

研究简报 ·

乙腈非水体系中二甲基亚砜和咪唑的表面增强拉曼光谱研究

顾仁敖* 蒋芸 孙玉华*

(苏州大学化学系 苏州 215006)

摘要 利用共焦显微拉曼系统研究了在乙腈非水体系中,二甲基亚砜(DMSO)与乙腈的竞争吸附,同时研究了咪唑在非水乙腈体系中的吸附情况.结果表明:在非水乙腈溶液中存在着明显的竞争吸附现象,咪唑和二甲基亚砜较乙腈分子在银电极上优先吸附,明显抑制了乙腈分子的吸附,随着电位负移,咪唑或二甲基亚砜逐渐脱附,更多的乙腈分子才得以接近电极表面并开始发生解离反应.

关键词 表面增强拉曼光谱(SERS),非水体系,乙腈,二甲基亚砜,咪唑

Study on Surface Enhanced Raman Spectroscopy of DMSO and Imidazole at Silver Electrode in Acetonitrile Solution

GU, Ren-Ao* JIANG, Yun SUN, Yu-Hua
(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006)

Abstract By utilizing SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy) technique and a confocal microprobe Raman system, the competitive adsorption of dimethylsulphoxide (DMSO) molecule or imidazole molecule was investigated in the acetonitrile solution at silver electrode. It was found that DMSO or imidazole molecule had more preferential adsorption than acetonitrile. This competitive adsorption significantly inhibits the decomposition reaction of acetonitrile. When the potential became more negative, DMSO or imidazole was desorbed gradually and the decomposition reaction of acetonitrile occurred.

Keywords surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), non-aqueous system, acetonitrile, DMSO, imidazole

二甲基亚砜(DMSO)是一种重要的有机溶剂,在非水体系的研究中有着广泛的应用,但是关于其在电极表面的吸附行为却研究不多,这方面的SERS研究并不多见^[1,2].一般认为,二甲基亚砜在电极表面都有着强烈的吸附作用,或者以S原子端的孤对电子,或者以更常见的O原子端的孤对电子与金属电极相作用.但是不管以哪一种成键方式,二甲基亚砜分子的几何结构对称性都只有微小的变化;而且,由于键合的不同,体现在IR和Raman光谱上 $\nu_{S=O}$ 都会有明显的偏移.

本小组采用表面增强拉曼光谱技术,将二甲基亚砜和咪唑分子作为竞争吸附物种进行研究,观察在非水乙腈体系中银电极表面上,DMSO和咪唑的表面吸附情况以及它们与乙腈吸附解离的关系,探讨在非水乙腈溶液中各分子的竞争吸

附情况,了解咪唑、二甲基亚砜和乙腈分子在银电极上吸附特性,尤其是研究随着电位负移咪唑或二甲基亚砜逐渐脱附的细节,以及更大量的乙腈能得以接近电极表面并开始发生解离反应的机制.

1 实验

1.1 试剂

所用乙腈为优级纯,先用CaH₂在氮气环境下回流数小时再蒸馏.LiClO₄为分析纯,经重结晶及烘干后使用.银的粗糙方法是,先机械抛光后用三次水超声清洗,然后在0.1 mol/L KCl溶液中进行电化学氧化还原(ORC)的粗糙方法,首先控制初始电极电位在-0.6 V,然后将电位正向扫描至

* E-mail: ragu@suda.edu.cn

Received June 9, 2004; revised and accepted August 18, 2004.

国家自然科学基金(No. 29873033)资助项目.

0.55 V,在此电位下保持 3~5 s,接着让电位慢慢回到 -0.6 V,在此电位下完全还原后即可获得电极表面为一层均匀的略呈淡紫色的具有 SERS 效应的表面.而后将电极浸入纯的乙腈溶液中,以尽量除去表面的水(乙腈能与水相混溶).再用高纯氮气吹干,然后转移至光谱电解池待测.

电化学实验采用三电极体系,其中辅助电极为铂环电极,参比电极为自制 Ag/Ag^+ (0.01 mol/L) 电极(用一光亮洁净的银丝插在含有 0.01 mol/L AgNO_3 和 0.1 mol/L LiClO_4 的乙腈溶液中,vs. SCE, 0.268 V),文中提到的电极电位除特别指明外均相对于该电极.

1.2 仪器

拉曼光谱实验采用全封闭的聚四氟电解池和石英窗片.光谱采集使用法国 Dilor 公司的 LabRam 型共焦显微拉曼系统,激发光是波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光.循环伏安实验在上海辰华仪器公司的 HI631A 型电化学实验测试系统上进行.

2 结果与讨论

2.1 0.1 mol/L LiClO_4 和 0.1 mol/L DMSO 的非水乙腈体系

图 1 给出了含 0.1 mol/L LiClO_4 和 0.1 mol/L DMSO 的乙腈溶液在不同电位下的银电极表面的 SERS 谱.开路电位(-0.26 V)时,在银电极表面上约 680 cm^{-1} 处得到一高质量的 SERS 谱峰.随着电位变负,该峰的波数逐渐减小,强度逐渐减弱;有趣的是,当电位继续负移到 -0.9 V 时,在 $\sim 2115\text{ cm}^{-1}$ 开始出现一新的 SERS 谱峰.

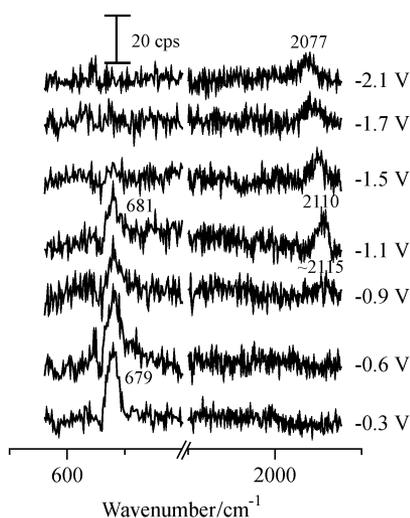


图 1 含有 0.1 mol/L LiClO_4 和 0.1 mol/L DMSO 的乙腈溶液中银电极上的表面增强拉曼光谱

Figure 1 SER spectrum of CH_3CN on the silver electrode including 0.1 mol/L LiClO_4 and 0.1 mol/L DMSO/ CH_3CN

在纯的乙腈溶液中,当电位稍稍负于开路电位,即可以在约 2100 cm^{-1} 处得到乙腈解离的 CN^- 的 C—N 振动峰^[3].而在图 1 中所示, -0.3 V 时 2100 cm^{-1} 附近并没有任何谱峰出现;然而,在没有出现乙腈谱峰的区间内,约 679 cm^{-1} 却清楚地得到一高质量的 SERS 谱峰,表明了该峰与 DMSO 在银电极表面的吸附有关. Pemberton 等^[11]在 DMSO 纯溶液中于 668 cm^{-1} 得到其在银电极上吸附时 C—S—C 的对称伸缩振动的 SERS 谱,并根据谱峰的变化分析了其在零电荷电位(PZC: -1.2 V vs. Ag/AgCl) 附近吸附方式的改变.对照 DMSO 纯样品的常规拉曼谱图,本实验中 679 cm^{-1} 谱峰是 DMSO 中的 C—S—C 的对称伸缩振动 [$\nu_s(\text{C—S—C})$].但是 DMSO 的其它谱峰却不易分辨,这也许表明 DMSO 是以正端的 S 原子与电极表面进行成键.

由于在较负电位时双电层中的 CH_3CN 参与了反应,所以在本实验中并没有得到 DMSO 在 PZC 附近吸附方式的改变;这可能是当 DMSO 在 PZC 附近吸附方式发生改变时,溶液中大量的乙腈分子迅速占据了电极表面的缘故.在 -0.9 V 时,在 $\sim 2115\text{ cm}^{-1}$ 出现的 SERS 谱峰是乙腈解离的 CN^- 的 (C—N) 振动.此后 DMSO 中的 $\nu_s(\text{C—S—C})$ 与 (C—N) 两峰相互消长,到 -1.5 V 时 $\nu_s(\text{C—S—C})$ 峰基本消失; (C—N) 振动峰则逐渐增强同时波数负移,在 -2.1 V 时位移到 2077 cm^{-1} 处. Irish 等^[5]观察到在含有强特性吸附 I^- 离子的纯 CH_3CN 溶液中,Ag 电极上出现了 CH_3CN 部分解离的 CN^- 的 SERS 谱.认为 CH_3CN 通过甲基端与 I^- 离子作用吸附在 Ag 电极表面,这样使外霍姆茨层(OHP) 远离了电极表面,电迁移变得更加困难^[6],而只能在 -1.0~ -1.6 V 得到 CN^- 的信号.本实验中,也是到了 -0.9 V 时才得到乙腈解离的 CN^- 的信号,这说明 DMSO 在溶液中同样与乙腈存在着竞争吸附,而表示乙腈解离的 CN^- 谱峰出现的位置,随电位变化情况与纯的乙腈溶液中相比存在较大的差别.

2.2 0.1 mol/L LiClO_4 和 0.1 mol/L 咪唑的非水乙腈体系

如图 2,我们得到了咪唑在银电极表面吸附的 SERS 谱图.在开路电位(约 -0.2 V),除了 $379, 918$ 和 1370 cm^{-1} (箭头所示)是乙腈本体溶液的拉曼谱以外,其它较强的振动谱带都是咪唑的 SERS 谱.

根据已有的实验数据^[4], 1095 与 1255 cm^{-1} 为面内 C—H 变形振动, 1158 cm^{-1} 为面内 NH 变形振动, 947 cm^{-1} 为环面内变形振动, $1321, 1491$ 和 1529 cm^{-1} 代表着咪唑的环伸缩振动.

然而与文献[7]相比,在本实验条件下所得到这些谱峰位置比咪唑在甲醇溶液中的分别降低了 $2\sim 10\text{ cm}^{-1}$.另外,还在 3137 和 $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 处得到了关于 C—H 的伸缩振动.但没有得到代表表面外振动模式的谱峰,并且随着电位负移,谱峰的强度减弱、波数减少.这也许表示咪唑分子是通过 N 端竖直或稍有倾斜地吸附在 Ag 电极表面,随着电位负移表面吸附的咪唑分子逐渐变得倾斜,这些振动模式与 Ag 电极

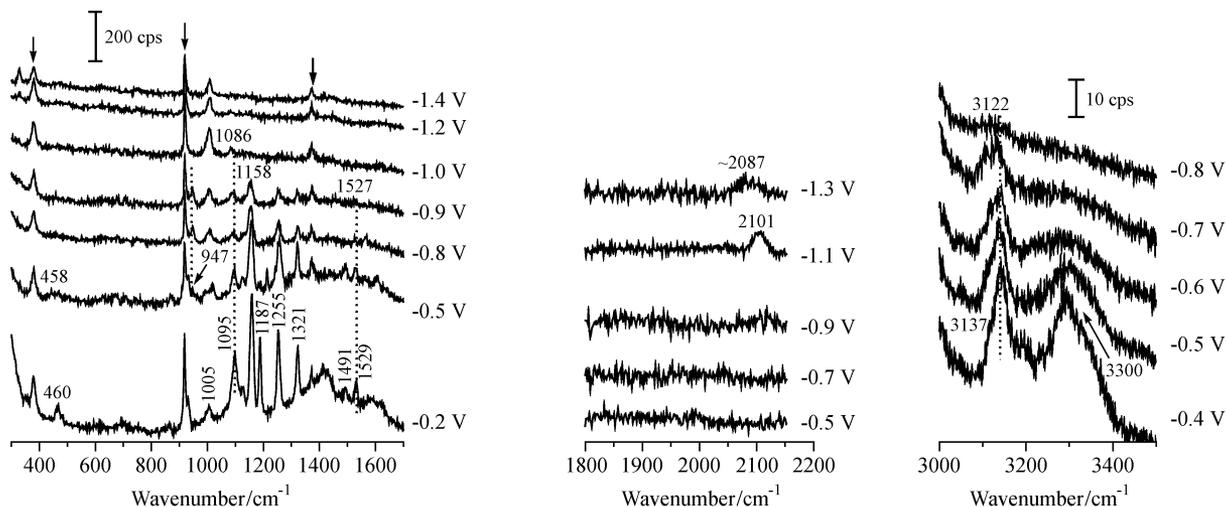


图2 含0.1 mol/L LiClO₄和0.1 mol/L咪唑的乙腈溶液中银电极上的表面增强拉曼光谱

Figure 2 SER spectra of imidazole on the silver electrode including 0.1 mol/L LiClO₄ and 0.1 mol/L imidazole

表面的夹角也越来越小,根据表面选择律,谱峰的强度将有所减弱.同时,新出现的谱峰如1187, 1005 cm⁻¹等,可能是多晶银电极表面不同活性位相互作用的结果^[8].而460 cm⁻¹的峰恰好伴随着947 cm⁻¹(环面内变形)的出现和1491 cm⁻¹(环伸缩)的消失而消失,其可能是咪唑的杂环、CH₃CN分子和银表面原子共同组成的络合物的骨架振动谱带^[4].至-1.0 V所有谱峰相继消失,按照传统的解释,这时银电极表面的SERS活性位失去而使SERS信号不可逆地猝灭^[7].

同图1相似,随着电位继续负移,我们在-1.1 V又清楚地得到2101 cm⁻¹代表CH₃CN部分解离的CN⁻的C-N振动SERS谱峰.这说明咪唑谱峰的完全消失并非银电极表面的SERS活性位的完全消失,而可能是咪唑脱附的缘故,根据此时(C-N)强度比在纯乙腈溶液中略有降低,我们推测银电极表面的SERS活性位也会随电位负移稍有减少.

总之,上述实验结果表明了在非水乙腈溶液中存在着明显的竞争吸附现象,咪唑和二甲基亚砷较乙腈分子在银电极上优先吸附,随着电位负移,咪唑或二甲基亚砷逐渐脱附,大量的乙腈才得以接近电极表面并开始发生解离反应.

致谢 本实验主要工作在厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室完成,特此致谢.

References

- Shen, A.-J.; Pemberton, J. E. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *21*, 479.
- Bukowska, J.; Szklarczyk, M. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *339*, 251.
- Gu, R.-A.; Sun, Y.-H.; Cao, P.-G.; Cao, W.-D.; Yao, J.-L.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 1522 (in Chinese).
(顾仁敖, 孙玉华, 曹佩根, 曹文东, 姚建林, 任斌, 田中群, 化学学报, **2001**, *59*, 1522.)
- Xue, G.; Dai, Q.-P.; Jiang, S.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2393.
- Irish, D. E.; Hill, I. R.; Archambault, P.; Atkinson, G. F. *J. Solution Chem.* **1985**, *14*(3), 221.
- Anderson, M. R.; Huang, J.-M. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *318*, 335.
- Gu, R.-A.; Zhong, Y.-P.; Hu, X.-K. *Chin. Laser* **1991**, *18*(5), 357 (in Chinese).
(顾仁敖, 宗亚平, 胡晓焜, 中国激光, **1991**, *18*(5), 357.)
- Davies, J. A. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1981**, *24*, 115.

(A0406092 SHEN, H.; ZHENG, G. C.)