文章编号:1000-5773(2008)02-0192-05

环庚烷的高压拉曼光谱研究*

高玲玲[1],马艳梅[1,2],刘 丹[1],郝 健[1],金云霞[1],
王 峰[1],王秋实[1],邹广田[1],崔启良[1]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春 130012;
2. 吉林大学农学部,吉林长春 130062)

摘要:利用金刚石对顶砧(DAC)装置产生高压,在室温下对环庚烷进行了高压原位拉曼光谱研究。实验的最高压力是 17.00 GPa。研究结果表明,在实验的压力范围内,室温常压下为液态的环庚烷在 0.53 GPa 发生了液-固相变;在 3.45～5.58 GPa 压力区间,环庚烷的拉曼频移随压力变化的曲线和拉曼峰的半高宽随压力的变化曲线都出现了拐点,由此判断,环庚烷可能发生了固-固相变。

关键词:环庚烷;拉曼光谱;高压;相变;金刚石对顶砧
中图分类号:O521.21 **文献标识码**:A

1 引 言

金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell,DAC)高压装置已经广泛地应用于高压科学研究领域。随着高压技术的不断发展完善,压力作为独立于温度、化学组分的第 3 个物理学参量的作用已充分发挥出来,并成为研究材料物性的一种决定性变量。已有的高压光谱实验证明,高压拉曼光谱是研究物质在压力作用下的结构相变的最便捷的高压探针[1]。

近年来,高压技术的应用范围更加广泛,一些生物大分子、有机物分子[2-7]都被人们用来作为高压的研究对象。对于饱和环烷烃来说,环已烷(C_6H_{12})在高压拉曼光谱、高压相结构等方面的研究已有许多报道,并发现它在高压下具有多个高压新相,还是一种很好的传压介质[8-11];但到目前为止,和其属于同系物的环庚烷(C_7H_{14})的高压研究报道则非常少。室温常压下环庚烷为液体状态,它是非极性溶剂,可作为制药的中间媒介。环庚烷和环已烷一样都属于相对简单和基本的分子体系,环庚烷衍生物的 X 射线衍射研究和孤立环庚烷分子计算的结果表明其稳定构象最有可能是扭转椅式[12-16]。低温常压下环庚烷有 4 个稳定的固态相和 3 个玻璃态相,其中只有Ⅳ相是有序相[17-22]。对环庚烷进行高压研究,不但可以加深对它在高压下行为的认识,同时也能为了解地球内部烃的生成与存在提供一些重要信息。

2 实 验

本实验使用 Alfa Aesar 公司生产的纯度为 99%的环庚烷作为样品。环庚烷为无色油状液体,分子式为 C_7H_{14},沸点 118.5 ℃,熔点－12 ℃,相对密度 0.81,不溶于水,溶于醇、醚和苯。高压实验装置为自行研制的金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell),金刚石砧面直径为 500 μm,经过预压的 T301 不锈钢片作为高压密封垫片,样品室直径为 200 μm。采用红宝石荧光技术标定压力。本实验的拉曼光谱测量是在 Renishaw inVia 型激光拉曼光谱仪上完成的。激发光为氩离子激光器的 514.5 nm 激发线,用 50

* **收稿日期**:2007-12-26;**修回日期**:2008-01-31
基金项目:国家自然科学基金(10574054);国家重点基础研究发展计划(2001CB711201;2005CB724400)
作者简介:高玲玲(1981—),女,博士研究生,主要从事高压物理研究. E-mail:gaolingling@yahoo.cn
通讯作者:崔启良,男,教授,博士生导师,主要从事高压物理研究. E-mail:cql@jlu.edu.cn

倍长焦距物镜进行观测。

3　结果与讨论

在室温下将环庚烷液体迅速装填到样品腔内,在显微镜下观察到,随着压力的增加,原本透明的样品在 0.53 GPa 生成了许多小晶粒,这时环庚烷发生了液-固相变。

图 1 是环庚烷在不同压力下的拉曼光谱。从图 1 可以看出,在本实验测量的范围内,随着压力的升高,环庚烷的拉曼峰都向高频方向移动,峰强逐渐减小,峰形变宽。环庚烷的拉曼峰和它们可能对应的振动模式的关系见表 1。表 1 中 τ 表示 C 环的扭转角的振动;θ 表示 C 环上键-键间的振动;R 表示 C 环的整体伸缩运动;rock 表示两个 H 以相同方向离开平面的运动;wag 表示两个 H 以相同方向靠近平面的运动;twist 表示两个 H 以相反方向靠近平面的运动;scissors 以相反方向离开平面的运动[23]。

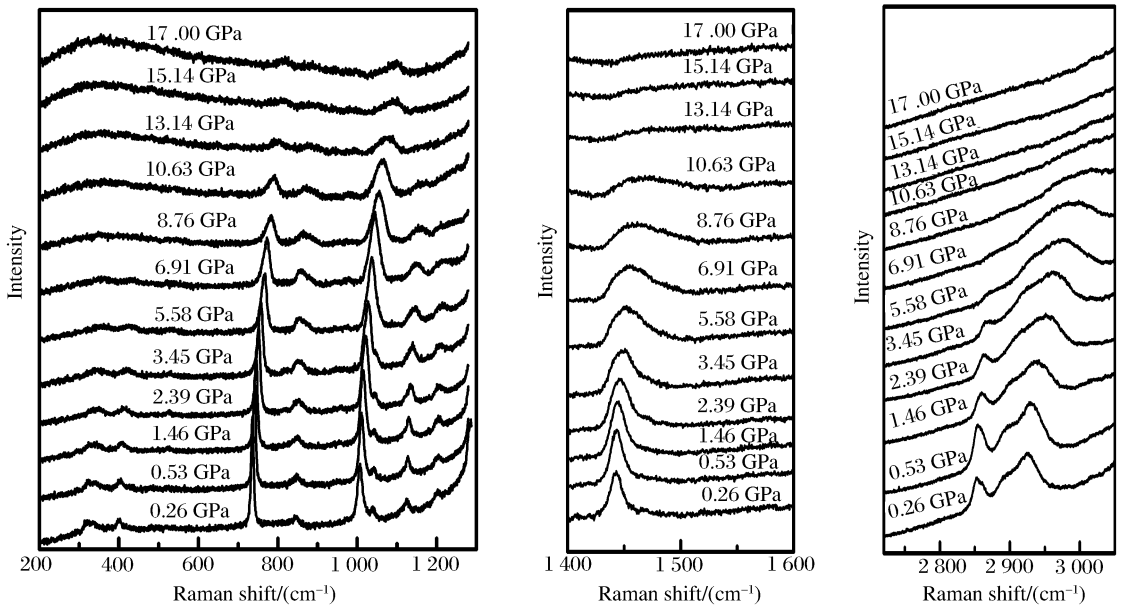


图 1　环庚烷在不同压力下的拉曼光谱

Fig. 1　Raman spectra of cycloheptane at different pressures

表 1　环庚烷拉曼峰对应的振动

Table 1　The Raman shift of cycloheptane and its approximate vibration mode

Notation	ν_{obsd} Raman shift/(cm^{-1})	Approximate mode[23]	Notation	ν_{obsd} Raman shift/(cm^{-1})	Approximate mode[23]
ν_{324}	324	θ　τ	ν_{1202}	1202	CH twist
ν_{399}	399	θ　τ	ν_{1442}	1442	C-H scissors
ν_{734}	734	R	ν_{2852}	2852	sym CH stretch
ν_{843}	843	R θ CH rock	ν_{2860}	2860	sym CH stretch
ν_{1004}	1004	R θ CH rock	ν_{2889}	2889	asym CH stretch
ν_{1038}	1038	R mixed CH	ν_{2924}	2924	asym CH stretch
ν_{1125}	1125	R CH wag			

图 2 给出了环庚烷的拉曼频移随压力的变化。从图中可以明显看出,所有模式的振动频率随压力的增大都向高频方向移动,但是变化速率不同;一些振动频率随压力的变化曲线有很明显的拐点,如 ν_{324}、ν_{399}、ν_{843}、ν_{1202}、ν_{1442}。这些拐点都出现在 3.45～5.58 GPa 这个压力区间。

图 3 是环庚烷拉曼峰中较强的 ν_{734}、ν_{1442} 的半高宽(FWHM)随压力的变化关系。从图中可以看出,

ν_{734}和ν_{1442}这两个拉曼峰的半高宽随压力的变化也在 3.45～5.58 GPa 这个压力区间出现拐点。对于拉曼振动频率ν_{734}和ν_{1442}，从初始压力到 3.45 GPa 范围内，拉曼峰半高宽随压力的变化比在 5.58～10.63 GPa压力范围内变化得慢。拉曼峰半高宽的增加可能是由于压力的作用使环庚烷晶格形成了摄动微扰展宽，还可能是由于环庚烷晶体随着压力的增加而导致的晶格畸变和晶格缺陷造成的。较高压力下拉曼峰形的快速宽化可能是由于环庚烷晶体随着压力的增大而趋向非晶化所导致的。

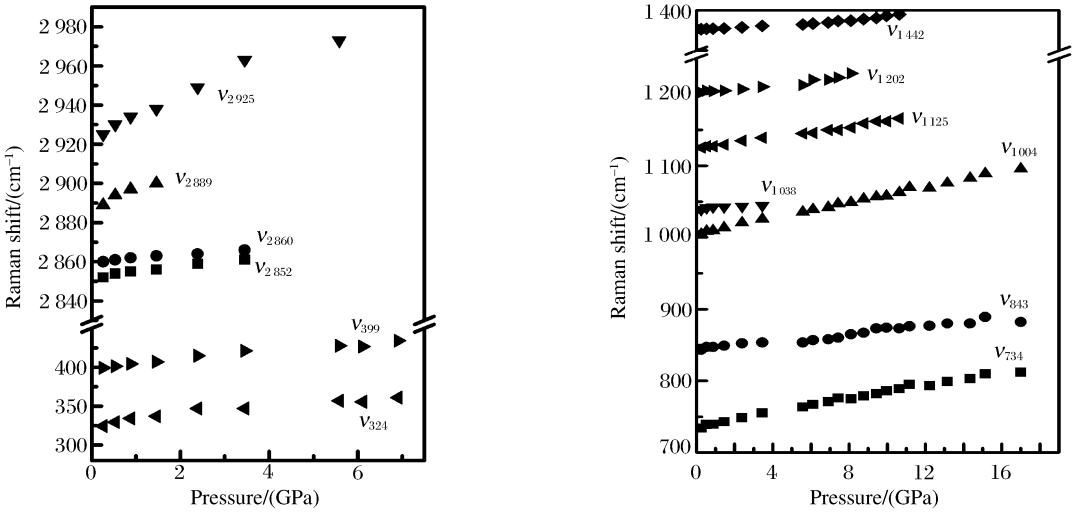


图 2 环庚烷的拉曼频移与压力的关系

Fig. 2 Raman shifts of cycloheptane as a function of pressure

Julian Haines 等人对环庚烷的低温拉曼光谱研究[21]发现，在 10～150 cm^{-1}的范围内只观测到环庚烷的无序相Ⅲ，有序相Ⅳ和玻璃态 gⅡ、gⅢ相的外振动模式的振动，在 250～1 500 cm^{-1}和 2 800～3 000 cm^{-1}范围内不同固态相的拉曼光谱有显著差别；环已烷的高压研究表明，它的液-固相、不同的高压相的拉曼光谱间也有明显的差别，压力-频移曲线在相变压力点处有拐点[10-11]。有关实验还表明，环庚烷的玻璃态相和 3 个低温无序稳定的固态相比环已烷相对应的各相无序度要高[5]。在本实验的探测范围内，并没有发现环庚烷液-固相和更高压力下的固态相的拉曼光谱有明显差别，可能是由于反映晶体结构的晶格振动频率过低，不在本实验仪器的探测范围之内。对比低温固态相的环已烷和环庚烷，推测环庚烷高压固态相的无序度大、结晶性不如环已烷好，使得测量到的高压拉曼峰形较宽并且不明显，可能还有些反映结构变化的拉曼峰由于过弱而没有探测到。

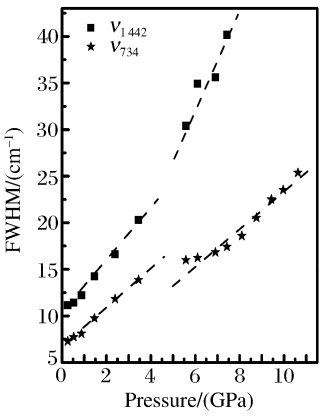


图 3 环庚烷拉曼峰ν_{734}、ν_{1442}的半高宽(FWHM)随压力的变化

Fig. 3 The variation of the full width at half maximum (FWHM) of Raman bands of cycloheptane (ν_{734}, ν_{1442}) with pressure

利用高压拉曼光谱研究物质相变，在相变压力点附近普遍伴有拉曼峰的消失、劈裂，相对强度、半高宽的突变，压力-频移曲线的不连续等现象。本实验中环庚烷的一些拉曼峰随压力变化曲线和拉曼峰的半高宽随压力变化曲线都在 3.45～5.58 GPa 压力区间出现了拐点，我们分析认为，环庚烷在这个压力区间内可能发生了压致固-固相变。

4 结　论

对环庚烷进行了原位高压拉曼光谱研究。实验发现,在室温常压下为液态的环庚烷随着加压,在0.53 GPa发生了液-固相变。在 3.45～5.58 GPa 压力区间,环庚烷的拉曼频移随压力变化的曲线和拉曼峰半高宽随压力的变化曲线都出现了拐点,表明环庚烷可能发生了压致固-固相变。

References:

[1] Edwards C M,Butler I S. Pressure-Tuning Spectroscopy of Inorganic Compounds:A Summary of the Past 15 Years [J]. Coordination Chem Rev,2000,199(1):1-153.

[2] von Doering E W,Birladeanu L,Sarma K,et al. Perturbation of the Degenerate,Concerted Cope Rearrangement by Two Phenyl Groups in Active Positions of (E)-1,4-Diphenylhexa-1,5-Diene. Acceleration by High Pressure as Criterion of Cyclic Transition States [J]. J Am Chem Soc,1994,116(10):4289-4297.

[3] Klaerner F-G,Krawczyk Bernd,Ruster V,et al. Evidence for Pericyclic and Stepwise Processes in the Cyclodimerization of Chloroprene and 1,3-Butadiene from Pressure Dependence and Stereochemistry. Experimental and Theoretical Volumes of Activation and Reaction [J]. J Am Chem Soc,1994,116(17):7646-7657.

[4] Diedrich M K,Klarner F-G. The Effect of Pressure on Cyclizations. The Ring-Size Dependent Reaction Volumes of the Cyclization of 1-Alkenes to Cycloalkanes. Experimental Measurement of Activation and Reaction Volumes of the Intramolecular Diels-Alder Reaction of 1,3,8-Nonatriene and 1,3,9-Decatriene. Temperature Dependence of Activation and Reaction Volumes [J]. J Am Chem Soc,1998,120(25):6212-6218.

[5] Sugihara T,Takebayashi M,Kaneko C. Effects of High Pressure on the Heck Reaction. Is It Possible to Control Dehydropalladation of Alkylpalladium Intermediates Having β-Hydrogens? [J]. Tetrahedron Letters,1995,36(31):5547-5550.

[6] Kotsuki H,Teraguchi M,Shimomoto N,et al. Ytterbium(Ⅲ) Trifluoromethanesulfonate Catalyzed High Pressure Reaction of Epoxides with Indole. An Enantioselective Synthesis of (+)-Diolmycin A2 [J]. Tetrahedron Letters,1996,37(21):3727-3730.

[7] Teixeira A M R,Freire P T C,Moreno A J D,et al. High-Pressure Raman Study of *L*-Alanine Crystal [J]. Solid State Commun,2000,116(7):405-409.

[8] Lothar S,Albert W. Phase Behaviour of Cyclohexane-d12 at Pressure up to 300 MPa and Temperatures between 170 and 300 K [J]. J Chem Thermodynamics,1987,19:363-368.

[9] Crain J,Poon W C-K,Cainrs-Smith A,et al. High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Cyclohexane C_6H_{12} and C_6D_{12} [J]. J Phys Chem,1992,96:8168-8173.

[10] Pravica Michael G,Shen Y,Nicol Malcolm F. High Pressure Raman Spectroscopic Study of Structural Polymorphism in Cyclohexane [J]. Appl Phys Lett,2004,84:5452-5454.

[11] Garciabaonza V. Phase Transitions in Cyclohexane up to 10 GPa [J]. Chem Phys Lett,2004,398:175-179.

[12] Thomas S A,Ajibola V O. Molecular Conformation of the Cycloheptane Ring in the Solid State [J]. Bull Chem Soc Ethiop,1999,13:71-82.

[13] Wiberg K B. The C7-C10 Cycloalkanes Revisited [J]. J Org Chem,2003,68:9322-9329.

[14] Bocian D F,Pickett H M,Rounds T C,et al. Conformations of Cycloheptane [J]. J Am Chem Soc,1975,97:687-695.

[15] Bocian D F,Strauss H L. Conformational Structure and Energy of Cycloheptane and Some Related Oxepanesl [J]. J Am Chem Soc,1977,99:2876-2882.

[16] Hendrickson J B. Molecular Geometry(Ⅰ)—Machine Computation of the Common Rings [J]. J Am Chem Soc,1961,83:4537-4547.

[17] Finke H L,Scott D W,Gross M E,et al. Cycloheptane,Cyclooctane and 1,3,5-Cycloheptatriene. Low Temperature Thermal Properties,Vapor Pressure and Derived Chemical Thermodynamic Properties [J]. J Am Chem Soc,1956,78:5469-5476.

[18] Parsonage N G, Staveley L A K. Disorder in Crystals [M]. Oxford: Clarendon Press, 1978.
[19] Timmermans J. Plastic Crystals: A Historical Review [J]. J Phys Chem Solids, 1961, 18: 1-8.
[20] Brookeman J R, Rushworth F A. Nuclear Magnetic Resonance in Solid Cycloheptane [J]. J Phys C: Solid Store Phys, 1976, 9: 1043-1054.
[21] Haines J, Gilson D F R. Investigation of the Phase Transition Behavior in Solid Cycloheptane [J]. J Phys Chem, 1990, 94: 3156-3160.
[22] Snyderman D M, Adams J M, McDowell A F, et al. Solid Phases and Phase Transitions of Cycloheptane [J]. J Phys Chem, 1994, 98: 6234-6236.
[23] Bocian D F, Straws H L. Vibrational Spectra, Conformations, and Potential Functions of Cycloheptane and Related Oxepanes [J]. J Amer Chem Soc, 1977, 99: 2866-2876.

Raman Spectra Characterization of Cycloheptane under High Pressure

GAO Ling-Ling[1], MA Yan-Mei[1,2], LIU Dan[1], HAO Jian[1], JIN Yun-Xia[1], WANG Feng[1], WANG Qiu-Shi[1], ZOU Guang-Tian[1], CUI Qi-Liang[1]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*; 2. *Department of Agronomy, Jilin University, Changchun* 130062, *China*)

Abstract: *In situ* Raman spectra of cycloheptane have been characterized under high pressure generated by diamond anvil cell(DAC) at room temperature. The pressure is up to 17.00 GPa. With the increase of pressure, the cycloheptane experienced the liquid-solid phase transition at 0.53 GPa. During 3.45～5.58 GPa, both the curve of Raman frequence-pressure and FWHM-pressure presented inflexions, indicating a potential solid-solid phase transition of cycloheptane.

Key words: cycloheptane; Raman spectra; high-pressure; phase transition; diamond anvil cell(DAC)