DOI:10.16016/j.1000-5404.1989.06.008

丙酮红外光谱的溶剂效应

李文津 袁汉杰 钱 军 王一健*（化学教研室）

提 要 本文报导了丙酮在10种不同溶剂中的红外光谱，并从溶剂的折射率（n）、介电常数（ε）和溶剂的极性参数〔$E_T(30)$〕等三个方面研究了丙酮红外光谱的溶剂效应。用回归分析及单参数和双参数方程处理数据，得到了几个较好线性相关的回归方程。

关键词 丙酮；溶剂效应；回归分析；线性相关；红外光谱；

在研究物质的红外光谱过程中早已发现，一种物质在不同的溶剂中，常会出现不同的光谱图，或者说产生了频率的位移[1][2][3]。因此研究溶剂效应对化合物红外光谱的影响，可以帮助我们了解化合物与溶剂分子之间相互作用的信息。我们曾报导了苯甲酸在不同溶剂中的缔合情况[4]，并发现其羰基伸展振动频率位移（$\Delta\nu_{g-s}/\nu_g$）与非极性溶剂的介电常数ε之间虽然存在线性相关，但却并非如Kirkwood[5]所谓的简单正比关系。为此，我们测定了丙酮在10种不同溶剂中的红外光谱，并从溶剂的折射率（n）、介电常数ε和Dimeroth $E_T(30)$[6]值等3个方面研究了丙酮红外光谱的溶剂效应。

实 验 部 分

样品

丙酮

溶剂

乙醇、异丙醇、氯仿、乙醚、苯、甲苯、二硫化碳、四氯化碳、环已烷、已烷

仪器

Perkin-Elmer 599型红外分光光度计

测试条件

温度（室温）

丙酮浓度（0.10mol、0.09mol、0.08mol、0.07mol、0.06mol、0.05mol）

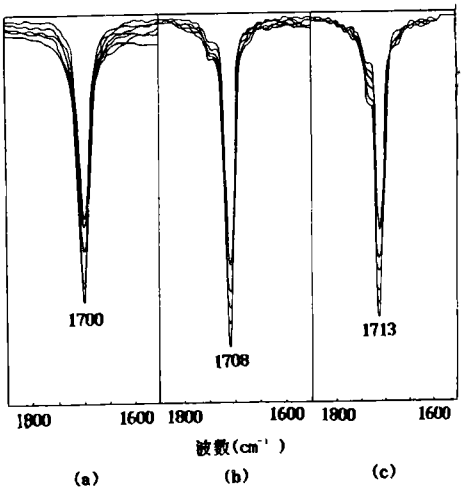
液槽（NaCl窗）

*中心实验室

结 果 和 讨 论

一、丙酮分子中C＝O键的伸展振动光谱

1．由附图可知：在本文实验条件下，丙酮在不同溶剂中的$\nu_{c=0}$（cm^{-1}）值只与溶剂的类型有关，而与溶液的浓度无关。丙酮在不同溶剂中的$\nu_{c=0}$值列于表1中。为了便于比较分析，表1还列举了部分文献值和根据文献[7]的方法计算的数值。



附图 丙酮的红外光谱图

(a) 丙酮在异丙醇中的红外图谱

(b) 丙酮在氯仿中的红外图谱

(c) 丙酮在四氯化碳中的红外图谱

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1 丙酮分子中C=O的振动频率及溶剂的有关参数

(编号) 溶剂	$\gamma_{C=O}(cm^{-1})$ 实验值	计算值	文献值	折射率[c] n_D^{20}	介电常数[d] ε(20℃)	偶极矩[e] μ(D)	溶剂极性
(1) 乙醇	1698	1705		1.3616	25.00	1.70	强
(2) 异丙醇	1700	1705		1.3771	18.62	1.58	↑
(3) 氯仿	1708	1705	1712[a]	1.4458	4.785	1.15	
(4) 乙醚	1716			1.3527	4.24	1.18	
(5) 苯	1710	1727	1718[b]	1.5011	2.284	0	
(6) 甲苯	1716	1727		1.4969	2.335	0.4	
(7) 二硫化碳	1714	1727		1.6280	2.65	0	
(8) 四氯化碳	1713	1720	1719[a]	1.4601	2.205	0	
(9) 环己烷	1715	1727		1.4262	2.055	0	
(10) 己烷	1715	1727	1726[b]	1.3749	1.890	0	↓ 弱
气态			1742				

a. David Dolphin and Alexander Wick. Tabulation of Infrared Spectral Data. 1977: 181

b. Lloyd N Fergison. The Modern Structural Theory of Organic Chemistry. 1963: 535

c. 吴贤激，等译。有机溶剂分析手册。化学工业出版社 1984:337

d. 同c，344页

e. 顾庆超，等。化学用表。江苏科技出版社 1979:

2. 在稀溶液中，丙酮在不同的溶剂中出现不同的吸收峰，我们认为是溶剂效应所致，后面将分别加以讨论。在羟基类溶剂中，由于形成了较强的氢键，结果使$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) 值降低较多。

二、丙酮红外光谱与溶剂的宏观物理性质 n、ε的关系

很多作者[5][8][9]曾经将光谱的溶剂效应看作是整个溶剂作用的平均值，并将这种平均值同溶剂的宏观物理性质如介电常数ε、折射率n等联系起来。但在我们的实验中，却看不出丙酮的红外光谱位移($\Delta\nu_{g-s}/\nu_g$)与Bayliss函数$f(n)=(n^2-1)/(2n^2+1)$[8]之间存在什么联系；与Kirkwood函数$f(\varepsilon)=(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$[5]之间也不存在简单的正比关系。本文根据数理统计中相关分析原理[10]处理光谱数据的结果表明：$\Delta\nu/\nu$与$f(\varepsilon)$之间有很好的线性相关；$\Delta\nu/\nu$与$f(n)$虽不存在线性关系，但与其复合函数$f(n,\varepsilon)=f(n)+f(\varepsilon)$却也存在较好的线性关系：

$$\Delta\nu/\nu\times10^3=8.44+32.14f(\varepsilon) \quad (1)$$

$$(n=10,\ r=0.870)$$

$$\Delta\nu/\nu\times10^3=0.418+34.77f(n,\varepsilon) \quad (2)$$

$$(n=10,\ r=0.857)$$

三、丙酮的红外光谱与溶剂的极性参数$E_T(30)$的关系

Dimroth $E_T(30)$值[6]是从吡啶的内胺盐的可见光谱衍生出来的，显然$E_T(30)$值更适用于研究光谱的溶剂效应。从表2可见：$\Delta\nu/\nu$值随着溶剂的$E_T(30)$值的增大而增大。我们用$E_T(30)$值对$\Delta\nu/\nu$进行一元回归分析处理，得到了令人满意的线性相关：

$$\Delta\nu/\nu\times10^3=-0.651+0.504E_T(30) \quad (3)$$

$$(n=10,\ r=0.963)$$

四、表征丙酮红外光谱溶剂效应的双参数方程

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表2 丙酮在不同溶剂中的$\Delta\gamma_{g-s}/\gamma_g$值及溶剂的有关参数*

溶剂	$\frac{\Delta\gamma}{\gamma}\times10^3$	f(n) $(n^2-1)/(2n^2+1)$	f(ε) $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$	f(n,ε) f(n)+f(ε)	极性参数a $E_T(30)$	静电因素b ε×μ	溶剂分类	
(1) 乙醇	25.26	0.181	0.471	0.652	51.9	42.5	羟基类溶剂	极性
(2) 异丙醇	24.11	0.187	0.461	0.648	48.6	29.4		
(3) 氯仿	19.52	0.210	0.358	0.568	39.1	5.5	电子给予体溶剂	
(4) 乙醚	14.93	0.178	0.342	0.520	34.6	4.9		
(5) 苯	18.37	0.228	0.231	0.459	34.5	0	烃类溶剂	非极性
(6) 甲苯	14.93	0.226	0.235	0.461	33.9	0.95		
(7) 二硫化碳	16.07	0.262	0.262	0.524	32.6	0		
(8) 四氯化碳	16.65	0.215	0.223	0.438	32.5	0		
(9) 环己烷	15.00	0.204	0.206	0.410	31.2	0		
(10) 己烷	15.00	0.186	0.186	0.372	30.9	0		

* a.文献[6]158页。
b.文献[6]155页。

溶剂效应实质上是溶质分子和溶剂分子间多种相互作用的综合效应。溶质分子和溶剂分子间的作用力可概括为非专属作用力（取向力、诱导力和色散力）和专属作用力（以氢键效应为主）两类。f(n)反映了溶质与溶剂分子间的色散作用，f(ε)则表征了溶剂的极性因素（取向力与诱导力），$E_T(30)$值则因它已同溶质分子中电子跃迁过程相联系，所以它除了表征溶剂的极性外，还体现了溶质与溶剂分子间的氢键效应。据此，我们认为：若用$E_T(30)$分别同f(n)、f(ε)或f(n,ε)对$\Delta\nu/\nu$进行二元回归相关处理，应更能全面地反映丙酮红外光谱的溶剂效应的实际情况。结果表明：如此所得的双参数回归方程的线性相关程度都是令人满意的。例如：

$$\Delta\nu/\nu\times10^3 = -5.076 + 16.65f(n) + 0.53E_T(30) \quad (4)$$

$(n=10, R=0.968, b_1'=0.115, b_2'=1.013)$

$$\Delta\nu/\nu\times10^3 = -0.260 - 2.072f(\varepsilon) + 0.510E_T(30) \quad (5)$$

$(n=10, R=0.944, b_1'=-0.056, b_2'=0.51)$

$$\Delta\nu/\nu\times10^3 = -0.346 - 4.712f(n,\varepsilon) + 0.560E_T(30) \quad (6)$$

$(n=10, R=0.965, b_1'=-0.116, b_2'=1.071)$

值得指出的是：f(n)与$\Delta\nu/\nu$之间虽不存在线性相关，但以f(n)与$E_T(30)$对$\Delta\nu/\nu$进行二元回归处理所得的方程式，其相关程度（$R=0.968$）却比以f(ε)与$E_T(30)$对$\Delta\nu/\nu$进行二元回归处理所得的（$R=0.944$）要好，这就表明了溶剂的色散作用对丙酮红外光谱位移的影响是不可忽视的。

结　论

我们认为丙酮红外光谱的溶剂效应表现出：

1. Bayliss函数f(n)与$\Delta\nu/\nu$之间不存在线性关系，Kirkwood函数f(ε)或$E_T(30)$值与$\Delta\nu/\nu$之间都有很好的线性关系，其中尤以$E_T(30)$值更能全面地反映溶剂化的实际情况（方程式3，$r=0.963$）。

2. 若用二元回归分析，则以f(n)和$E_T(30)$二个参数处理$\Delta\nu/\nu$所得的双参数回归方程的相关程度最佳（方程式4，$R=0.968$）。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献

1. Rasmussen, et al. Infrared and Wtra-violet spectroscopic studies on ketones. J Amer Chem Soc 1949; 71:1068

2. Jones et al,The intensitis of carbo nyl bands in the infrared spectra of ste-roids. J Amer Chem Soc 1952: 74:80

3. Thompson and Torkington. The vibratio-nal spectra of esters and ketones. J Chem Soc 1954:640

4. 李文津，等。苯甲酸中C=O链振动频率的研究。第三军医大学学报 1987；9(1):57

5. 黄维垣，等译。复杂分子的红外光谱。北京：科学出版社 1975:470

6. 陈光旭，主编。有机化学专题选（一）。北京：北京师范大学出版社 1978:131

7. Parikn VM. Absorption Spectrosscopy of organic Molecules. Addison-Wesley Publishing Company. Inc. 1974:82

8. Bayliss NS. The effect of the electro-static absorption spectra in solution. J Chem Phys 1950:18(3):292

9. Hollan HE and Ray TC. Infrared solv-ent shifts and molecular interactions part Ⅰ— carbon-halogen dipoles. Trans. Faraday Soc. 1962: 58:1299

10. 中国科学院数学研究所统计组。常用数理统计方法。北京:科学出版社 1973:82～100

(收稿：1989.7.11；修回：1989.8.26)

Effects of Solvent on Infrared Spectra for Acetone

Li Wenjin, et al. (Department of Chemistry, Third Military Medical College)

The infrared spectra of acetone in ten solvents are determined. The solvent effect on the infrared spectra of acetone in 10 solvents is studied. The results show that the shift of spectra are function of $f(\varepsilon)$, $f(n,\varepsilon)$ and $E_T(30)$ value of solvents respectively. Here ε is the dielectric constant, n is the refractional index of the solvent used and $f(\varepsilon)=(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$, $f(n,\varepsilon)=(n^2-1)/(2n^2+1)+(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$. By treating the data with monoregression and dual regression analysis, the better linear correlation is obtained.

Key words: Aceton; Solventseffect; Regression analysis; Linear correlation; Infrared spectrium

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net