉曼强度得到两种异构体的化学比例。

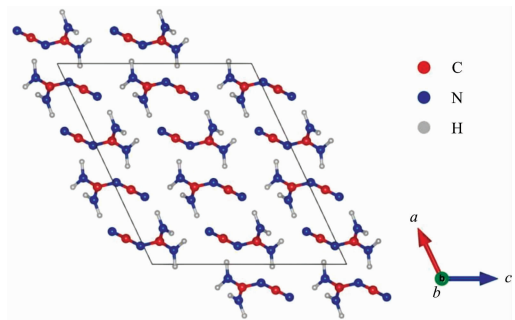


图 1 双氰胺的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure of dicyandiamide

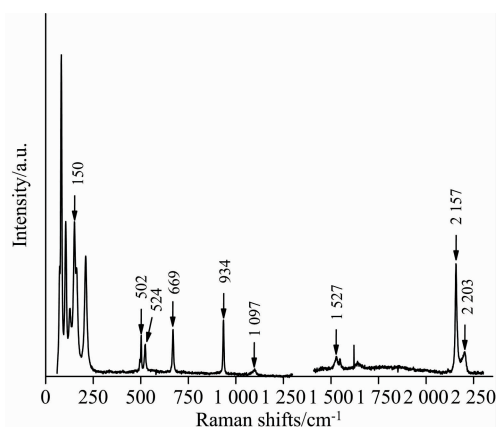


图 2 双氰胺的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of dicyandiamide

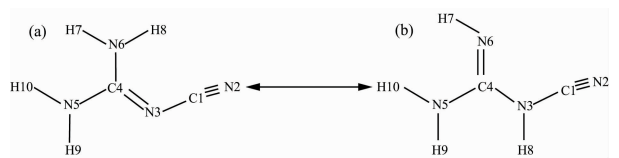


图 3 双氰胺分子异构结构

(a): 亚氨基式; (b): 氨基式

Fig. 3 Isomers structures of dicyandiamide

(a): Imino form; (b): Amino form

2.2 不同压强下双氰胺的拉曼光谱

图 4 和图 5 为双氰胺的高压拉曼光谱图。通过拉曼光谱可以分析出物质的结构信息，其中频率、半高宽和强度是拉

曼光谱的三要素^[24]。在高压条件下,可以直接由振动光谱的频率得出分子中官能团的键长和键角变化信息。在同一个拉曼光谱中,谱线的相对强度变化可以体现分子内电子云密度,分子对称性和分子间相互作用等信息。随着压强的增加,原子的波函数重叠和分子间距离有所改变,进而影响了分子内的电子云分布。在本实验中,随压强的增加,可以看出所有的拉曼带都向高波数区域移动,同时在 502, 524, 934 和 2 157 cm^{-1} 处的拉曼峰有明显的相对强度改变,也可以观察到拉曼谱线分裂、消失和新峰的产生,分析认为这与压强诱导双氰胺的新结构相关,且双氰胺的电子云发生了压制重构。

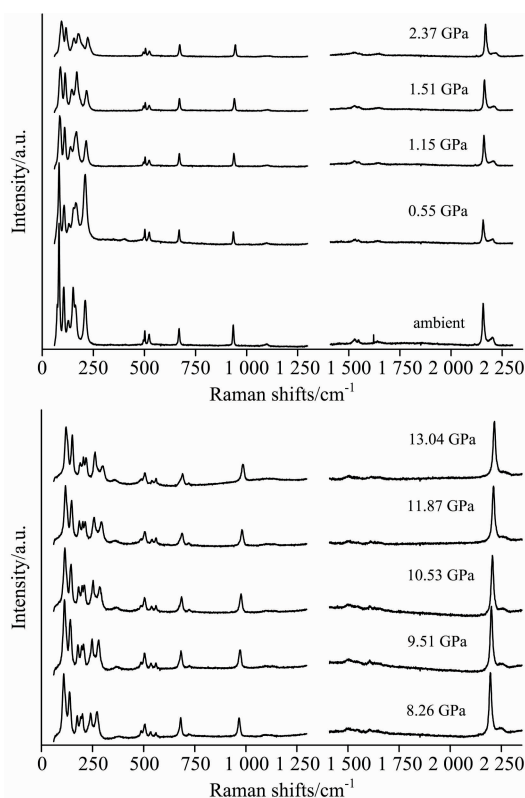


表 1 双氰胺的峰值归属
Table 1 Raman frequency and assignments of dicyandiamide

频率/ cm^{-1}	谱线归属
150	$\beta(\text{C}_1\equiv\text{N}_2)$, $\beta(\text{N}-\text{H})$
502	$\beta(\text{N}-\text{H})$
524	$\beta(\text{N}_3-\text{C}_1\equiv\text{N}_2)$, $\beta(\text{N}-\text{H})$
669	$\beta(\text{N}_5-\text{H})$
934	$\beta(\text{C}_4\equiv\text{N}_3-\text{C}_1)$
1 097	$\beta(\text{N}_6-\text{H})$
1 527	$\nu(\text{C}_4\equiv\text{N}_3)$, $\beta(\text{N}-\text{H})$
2 157	$\nu(\text{C}_1\equiv\text{N}_2)$

注: ν : Stretching vibration; β : Bending vibration

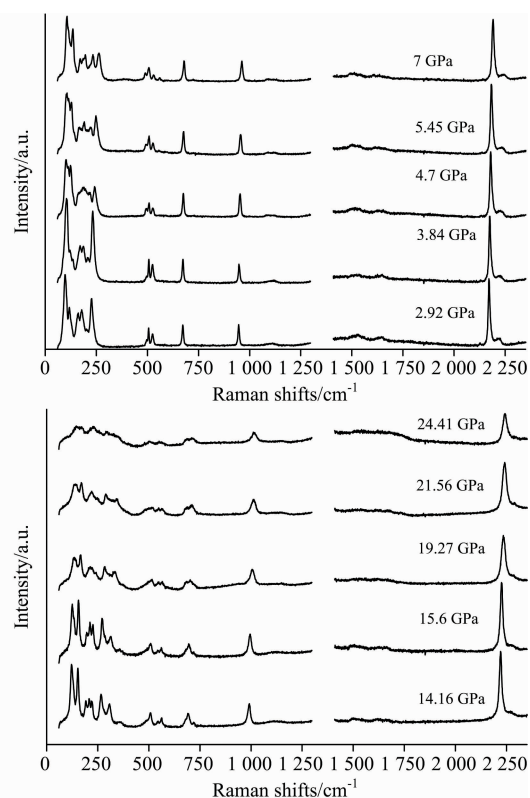


图 4 不同压强下双氰胺的拉曼光谱 ($0\sim 2\ 300\ \text{cm}^{-1}$)

Fig. 4 High-pressure Raman spectra of dicyandiamide ($0\sim 2\ 300\ \text{cm}^{-1}$)

2.3 高压下双氰胺的结构相变分析

在高压作用下,分子晶体会发生结构相变,这种相变规律可以通过拉曼频移-压强关系曲线分析得出^[25-29]。图 6 为双氰胺的拉曼频移-压强关系图。随压强的增加,可以观察到绝大多数曲线的斜率在 5 GPa 处发生了明显的改变,表明双氰胺可能存在一阶相变。通过曲线发现,各个拉曼带的频移-压强曲线斜率在不同的压强区间存在差异,这表明各个官能团在不同相区间对压强的响应有所不同。通常状态下键长应随着压强的增加而变短,但 $\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ 的频移-压强关系曲线的斜率先变小后变大,这表明该官能团折合键长先变长后变短。这种斜率反常的变化与相变压强点相对应。同时拉曼光谱在 5 GPa 处出现了三个拉曼新峰,分别位于 490, 556 和 718 cm^{-1} 。两个 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动在常压下分别位于 502 和

1 097 cm^{-1} , 可以看出,它们的频移-压强关系曲线在相变前后斜率变化较大,表明 $\text{N}-\text{H}$ 官能团对压强存在复杂的响应,通过分析可以得出这是由于双氰胺分子间存在复杂的氢键造成的。 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的频移-压强关系曲线斜率在相变前后变化不明显,表明这两种官能团结构在两个结构相环境中对压强的响应接近。 $\text{N}-\text{H}$ 键的伸缩振动位于 3 136 和 3 436 cm^{-1} 之间,它们的谱线强度随着压强的增加减弱,并且拉曼峰位出现了反常的蓝移,这表明 $\text{N}-\text{H}$ 键在新的相变中尺寸在变长,这表明高压下双氰胺分子间氢键相互作用增强的趋势。

在压强作用下,异构体的结构和化学计量比会发生改变。通常情况下,异构体共存的原因是因为他们的能量相近。在压强的作用下,这种异构结构对压强的响应是不同的,

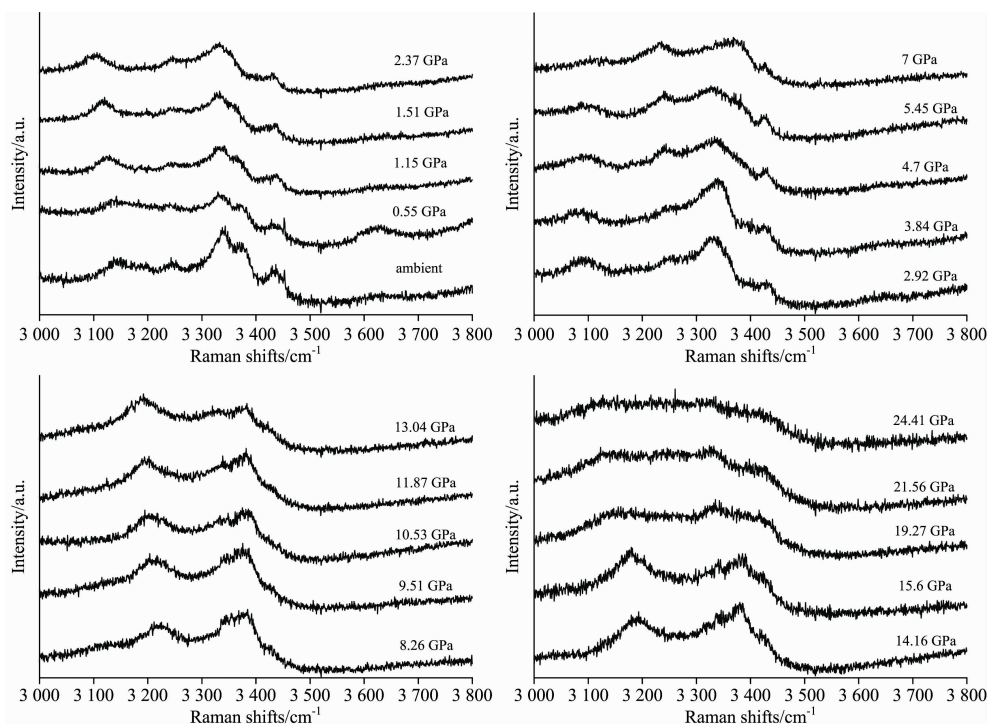


图 5 双氰胺在 3 000~3 800 cm^{-1} 的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of dicyandiamide at 3 000~3 800 cm^{-1}

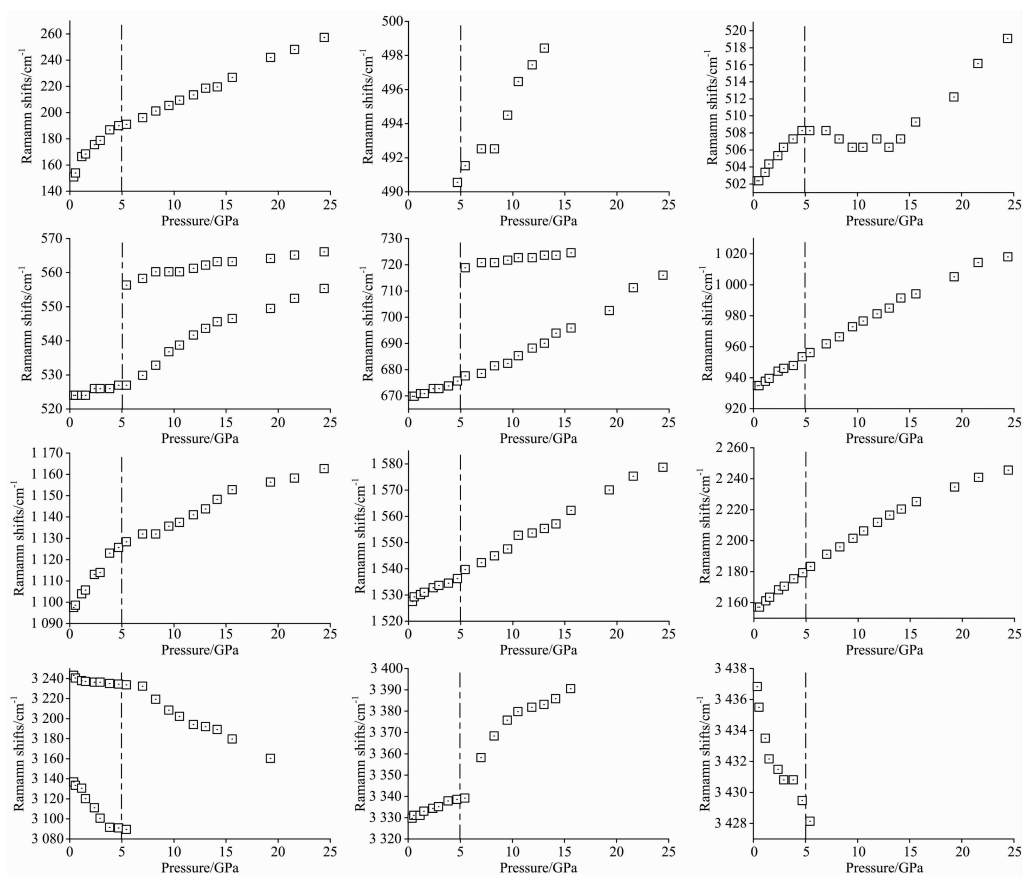


图 6 拉曼频移-压强关系图

Fig. 6 Plots for frequency-pressure relationships

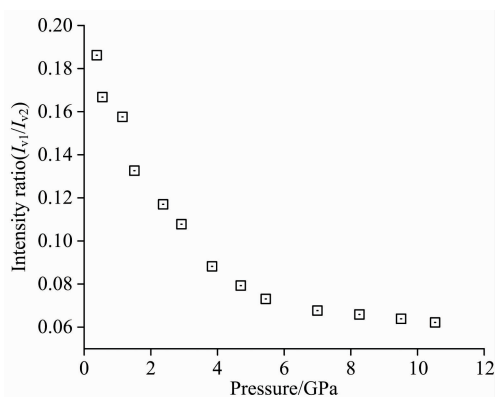


图 7 氨基与亚氨基强度比-压强曲线

I_{v_1} : 氨基; I_{v_2} : 亚氨基

Fig. 7 Intensity ratio-pressure curve of dicyandiamide (amino form to imino form)

I_{v_1} : Amino form; I_{v_2} : Imino form

进而具有不同的能量,因此压强可以调控异构体的化学计量比。双氰胺有亚氨基和氨基两种异构体, $2\ 157\ \text{cm}^{-1}$ 为亚氨基的特征峰, $2\ 203\ \text{cm}^{-1}$ 为氨基的特征峰。我们在从图 4 高压拉曼光谱发现,在压强作用下, $2\ 157$ 和 $2\ 203\ \text{cm}^{-1}$ 这两条谱线相对强度发生改变,为了清楚两种异构体的化学计量比随压强变化关系,我们将两个特征拉曼峰的强度比随压强变化曲线列于图 7,可以发现随着压强增加,亚氨基结构所占比例越来越大,并且氨基结构约在 11 GPa 下消失,表明双氰胺中氨基结构完全转变为亚氨基结构。因此通过分析氨基与亚氨基拉曼峰强度的变化,可以进一步理解压力调控异构体的构象转变。

3 结 论

介绍了双氰胺的高压研究,实验室测得了双氰胺在 24 GPa 的高压拉曼光谱,同时通过频移-压强曲线判断出它在 5 GPa 下出现了一阶相变。通过分析高压下 $2\ 157$ 和 $2\ 203\ \text{cm}^{-1}$ 两条谱线的相对强度,发现双氰胺由亚氨基和氨基共存的常压结构,转变成了纯亚氨基的高压结构。本论文对双氰胺在高压下结构和异构的演变提供了一定的研究基础。

References

- [1] LI Ling, WANG Jian-qing(李 灵, 王建清). Packaging Engineering(包装工程), 2013, 34(3): 26.
- [2] Jürgens B, Irran E, Senker S, et al. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(34): 10288.
- [3] ZHANG Du-juan, LI Ya-feng, LU Hai-jun, et al(张杜鹃, 李亚锋, 鹿海军, 等). China Adhesives(中国胶粘剂), 2021, 30(5): 8.
- [4] Smith I, Schallenberg M. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2013, 164: 23.
- [5] XIE Li-peng, LIU Xiao-long, ZHANG Peng, et al(谢利鹏, 刘晓龙, 张 鹏). Engineering Plastic Application(工程塑料应用), 2021, 49(3): 102.
- [6] WANG Yan, LIU Jun-bo, YI Ling-hong, et al(王 岩, 刘俊渤, 易灵红, 等). Journal of Molecular Science(分子科学学报), 2018, 34(2): 103.
- [7] SU Chang, ZHANG Jun-ying, YANG Wei, et al(苏 畅, 张军营, 杨 威, 等). China Adhesives(中国胶粘剂), 2020, 29(1): 1.
- [8] DENG Shu-fen, HUANG Wei, ZHANG Ji-fang, et al(邓淑芬, 黄 激, 张继芳). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2015, 31(10): 1872.
- [9] Arbuznikov A V, Sheludyakova L A, Burgina E B. Chemical Physics Letters, 1995, 240(4): 239.
- [10] Alía J M, Edwards H G M, Navarro García F J. Journal of Molecular Structure, 2001, 597(1-3): 49.
- [11] WU Lin, OUYANG Zhao-hui, CAO Shu-chao, et al(伍 林, 欧阳兆辉, 曹淑超). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2005, 17(2): 180.
- [12] Chen Yuanzheng, Men Zhiwei, Li Juntao, et al. The Journal of Chemical Physics, 2014, 140(16): 164310.
- [13] Zhou Mi, Sun Meijiao, Men Zhiwei, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 2013, 117(29): 8911.
- [14] Zhou Mi, Li Zhanlong, Men Zhiwei, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(8): 2414.
- [15] Ciabini L, Santoro M, Bini R, et al. Physical Review Letters, 2002, 88: 085505.
- [16] Citroni M, Fanetti S, Bini R. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(19): 10284.
- [17] Zhuravlev K K, Traikov K, Dong Z, et al. Physics Review B, 2010, 82: 064116.
- [18] Qian Hao, Wang Zengming, Zhang Hui, et al. Journal of International Pharmaceutical Research, 2020, 47(1): 57.
- [19] Hernández I, Gillin W P, Somerton M. Journal of Luminescence, 2009, 129(12): 1835.
- [20] Chen Yixin, Li Aijun, Zhao Yue, et al. The European Physical Journal D, 2020, 74: 121.
- [21] Piermarini G J. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2001, 106(6): 889.
- [22] XIANG Guang-qi, LIU Ai-li, MIU Qian(项光其, 刘爱丽, 缪 谦). Journal of Wenzhou University • Natural Science Edition(温州师范学院学报 • 自然科学版), 2003, 24(2): 20.
- [23] YANG Li, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al(杨 利, 张同来, 张建国, 等). Initiators and Pyrotechnics(火工品), 2001, (1): 11.

- [24] LIU Shi, CUI Hai-ning, ZHOU Mi(刘 石, 崔海宁, 周 密). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(4): 1016.
- [25] Montgomery W, Zaug J M, Howard W M, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(41): 19443.
- [26] Mitterdorfer C, Bernard J, Klauser F, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43(1): 108.
- [27] Yan Tingting, Wang Kai, Duan Defang, et al. Royal Society of Chemistry Advances, 2014, 4: 15534.
- [28] Li Qian, Li Shourui, Wang Kai, et al. The Journal of Chemical Physics, 2013, 138(21): 214505.
- [29] Li Shourui, Wang Kai, Zhou Mi, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(29): 8981.

Pressure-Induced Phase and Isomer Transition of Dicyandiamide

TAO Yu-rui, WANG Hong-bo*, WANG Hai-hua*, ZHOU Mi*

College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China

Abstract Due to the important application of cyanamide compounds in organic synthesis, the design and mechanism research of various cyanamide compounds have become a hot topic. The structure is the basis for functional material design. In order to explore the structural stability of a prototype of cyanamide compounds-dicyandiamide, we study the high-pressure Raman investigation of dicyandiamide at pressures of 24GPa. Under compression, most of the Raman lines move toward to high wave-number region, indicating that the reduced bond length of the functional group in dicyandiamide is shortened. Furthermore, the intensity of four Raman bands located at 502, 524, 934 and 2 157 cm^{-1} respectively change greatly with pressure (N—H, N—C \equiv N, C=N—C, C \equiv N). At the same time, spectral phenomena such as new appearance of Raman peaks, disappearance of original Raman peaks and splitting of some Raman peaks are observed, indicating a pressure-induced electronic density rearrangement occurs in the dicyandiamide. Through the analysis of Raman frequency-pressure curves of dicyandiamide. It is observed that the slope of most curves suddenly changes at 5 GPa, and it could be concluded that a first-order phase-transition happens at about 5 GPa. Furthermore, there is no significant change in the slope of the C=N and C \equiv N frequency-pressure curves, indicating that the two functional groups have similar pressure responses before and after the phase transition. In contrast, the slope of N—H bending vibration changes significantly, indicating that this functional group has a complex response to pressure, which is attributed to the inter-molecular hydrogen bond between dicyandiamide molecules. In addition, the intensity of the N—H stretching mode decreases gradually with the increase of pressure, and the frequency shows an abnormal blue shift, which indicates that the N-H bond length extends and the intermolecular hydrogen bond of dicyandiamide is enhanced in the new structural phase. At ambient conditions, dicyandiamide has two kinds of isomers, imino and amino forms. The characteristic peak of the imino form is 2 157 cm^{-1} and that of the amino form is 2 203 cm^{-1} . According to the characteristic Raman line intensity evolution of the two isomers, it is found that the amino form of dicyandiamide transforms into an imino form gradually and disappears at 11 GPa. This study shows that high pressure Raman spectroscopy is an effective method to study the structural phase-transition and isomer identification of cyanamides, which provides an experimental basis for the design and synthesis of functional materials.

Keywords Raman; High-pressure; Dicyandiamide; Phase transition

(Received Sep. 28, 2021; accepted Dec. 24, 2021)

* Corresponding authors