

§ 研究简报 §
§ §
§ §

酰胺水化作用的富里埃红外光谱研究 及其 SCFPPP 计算

唐善彧 马英华

(石油部石油勘探开发科学研究院,
华东石油学院北京研究生部, 北京)

本文用富里埃红外光谱仪研究了酰胺水化作用引起的红外光谱变化。用 SCFPPP 方法对五种酰胺进行了计算。含水酰胺的羰基伸缩振动频率向低波数的位移与酰胺和水分子间的氢键强度成正比。其氢键强度与羰基上氧原子的净电荷密度成正比, 与酰胺分子的 HOMO 轨道能量成反比。

关键词: 红外光谱 氢键 酰胺 SCFPPP 方法 HOMO 轨道能量

有关酰胺的红外光谱研究已有一些报道^[1,2]。但对酰胺水化作用的红外光谱研究仅仅在于对酰胺及其水溶液的红外光谱的比较^[3]。酰胺的水化作用主要表现为酰胺的羰基与水形成较强的氢键。本文从红外光谱和分子结构两方面来研究酰胺的水化作用。有关这方面的研究至今未见报道。

实 验 部 分

一、试剂与仪器

甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基乙酰胺 (DMA) 均为分析纯试剂。Nicolet-170SX 型富里埃红外光谱仪, 分辨率优于 0.06cm^{-1} , 测量精度与重复性优于 0.01cm^{-1} 。

二、实验方法

将五种酰胺分别用二次蒸馏水配成 $8\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $4\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的系列溶液。用红外光谱仪分别测量五种酰胺及其不同浓度水溶液的红外光谱。波数在 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 中红外区采用 NaCl 液膜法测量。

结 果 与 讨 论

一、酰胺及其水溶液的红外光谱

五种酰胺及其不同浓度水溶液的羰基伸缩振动频率 ($\nu_{\text{C=O}}$) 见表 1。可见, 含水酰胺的羰基峰均向低波数位移。如 $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 甲酰胺的羰基峰从 1691.201 移至 1689.359cm^{-1} 。不同浓

度下五种酰胺水溶液的羰基峰向低波数的位移值 $\Delta\nu_{C=O}$ ，即某酰胺与其水溶液的羰基伸缩振动频率之差列于表 2。由表 2 知，随着酰胺浓度降低（含水增加），羰基峰的位移值 $\Delta\nu_{C=O}$ 增加，即表明水化作用增强。

表 1 酰胺及其水溶液的 $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})Table 1 $\nu_{C=O}$ of Amides and Its Aqueous Solutions

concentration	formamide	acetamide	propionamide	DMF	DMA
100%	1691.201	1666.114	1663.661	1672.264	1642.924
$8\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1689.924	1664.333	1661.354	1662.402	1631.103
$4\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1689.483	1664.274	1655.034	1654.883	1612.180
$1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1689.359	1655.041	1644.818	1650.269	1611.961

表 2 含水酰胺羰基峰的位移值 $\Delta\nu_{C=O}$ (cm^{-1})

Table 2 Displacements of C=O Peak of Aqueous Amides

concentration	formamide	acetamide	propionamide	DMF	DMA
$8\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.277	1.781	2.307	9.862	11.821
$4\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.718	1.840	8.627	17.381	30.744
$1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.842	11.073	18.843	21.995	30.963

二、SCFPPP 计算

P.P.P. π 电子自洽场分子轨道法是基于零微分重叠 (ZDO) 的基础上采用 σ 、 π 分离技术而求解的^[4]。P.P.P 法参数选自文献^[5]。其中键长、键角和两面角采用标准数据^[4]。用 SCFPPP 程序^[6]对五种酰胺进行计算，结果见表 3。

表 3 不同酰胺的 HOMO 轨道能量(E)和氧原子上的净电荷密度(ρ)

Table 3 HOMO Orbital Energy and Net Charge Density

on Oxygen Atom of Various Amides

	formamide	acetamide	propionamide	DMF	DMA
ρ	0.39	0.40	0.41	0.43	0.45
$E(\text{eV})$	-12.18	-12.30	-12.33	-16.71	-16.81

三、羰基峰的位移与氢键作用

含水酰胺羰基峰的位移是酰胺与水分子间氢键作用的结果。氢键的形成(图 1)使水分子中氢原子上的电子云密度增加，羰基键长增大，力常数减小，伸缩振动频率降低。酰胺与水分子间氢键越强，羰基伸缩频率降低越多，即羰基峰的位移值 $\Delta\nu_{C=O}$ 与氢键的强度成正比。因此，可从羰基峰的位移来恒量氢键作用大小。

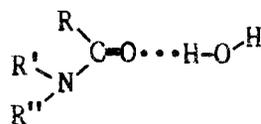


图1 酰胺与水的氢键作用 (R, R', R''代表 H 或烷基)

Fig.1 Hydrogen bond between amides and water (R, R', R'' are H or alkyl)

四、净电荷密度对氢键的影响

从表 2 和表 5 可知, 在一定的浓度下, 含水酰胺羰基峰的位移 $\Delta\nu_{C=O}$ 与其羰基上氧原子的净电荷密度 ρ 成正比例关系。随着羰基上氧原子的净电荷密度增加, 含水酰胺的羰基峰的位移增加, 即表明酰胺与水分子间氢键作用增加。可见, 酰胺与水分子间的氢键强度与羰基上氧原子的净电荷密度成正比例关系。

五、HOMO 轨道能量对氢键的影响

比较表 3 与表 2, 五种酰胺的 HOMO 轨道能量大小顺序为: 甲酰胺 > 乙酰胺 > 丙酰胺 > DMF > DMA, 而一定浓度下含水酰胺羰基峰的位移值的大小顺序正好与之相反。可见, 含水酰胺的 $\Delta\nu_{C=O}$ 与其 HOMO 轨道能量 E 成反比例。即酰胺的 HOMO 轨道能量越低, 含水酰胺的羰基峰的位移值越大, 则表明酰胺与水分子间的氢键强度与其 HOMO 轨道的能量成反比。五种酰胺与水分子间氢键强弱的大小顺序为: 甲酰胺 < 乙酰胺 < 丙酰胺 < DMF < DMA。从上述讨论可知, 分子的 HOMO 轨道能量也可能是影响分子间氢键的一个较重要的因素, 这方面还有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Suzuki, I., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**(540), 1279(1962).
- [2] Jones, R. I., *J. Mol. Spectrosc.*, **11**, 411(1963).
- [3] Kaufman, G., Leroy, M. J. F., *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 402(1967).
- [4] Parr, P. G., *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin(1964).
- [5] Dewar, M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 794(1969).
- [6] 吴吉安、稽汝运, 微型计算机量子化学程序集, 第二届全国量子化学会议论文 (1983)

FOURIER INFRARED STUDY ON THE HYDRATION OF AMIDES AND SCFPPP CALCULATIONS

Tang Shanyu Ma Yinghua

*(Research Institute of Petroleum Exploration and
Development of Beijing, Beijing Graduate Department
of East China Petroleum Institute)*

In this paper, the changes of C=O stretching vibration for amides resulted by the hydration of amides have been researched by infrared spectrograph. The displacements of C=O stretching frequency of aquiferous amides are due to the formation of hydrogen bond between C=O and water. In addition, the displacement of C=O absorption peak is in proportion to the hydrogen bond strength. The calculations of various amides have been carried out with SCFPPP programs. The results indicate that the strength of hydrogen bond between amides and water is in proportion to the net charge density of oxygen atom of C=O and inversely proportion to the HOMO orbital energy of amides.

keywords: Infrared spectrum hydrogen bond amide SCFPPP calculation
HOMO orbital energy