

# Raman 光谱方法研究三氯甲烷与苯分子间的 C/H $\cdots\pi$ 相互作用\*

刘天元 孙成林 里佐威 周密<sup>†</sup>

(吉林大学物理学院, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2011 年 8 月 29 日收到; 2011 年 10 月 22 日收到修改稿)

测量了不同浓度三氯甲烷 (CHCl<sub>3</sub>) 与苯 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) 二元溶液的 Raman 光谱, 随 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 浓度的增加, 受分子间 C/H $\cdots\pi$  相互作用的影响, CHCl<sub>3</sub> 中 C—H 键伸缩振动频率向低波数移动; 当 CHCl<sub>3</sub> 体积分数小于 40%, C—H 键伸缩振动频率不变, 分子间 C/H $\cdots\pi$  相互作用达到饱和. 分别以 CHCl<sub>3</sub> 和 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 体积分数为 70% 的 CHCl<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 混合溶液为研究对象, 测量了它们的高压和低温 Raman 光谱. 根据 CHCl<sub>3</sub> 中 C—H 键伸缩振动频率随压强和温度的变化关系, 得出了分子间 C/H $\cdots\pi$  相互作用对压强和温度的扰动表现出不稳定性.

**关键词:** C/H $\cdots\pi$  相互作用, Raman 光谱, 高压, 低温

**PACS:** 78.30.-j, 62.50.-p

## 1 引言

分子间的弱相互作用在物理、化学和生命科学等诸多领域都起到非常重要的作用. 这种作用有饱和性和方向性, 但其作用能比化学键能 (通常在 200—600 kJ·mol<sup>-1</sup> 范围内) 小得多, 归为分子间的弱键相互作用. 这类作用主要有氢键、分子间配键作用 (如  $\pi$ — $\pi$  相互作用、给体-受体相互作用) 等.

氢键是一种最常见也是最重要的分子间弱的相互作用. 氢键的本质是氢分子参与形成的一种相当弱的化学键. 氢原子在与电负性很大的原子 X 以共价键结合的同时, 还可同另一个电负性大的原子 Y 形成一个弱的键, 即氢键, 形式为 X—H $\cdots$ Y. 氢键的强度虽变化幅度较大, 但一般在 10—50 kJ·mol<sup>-1</sup>, 比化学键能小, 比 van de Waals 力大, 具有饱和性和方向性<sup>[1]</sup>. 当前对氢键研究领域的另一个活跃方向是弱氢键的研究, 即 C/H $\cdots\pi$  相互作用的研究, 这里的  $\pi$  是具有足

够电负性的碳原子 (炔、烯、芳环、环丙烷等)<sup>[2]</sup>. 剑桥数据库研究中 90% 的晶体中含有 C/H $\cdots\pi$  相互作用, 该作用对晶体的稳定性起着非常重要的作用. C/H $\cdots\pi$  相互作用对于构象优先选择、晶体堆积、主客体络合作用和自组装过程的研究都有重要的价值<sup>[3]</sup>.

过去的几十年里报道了很多关于 C/H $\cdots\pi$  相互作用的理论和实验研究<sup>[4-6]</sup>. 最初红外吸收和核磁共振光谱证实了 C—H 键和  $\pi$  系统间吸引力的存在. 最近几年, 通过 *ab initio* 理论计算分析了不同材料中 C/H $\cdots\pi$  相互作用, 对这种弱氢键的本质和能量组成进行了深入的探讨<sup>[7]</sup>. Raman 光谱作为测量分子振动光谱的重要手段, 能提供重要的分子结构信息, 也能反映出不同环境下分子空间构相的变化<sup>[8-11]</sup>. 本文以氯仿和苯二元溶液作为研究 C/H $\cdots\pi$  相互作用的对象, 分别测量了混合溶液中 CHCl<sub>3</sub> 的 C—H 键随溶液体积比变化的规律, 并通过改变压强和温度条件深入研究 C/H $\cdots\pi$  相互作用的规律.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10974067)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11104107)、吉林省科技厅项目 (批准号: 20090534, 20101508)、吉林大学科学前沿与交叉学科创新项目 (批准号: 200903322)、吉林大学青年教师创新项目 (批准号: 201001007) 和中国博士后科学基金 (批准号: 20110491320) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: mzhou@jlu.edu.cn

## 2 实验内容

实验所用  $\text{CHCl}_3$  和  $\text{C}_6\text{H}_6$  均为分析纯, 按照  $\text{CHCl}_3$  和  $\text{C}_6\text{H}_6$  两种溶剂的体积分数为 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 和 100% 配成混合溶液. Raman 光谱仪为 Renishaw inVia 型, 激发波长为 514.5 nm, 激发功率为 5 mW, 物镜放大倍数为 20 倍, 积分时间为 10 s, 积分次数为 1. 液体样品于毛细管中测量, 光谱收集范围为  $100\text{ cm}^{-1}$ — $3200\text{ cm}^{-1}$ .

高压样品池为 Mao-Bell 金刚石压机 (DAC), 两金刚石砧面直径为  $500\text{ }\mu\text{m}$ .  $250\text{ }\mu\text{m}$  厚的 T301 钢片预压到  $80\text{ }\mu\text{m}$ , 然后钻  $200\text{ }\mu\text{m}$  的孔, 将体积比为 7 : 3 的混合溶液以及红宝石 (直径约  $10\text{ }\mu\text{m}$ ) 加入样品池. 样品池的压力通过红宝石荧光测定. Raman 光谱仪为 Renishaw inVia 型, 激发波长为 514.5 nm, 激发功率为 8 mW, 物镜放大倍数为 50 倍, 积分时间为 20 s, 积分次数为 1. 所有测量在室温下进行.

变温装置是 linkam THMS G600 冷热台, 变温范围是  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  到  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 精度  $0.1\text{ }^\circ\text{C}$ . Raman 光谱仪为 Renishaw inVia 型, 激发波长为 514.5 nm, 激发功率为 8 mW, 物镜放大倍数为 5 倍, 积分时间为 20 s, 积分次数为 1.

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同浓度下 $\text{CHCl}_3$ 与 $\text{C}_6\text{H}_6$ 二元体系的 Raman 光谱

图 1 为  $\text{CHCl}_3$  在二元混合溶液中所占不同体积分数时所对应的 Raman 光谱图, 图中  $3016\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{CHCl}_3$  中 C—H 键伸缩振动的 Raman 谱线, 可以看出谱线由上至下, 随着  $\text{C}_6\text{H}_6$  浓度的增加,  $\text{CHCl}_3$  的  $3016\text{ cm}^{-1}$  峰向低波数移动. 图 2 为  $\text{CHCl}_3$  中的 C—H 伸缩振动频率随  $\text{CHCl}_3$  体积分数 ( $\text{CHCl}_3$  所占体积比) 变化的关系图. 可以看出当  $\text{CHCl}_3$  体积分数大于 40% 时, C—H 伸缩振动频率随体积分数接近线性递减, 这是由于二元溶液中的  $\pi$  体系浓度随着  $\text{C}_6\text{H}_6$  的浓度增加而增加, 进而使  $\text{CHCl}_3$  中的 C—H 键长受分子间  $\pi$  体系的吸引力作用而变长, 即在此浓度范围内溶液中  $\text{C}/\text{H}\cdots\pi$  相互作用随  $\text{C}_6\text{H}_6$  的浓度增加而增强. 当  $\text{CHCl}_3$  体积分数小于 40% 时, C—H 伸缩振动频率为定

值  $3010\text{ cm}^{-1}$ , 这是由于  $\text{C}/\text{H}\cdots\pi$  相互作用达到最大值, 此时  $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$  对应的分子数之比为 3 : 4. 也进一步说明, 分子间的  $\text{C}/\text{H}\cdots\pi$  相互作用是具有饱和性的.

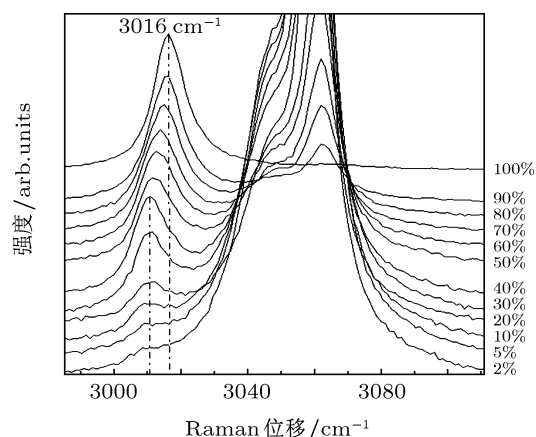


图 1 不同体积分数  $\text{CHCl}_3$  的 C—H 伸缩振动 Raman 光谱

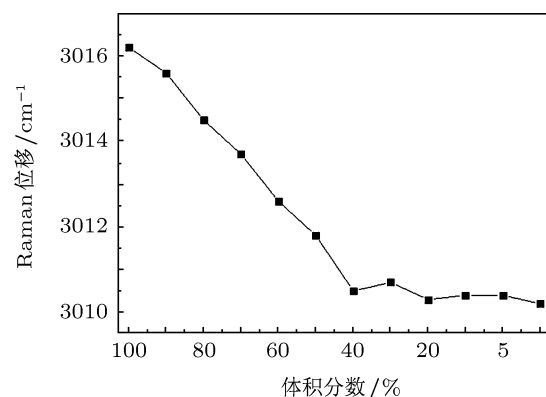


图 2  $\text{CHCl}_3$  中 C—H 伸缩振动频率随  $\text{CHCl}_3$  体积分数变化的关系图

变换浓度在改变 Raman 位移的同时, 也对 Raman 谱线线宽有一定影响. 纯  $\text{CHCl}_3$  的 C—H 伸缩振动谱线半高宽 (FWHM) 为  $12\text{ cm}^{-1}$ , 随着  $\text{C}_6\text{H}_6$  浓度的增加该谱线的 FWHM 也近线性增加, 当  $\text{CHCl}_3$  体积分数小于 40% 时 (图 3), FWHM 达到最大值  $17\text{ cm}^{-1}$ , 这是由于  $\text{C}_6\text{H}_6$  与  $\text{CHCl}_3$  形成不同分子比例的分子团簇, 其主要分子团簇中分子数之比 ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CHCl}_3$ ) 随浓度的变化而变化, 二元混合溶液中除了含有主要比例的分子团簇之外还存在其他比例的团簇, 并且这种其他比例的分子团簇是随着  $\text{C}_6\text{H}_6$  浓度的增加而增加的, 因此表现出  $\text{CHCl}_3$  中 C—H 伸缩振动线宽的增加. 由于分子间  $\text{C}/\text{H}\cdots\pi$  相互作用是由比较弱的色散力驱动的,  $\text{C}_6\text{H}_6$  与  $\text{CHCl}_3$  形成的分子团簇处于结合和解离的动态平衡. 当  $\text{CHCl}_3$  体积分数小于 40%, 分子团簇

达到  $C/H \cdots \pi$  相互作用的最大值, 因此频率和线宽都不再随浓度的变化而变化.

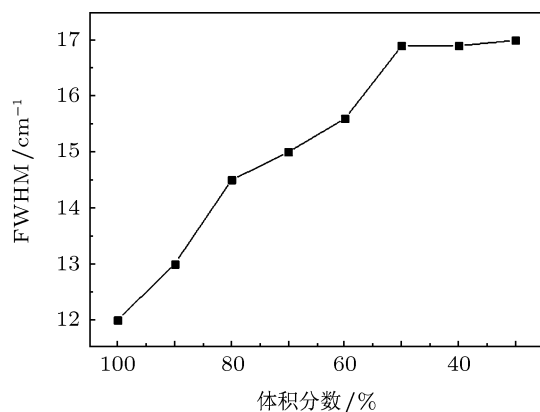


图3  $CHCl_3$  中 C—H 伸缩振动线宽随  $CHCl_3$  体积分数变化的关系图

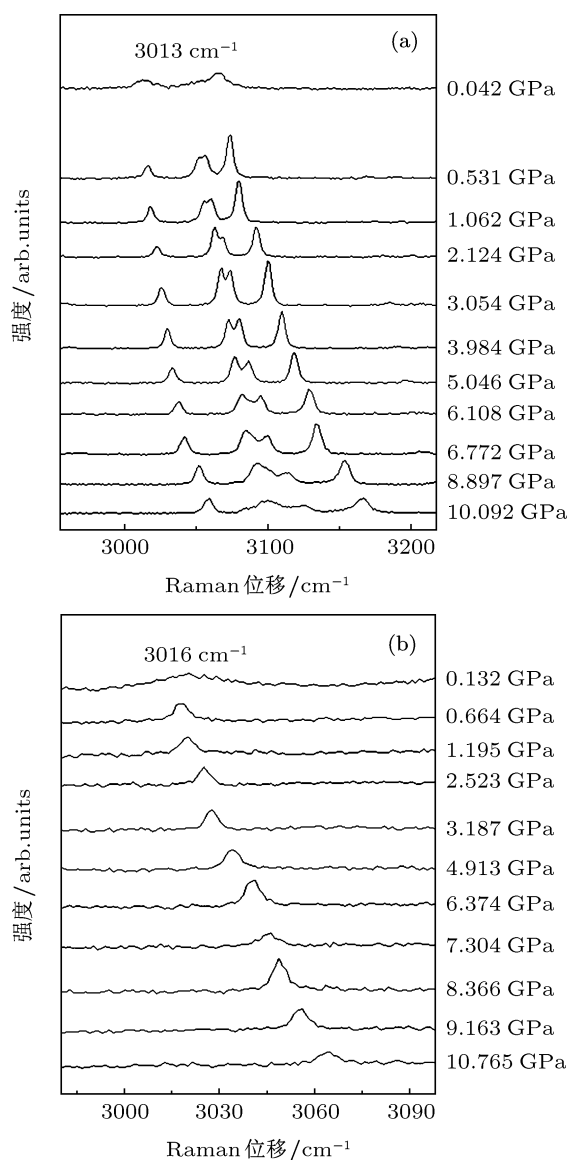


图4 (a) 不同压强下  $CHCl_3/C_6H_6$  二元混合溶液 Raman 光谱图; (b) 不同压强下  $CHCl_3$  的 Raman 光谱图

### 3.2 外场作用下 $CHCl_3-C_6H_6$ 二元体系 $C/H \cdots \pi$ 相互作用

在热力学范畴, 压强、温度和化学组分是决定材料结构和性能的三个物理学参量. 在体系化学组分不变的前提下, 通过改变压强和温度, 利用原位光谱方法可以获得丰富的分子结构变化以及分子间相互作用的信息.

#### 3.2.1 高压下 $CHCl_3-C_6H_6$ 二元体系 $C/H \cdots \pi$ 相互作用

压力可以有效地使原子间距离缩短、相邻电子的轨道重叠增加, 进而改变物质的晶体结构、电子结构和原(分)子间的相互作用, 使之达到高压平衡态, 形成全新的物质状态. 利用高压原位光谱方法可以获得二元溶液中分子间相互作用的信息 [12,13].

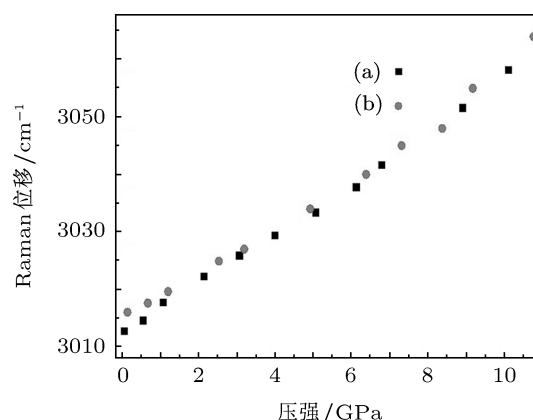


图5 (a)  $CHCl_3/C_6H_6$  混合溶液与 (b)  $CHCl_3$  中 C—H 伸缩振动 Raman 位移随压强变化曲线

我们选择未达到饱和的分子间  $C/H \cdots \pi$  相互作用混合溶液为研究对象 ( $CHCl_3$  体积分数为 70%), 图 4(a) 为该混合体系的高压 Raman 光谱图, 可以看出, 混合溶液的各个 Raman 峰频率随压强的增加向高波数方向移动. 为了获得  $C/H \cdots \pi$  相互作用受压力作用的影响, 我们测量了纯  $CHCl_3$  的在不同压强下的 Raman 光谱 (图 4(b)),  $CHCl_3$  中 C—H 伸缩振动的频率也随压强的增加而向高波数方向移动. 图 5 为两个体系中  $CHCl_3$  的 C—H 伸缩振动的频率随压强的变化关系 ((a) 体积分数为 70% 的  $CHCl_3$  混合溶液; (b)  $CHCl_3$ ), 当压强小于 1.5 GPa, 两体系中  $CHCl_3$  的 C—H 伸缩振动频率不同,  $CHCl_3$  纯溶液的 C—H 伸缩振动频率随压强变化的斜率为 4.2, 混合溶液的频移 - 压强斜率为 4.8, 当压强大于 1.5 GPa, 两种样品的斜率都

为 4.2. 这是由于  $C/H \cdots \pi$  是一种分子间弱的相互作用, 随着外界压力场增加, 样品的密度随之增加, 原有的这种  $C/H \cdots \pi$  相互作用效果不再显现出来.

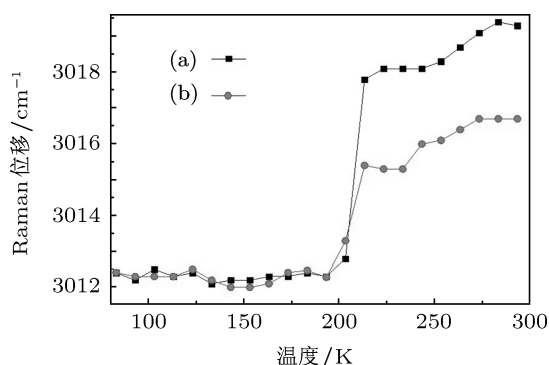


图 6 (a) 纯  $CHCl_3$  和 (b)  $CHCl_3/C_6H_6$  混合溶液中  $C-H$  伸缩振动 Raman 位移随温度变化曲线

### 3.2.2 低温下 $CHCl_3-C_6H_6$ 二元体系 $C/H \cdots \pi$ 相互作用

温度是导致物质发生相变的一个因素, 也是改变分子间相互作用的重要参数. 图 6 为  $CHCl_3$  和体积分数为 70% 的  $CHCl_3$  混合溶液中  $CHCl_3$  的  $C-H$  伸缩振动频率随温度变化的关系. 可以看出, 当温度大于 210 K 时, 两体系的  $C-H$  伸缩振动频率都随温度的降低而减小; 由于分子间  $C/H \cdots \pi$  相互作

用,  $CHCl_3-C_6H_6$  二元体系中  $CHCl_3$  的  $C-H$  伸缩振动频率比纯  $CHCl_3$  小  $2\text{ cm}^{-1}$ . 当温度小于 210 K 时, 两体系的  $C-H$  伸缩振动的频率基本相同, 即在此温度范围内  $C/H \cdots \pi$  相互作用表现不明显. 这是由于  $CHCl_3$  的熔点为 210 K, 在液态下  $CHCl_3$  和  $C_6H_6$  可以形成自由状态的分子团簇, 存在着分子间的  $C/H \cdots \pi$  相互作用. 当温度低于熔点, 分子晶体的周期性结构破坏了分子间的  $C/H \cdots \pi$  相互作用, 这也是分子间弱的相互作用的一种表现.

## 4 结论

本文利用高压、低温原位 Raman 光谱技术和变换溶液浓度的方法研究了  $CHCl_3$  与  $C_6H_6$  二元溶液的  $C/H \cdots \pi$  相互作用. 随着  $C_6H_6$  浓度的增加, 当  $CHCl_3$  与  $C_6H_6$  对应的分子数之比达到 3 : 4 时, 分子间  $C/H \cdots \pi$  相互作用达到饱和. 通过改变外界压强和温度的方法研究分子间  $C/H \cdots \pi$  相互作用的规律, 表明分子间的  $C/H \cdots \pi$  相互作用对温度和压强扰动表现出不稳定性. 本研究通过改变浓度、压强和温度方法为分子间  $C/H \cdots \pi$  相互作用研究提供了思路.

- [1] Desiraju G R, Thomas S 1999 *The Weak Hydrogen Bond: in Structural Chemistry and Biology* (Oxford : Oxford Science Publications) p11
- [2] Motohiro N 2004 *Cryst. Eng. Comm.* **6** 130
- [3] Hiroki T, Sei T, Yoji U, Kazumasa H, Motihiro N 2000 *Tetrahedron* **56** 6185
- [4] Samanta U, Chakrabarti P, Chandrasekhar J 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 8964
- [5] Scheiner S, Grabowski S J 2002 *J. Mol. Struct.* **615** 209
- [6] Bagno A, Saielli G, Scorrano G 2002 *Chem. Eur. J.* **8** 2047
- [7] Jemmis E D, Subramanian G, Nowek A, Gora R W, Sullivan R H, Leszczynski J 2000 *J. Mol. Struct.* **556** 315
- [8] Wulf A, Ralf L 2006 *Chem. Phys. Chem.* **7** 266
- [9] Tian Y J, Zhang L Y, Zuo J, Li Z W, Gao S Q, Lu G H 2006 *Chinese J. Anal. Chem.* **34** 1479 (in Chinese) [田艳杰, 张留洋, 左剑, 里佐威, 高淑琴, 陆国会 2006 分析化学 **34** 1479]
- [10] Lu Y X, Zou J W, Wang Y H, Yu Q S 2007 *Chem. Phys.* **334** 1
- [11] Liu Q H, Li X N, Hao L Y, Tan C, Zhou Y G, Chen P, Zhu H 2006 *Chinese J. Chem. Phys.* **19** 15
- [12] Kavitha G, Narayana C 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8777
- [13] Thierry M M, Besson J M, Bribes J L 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 2633

# Raman spectroscopy study on the C/H $\cdots\pi$ interaction between benzene and chloroform\*

Liu Tian-Yuan Sun Cheng-Lin Li Zuo-Wei Zhou Mi<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 29 August 2011; revised manuscript received 22 October 2011)

## Abstract

Raman spectra of benzene and chloroform with different relative concentrations are measured. The frequencies of C—H stretching vibration in chloroform shift to lower wave number with the increase of benzene concentration, which can be explained by C/H $\cdots\pi$  interaction. This interaction is saturated when the chloroform volume fraction is less than 40%: the frequencies of C—H stretching vibration remain the same. Taking the chloroform volume fraction of 70% chloroform and benzene mixed solution as the research object, the Raman spectra of binary solution and pure liquid are measured at different pressures and temperatures. According to the relationship between pressure and temperature of the frequencies of C—H stretching vibration in chloroform, the regular pattern of C/H $\cdots\pi$  interaction is obtained.

**Keywords:** C/H $\cdots\pi$  interaction, Raman spectroscopy, high pressure, low temperature

**PACS:** 78.30.-j, 62.50.-p

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974067), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104107), Program of Jilin Province Science and Technology Department, China (Grant Nos. 20090534, 20101508), Innovation Project of Frontiers and Interdisciplinary Research of Jilin University, China (Grant No. 200903322), Young Teachers Program of Jilin University, China (Grant No. 201001007), China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20110491320).

<sup>†</sup> E-mail: mzhou@jlu.edu.cn