

## 二维红外光谱法对肉豆蔻酸相变过程的研究

李子轩<sup>1</sup>, 刘红<sup>2</sup>, 张雁东<sup>1</sup>, 吴晓静<sup>1\*</sup>, 程龙玖<sup>3</sup>

1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009
2. 安徽金德润滑科技有限公司, 安徽 蚌埠 233400
3. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230601

**摘要** 脂肪酸由于成本低、相变潜热大、热稳定性好的特点,在有机固-液相变材料中应用较多。对脂肪酸进行热分析一般采用热重法(TG)或差示扫描量热法(DSC)得到材料宏观上的热力学性质,但难以对其微观结构变化进行深入探讨。二维红外光谱(2D-IR)在温度扰动的作用下,样品的光谱信号将随之发生动态变化。通过数学处理能够发现样品在相变过程中微观结构的变化。以肉豆蔻酸为例,采用傅里叶红外光谱仪,在 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 和 $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内对肉豆蔻酸进行一系列红外光谱实验。采用二维移动窗口(MW2D)红外光谱技术,对肉豆蔻酸中的C=O和O—H键进行分析,发现MW2D测出的肉豆蔻酸熔点与传统的DSC测出的基本一致,且两种化学键显示的热数据具有良好的一致性和稳定性。对光谱数据进行2D-IR分析,结果表明,由于分辨率的提高,一维光谱中单一的重叠吸收峰对应着二维光谱中的多个吸收峰,根据2D-IR的理论知识,推测可能存在二聚体肉豆蔻酸构型向单聚体肉豆蔻酸构型转变的情况。从峰强度和温度的变化关系中发现,升温时C=O键和O—H键存在三个变化过程,达到相变温度之前,C=O吸收峰强度基本不变,O—H吸收峰强度逐渐下降,说明O—H键偶极矩的变化比C=O键更易受温度影响;相变过程中,两者吸收峰强度都显著减弱且O—H吸收峰强度下降幅度更大;达到相变温度之后,可能因O—H形成的分子间氢键,受热导致由强变弱,O—H上的电子云移向C=O,导致C=O吸收峰强度增大、O—H吸收峰强度减小。同时,结合密度泛函理论,对二维红外光谱的推论进行理论验证,可知存在二聚体肉豆蔻酸向单聚体肉豆蔻酸的转化过程。

**关键词** 肉豆蔻酸; 二维红外光谱; 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)09-2763-05

### 引言

相变材料(phase change material, PCM)是以环境与体系的温度差为推动力,利用相变时的热量变化来实现储、放热的功能材料<sup>[1-3]</sup>。因其具有储热能力强、热稳定性好等优点,PCM在建筑材料<sup>[4]</sup>、数据存储<sup>[5]</sup>及锂离子电池<sup>[6]</sup>等领域得到了快速发展。而脂肪酸类相变材料由于成本低、体积膨胀率小、适合中低温度及储热能力强等特点<sup>[7]</sup>,近年来在众多相变材料中展现出良好的研究前景。Kahwaji等<sup>[8]</sup>对癸酸等六种有机相变材料进行了热稳定性和化学稳定性测试,发现这些材料可用于太阳能热储存;Wen等<sup>[9]</sup>制备了脂肪酸/硅藻土相变储能复合材料,测试表明该材料在建筑领域具有良

好的蓄热潜力。此外,脂肪酸链有利于在滑动表面形成单层膜,故还能用于生成润滑油<sup>[10-11]</sup>,高温氧化性是评价润滑油的一项重要指标,但关于脂肪酸在相变过程中微观变化的研究却很少。而二维光谱在一维光谱的基础上,在第三维方向上将重叠的谱峰进行分离,有效提高了光谱分辨率<sup>[12]</sup>,有利于研究材料的相态变化及其相关性质<sup>[13-15]</sup>。

本工作采用二维红外光谱技术对肉豆蔻酸的固-液相变过程进行研究,通过分析相变过程中C=O和O—H键的温度响应特点,宏观上得出了肉豆蔻酸的相变温度点,微观上得出了C=O和O—H吸收峰强度的变化规律,结合密度泛函理论,推测出了肉豆蔻酸多聚体团簇构型间的转化关系。

收稿日期: 2021-07-26, 修订日期: 2021-10-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(21873001)资助

作者简介: 李子轩, 1997年生, 合肥工业大学化学与化工学院硕士研究生 e-mail: 2724717747@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: wuxiaojing@ustc.edu

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

肉豆蔻酸( $C_{13}H_{27}COOH$ )购于国药集团化学试剂有限公司。差热示差扫描量热仪 DSC Q2000, 美国 TA 公司; 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Nicolet 公司。

### 1.2 示差扫描量热法

测试肉豆蔻酸的相变温度和相变焓, 静态氮气保护, 仪器扫描温度范围为  $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

### 1.3 红外光谱法

将肉豆蔻酸放在 KBr 片上用红外灯烘烤, 使其受热成流动性液体再加 KBr 片压成膜。用傅里叶变换红外光谱仪测量薄膜样品的红外吸收光谱, 样品光谱采集前以纯 KBr 薄片为背景图谱进行了背景扣除。红外波长范围  $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次, 分辨率  $2\text{ cm}^{-1}$ , 升温速率  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在  $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度范围内, 以每隔  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  的增量共采集 71 个红外光谱数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 肉豆蔻酸的热分析

由 DSC 测试结果可知, 肉豆蔻酸仅有一个吸热峰, 测得熔点为  $52.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 熔化热为  $220.00\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。从 DSC 中仅能得到肉豆蔻酸的热数据, 无法确定其在相变过程中的结构变化, 因此采用二维红外光谱法对肉豆蔻酸进一步分析。

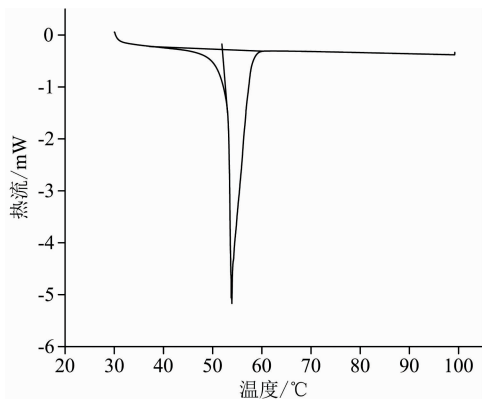


图 1 肉豆蔻酸的 DSC 测试曲线

Fig. 1 DSC test curve of myristic acid

### 2.2 肉豆蔻酸的红外光谱分析

#### 2.2.1 一维红外光谱

用傅里叶红外光谱仪对肉豆蔻酸薄膜进行测试, 其红外吸收光谱见图 2。

$3\ 200\sim 2\ 500\text{ cm}^{-1}$  处宽而散的峰对应羧基中 O—H 的伸缩振动, 与甲基、亚甲基的对称及不对称伸缩振动并相互重叠,  $1\ 701\text{ cm}^{-1}$  处尖峰对应羧基中 C=O 的伸缩振动,  $940\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应酸的二聚体中 OH—O= 的面外变形振动, 是羧基的特征峰,  $722\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应亚甲基的面内摇摆振动。氢键结构是决定肉豆蔻酸性质的因素, 为更好地分

析肉豆蔻酸相变过程中的微观变化, 对 C=O 和 O—H 各自的温度响应特点进行讨论。

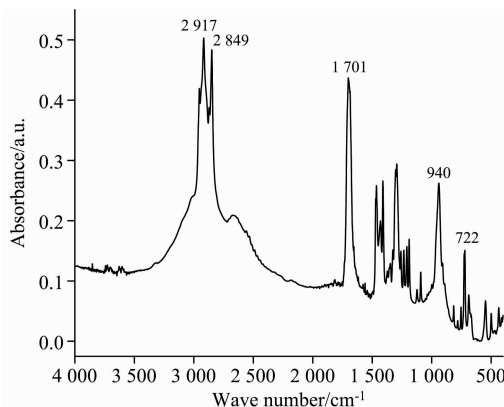


图 2 肉豆蔻酸的红外吸收光谱

Fig. 2 Infrared spectrum of myristic acid

#### 2.2.2 MW2D

为直观的了解肉豆蔻酸在温度方向上的变化情况, 采用 MW2D 分别研究了 C=O 伸缩振动谱带和 O—H 面外变形振动谱带。窗口尺寸为  $2m+1=11$ , 将 MW2D 相关谱的 1% 自相关强度作为噪声进行截断。

在图 3(a)和(b)中,  $1\ 725$ ,  $1\ 685$  和  $940\text{ cm}^{-1}$  处的相关峰变化均集中在  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于升温过程中, 肉豆蔻酸不发生化学反应, 只发生相态转变, 因此相关峰变化对应的温度点即代表肉豆蔻酸的熔点为  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。C=O 伸缩振动谱带和 O—H 面外变形振动谱带显示的热数据具有良好的一致性和稳定性, 表示利用 MW2D 分析任一官能团或化学键均能得到一致的热分析数据。MW2D 显示的相变温度点与 DSC 方法测得的数据基本相同。在以温度为外扰条件下, C=O 伸缩振动谱带强度变化主要集中在  $1\ 725$  和  $1\ 685\text{ cm}^{-1}$  附近, O—H 面外变形振动谱带强度变化主要集中在  $940\text{ cm}^{-1}$  附近。

#### 2.2.3 2D-IR

图 4(a)和(b)分别是温度扰动下 C=O 二维红外光谱同步图和异步图。图 4(a)在对角线  $1\ 725$  和  $1\ 685\text{ cm}^{-1}$  处各有一个自动峰,  $1\ 685\text{ cm}^{-1}$  的自动峰相对强度较大, 表明该吸收峰对温度变化更为敏感。此外, 在  $(1\ 725, 1\ 685)\text{ cm}^{-1}$  处有一个负交叉峰, 说明两个波数对应的光谱信号的强度变化方向不一致。图 4(b)中出现  $(1\ 758, 1\ 685)\text{ cm}^{-1}$  一个正交叉峰和  $(1\ 758, 1\ 722)\text{ cm}^{-1}$ 、 $(1\ 720, 1\ 690)\text{ cm}^{-1}$  两个负交叉峰, 表明官能团之间没有强的化学作用。根据 Noda 规则可知, 随温度升高, 红外吸收峰强度的变化顺序为:  $1\ 758\text{ cm}^{-1}$  慢于  $1\ 685/1\ 722\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 720\text{ cm}^{-1}$  快于  $1\ 690\text{ cm}^{-1}$ 。

图 4(c)和(d)分别是温度扰动下 O—H 二维红外光谱同步图和异步图。图 4(c)中对角线  $940\text{ cm}^{-1}$  处有一个自动峰, 表明光谱强度变化主要集中在该波数附近。图 4(d)中  $(940, 920)\text{ cm}^{-1}$  处有一个正交叉峰, 表明它们对温度外扰有协同响应。根据 Noda 规则可知, 随温度升高, 红外吸收峰强度的变化顺序为:  $940\text{ cm}^{-1}$  快于  $920\text{ cm}^{-1}$ 。

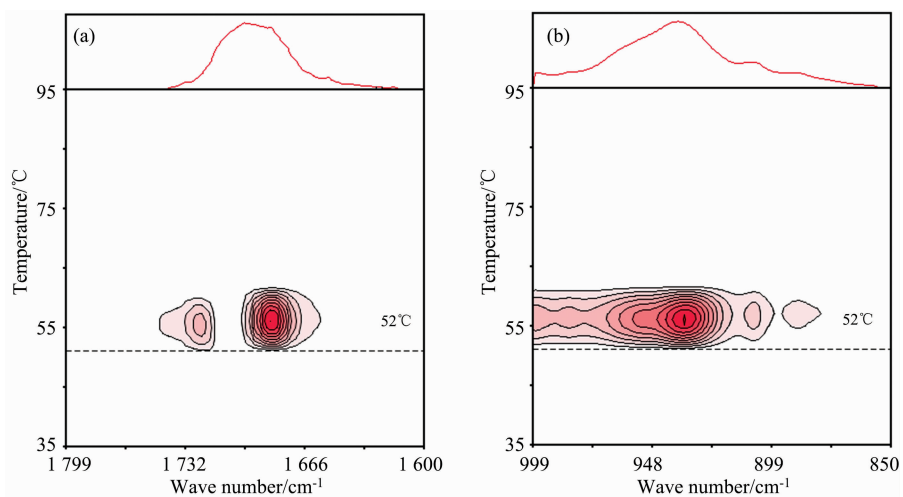


图 3 C=O (a) 和 O—H(b) 的 MW2D 谱图

Fig. 3 MW2D spectra of C=O (a) and O—H (b)

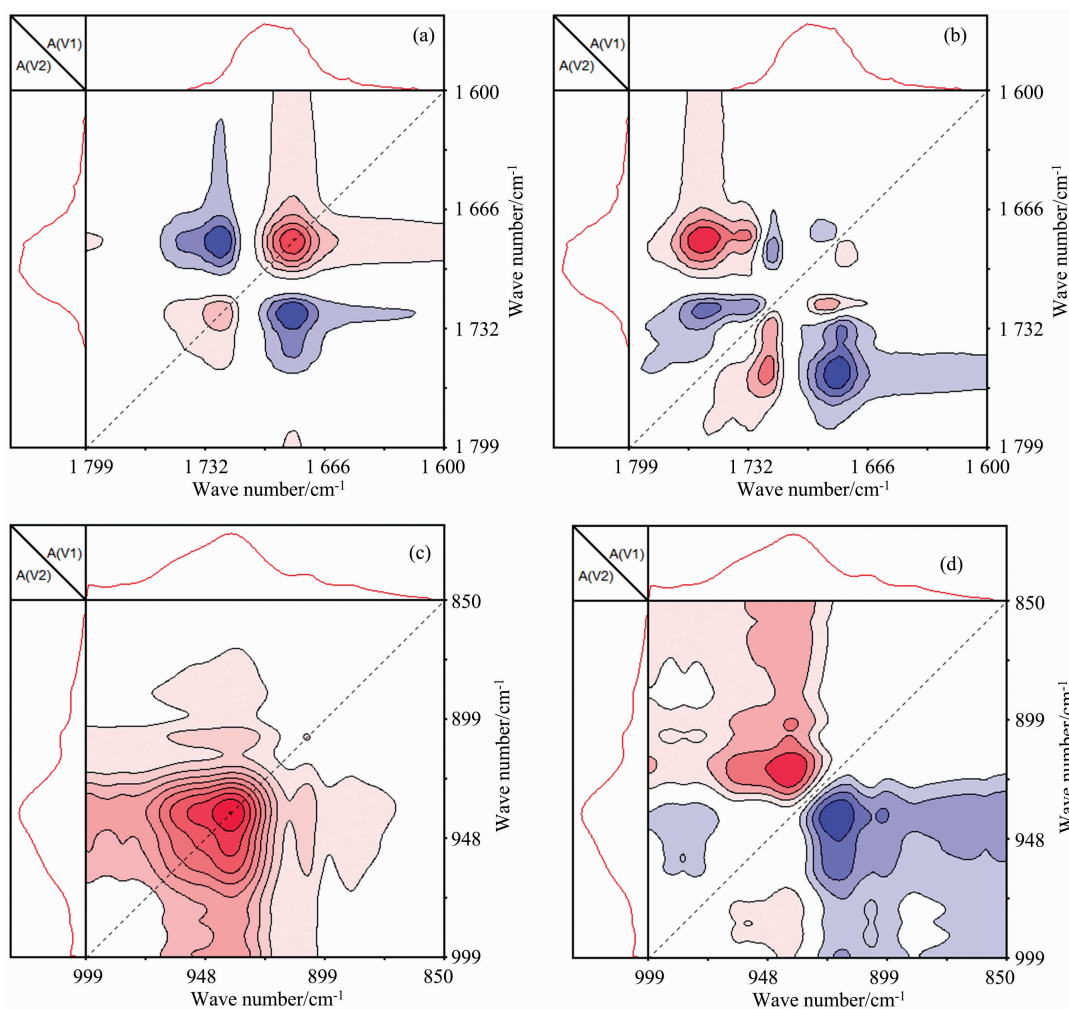


图 4 温度扰动下 C=O 和 O—H 的二维红外光谱图

(a): C=O 同步图; (b): C=O 异步图; (c): O—H 同步图; (d): O—H 异步图

Fig. 4 2D-IR of C=O and O—H under temperature perturbation

(a): C=O synchronization graph; (b): C=O asynchronous graph;

(c): O—H synchronization graph; (d): O—H asynchronous graph

羧基的存在容易形成分子间氢键,而使肉豆蔻酸一般情况下以二聚体形式存在。结合上述分析,可将 1 685, 1 722, 1 720 和 940  $\text{cm}^{-1}$  归属于二聚体肉豆蔻酸, 1 758, 1 690 和 920  $\text{cm}^{-1}$  归属于单聚体肉豆蔻酸。在升温过程中, 氢键逐渐减弱, 推测有部分氢键断裂, 可能存在二聚体构型向单聚体构型转变的情况。

由图 5 发现, 吸收峰强度随温度的变化可以分为三个过程: 在 I 区 (30~52  $^{\circ}\text{C}$ ), C=O 吸收峰强度随温度上升基本不变, O—H 吸收峰强度随温度上升逐渐下降, 说明 C=O 键偶极矩变化比 O—H 键更稳定; 在 II 区 (52~58  $^{\circ}\text{C}$ ), C=O 吸收峰强度快速下降, O—H 吸收峰强度急速下降, 且 O—H 吸收峰强度的下降幅度 (50.5%) 远大于 C=O 吸收峰 (12.8%), 说明相变的转变使得 C=O 键和 O—H 键偶极矩变化都减弱, 但 O—H 键减弱的趋势更大; 在 III 区 (58~100  $^{\circ}\text{C}$ ), C=O 吸收峰强度随温度上升缓慢增加, O—H 吸收峰强度随温度上升缓慢下降, 可能是 O—H 形成的分子间氢键, 受热导致由强变弱, 使氢键上的电子云移向 C=O, C=O 上的电子云密度增大, 表现在 C=O 吸收峰强度增大。

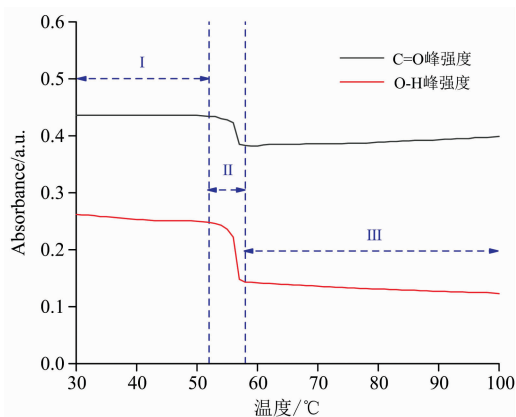


图 5 吸收峰强度随温度变化曲线

Fig. 5 Curve of absorption peak intensity changing with temperature

### 2.3 理论计算

为验证 2D-IR 的推论, 采用密度泛函理论对相关构型进

行理论计算。B3LYP 作为一种应用广泛的方法来模拟分子结构, 故选用的基组为 B3LYP/6-31G, 用以优化肉豆蔻酸单聚体和二聚体的结构, 结果如图 6 所示。

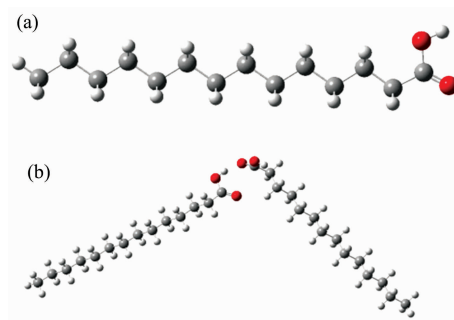


图 6 肉豆蔻酸的模拟构型

(a): 单聚体; (b): 二聚体

Fig. 6 Simulated configuration of myristic acid

(a):  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ ; (b):  $(\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2)_2$

理论计算结果显示, 单聚体中的 C=O 和 O—H 键长分别为 0.123 5 和 0.098 2 nm, 二聚体中的 C=O 和 O—H 键长分别为 0.124 1 和 0.098 9 nm, 键长越短, 键能越大, 构型越稳定。而且, 二聚体分解为单聚体的  $\Delta G = -15.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表明该过程是放热且自发的反应。由此可知, 在理论上存在二聚体肉豆蔻酸向单聚体肉豆蔻酸解离的趋势, 这符合二维红外光谱的推论。

### 3 结 论

采用二维红外光谱技术对肉豆蔻酸的相变过程进行了探讨。结果表明, 二维红外光谱, 不仅可以准确测得肉豆蔻酸的相变温度点, 还能得到其微观的结构变化规律。升温时 C=O 键和 O—H 键存在三个变化过程。结合密度泛函理论, 可知在相变过程中, 二聚体肉豆蔻酸向单聚体肉豆蔻酸转化, 验证了二维红外光谱的推论。体现了二维红外光谱在分析相变过程上的优越性, 该方法可应用于润滑油的热性能研究。

### References

- [1] Umair M M, Zhang Y A, Iqbal K, et al. Applied Energy, 2019, 235: 846.
- [2] Nazir H, Batool M, Osorio F J B, et al. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 129: 491.
- [3] Yang H Y, Wang S Y, Wang X, et al. Applied Energy, 2020, 261(C): 114481.
- [4] Li C E, Yu H, Song Y, et al. Energy Conversion and Management, 2019, 183: 791.
- [5] Wang L, Tu L, Wen J. Science and Technology of Advanced Materials, 2017, 18(1): 406.
- [6] Ianniciello L, Biwolé P H, Achard P. Journal of Power Sources, 2018, 378: 383.
- [7] Nazir H, Batool M, Ali M, et al. Applied Thermal Engineering, 2018, 142: 466.
- [8] Kahwaji S, Johnson M B, Kheirabadi A C, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 167: 109.
- [9] Wen R L, Zhang X G, Huang Z H, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 178: 273.
- [10] Zainal N A, Zulkifli N W M, Gulzar M, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 80.
- [11] Chan C H, Tang S W, Mohd N K, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 93: 145.

- [12] Lasch P, Noda I. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(4): 359.
- [13] WU Xiao-jing, LI Zhi, LI Zi-xuan, et al(吴晓静, 李志, 李子轩, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2021, 41(1): 177.
- [14] Jin Y, Kotula A P, Walker A R H, et al. *Raman Spectrosc.*, 2016, 47: 1375.
- [15] Chen X D, Choong Y K, Zhang W W, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1199(C): 126917.

## Study on Phase Transition of Myristic Acid by Two-Dimensional Infrared Spectroscopy

LI Zi-xuan<sup>1</sup>, LIU Hong<sup>2</sup>, ZHANG Yan-dong<sup>1</sup>, WU Xiao-jing<sup>1\*</sup>, CHENG Long-jiu<sup>3</sup>

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

2. Anhui Jinde Lubrication Technology Co., Ltd., Bengbu 233400, China

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

**Abstract** Fatty acids have been used in organic solid-liquid transformation materials due to their low cost, high latent heat of phase transition and good thermal stability. Although thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) for fatty acids can obtain thermodynamic data, it is difficult to analyze structural changes. Under the temperature perturbation, the two-dimensional infrared spectrum (2D-IR) signal will change instantaneously, and the structure change can be found by mathematical processing. In this paper, the infrared spectra of myristic acid were tested at  $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$  and  $30\sim 100\ ^\circ\text{C}$ . The C=O bond and O—H bond were analyzed by a two-dimensional moving window (MW2D) infrared spectrum, and it was found that the melting point measured by MW2D was the same as that measured by DSC. The results of the 2D-IR analysis showed that the overlapping absorption peaks were separated due to the improvement of resolution, and it was speculated that there was a transition from dimer to monomer configuration of myristic acid. There are three changes in the C=O bond and O—H bond at temperature rise. Before the phase transition temperature, the absorption peak strength of C=O remained unchanged, while the absorption peak strength of O—H gradually decreased, indicating that the dipole moment change of the O—H bond was more susceptible to temperature than the C=O bond. During the phase transition, both of the absorption peak intensity decreased significantly, and the absorption peak intensity of the O—H decreased greatly. After the phase transition temperature, it may be that the intermolecular hydrogen bond is heated from strong to weak, and the electron cloud on O—H moves to C=O, which leads to the increase of the C=O absorption peak intensity and the decrease of the O—H absorption peak intensity. At the same time, combined with density functional theory, the inferences of 2D-IR have been verified, and there exists a transformation process from dimer to monomer configuration of myristic acid.

**Keywords** Myristic acid; Two-dimensional infrared spectrum; Density functional theory

(Received Jul. 26, 2021; accepted Oct. 25, 2021)

\* Corresponding author