

# 退火对 4-硝基苯硫酚分子常规拉曼峰的影响

凌 云<sup>1,2</sup>, 陈国良<sup>1</sup>, 汤 傲<sup>2</sup>, 刘国坤<sup>3</sup>

(1. 闽南师范大学 化学化工与环境学院, 福建 漳州 363000; 2. 福州大学 化学学院, 福建 福州 350108;  
3. 厦门大学 环境与生态学院, 福建 厦门 361102)

**摘 要:** 文章利用氮气氛围下退火实验实现了 4-硝基苯硫酚(PNTP)固体粉末样品中 PNTP 分子和 4,4'-二硝基二苯二硫醚(NPDS)分子的有效分离,考察了不同温度对退火的影响,并利用拉曼光谱对其进行定性分析,同时利用理论计算对 NPDS 分子的拉曼峰进行了指认. 该方法为快速定性 PNTP 分子中是否含有 NPDS 提供了快速简便的方法.

**关键词:** 退火;拉曼光谱;4-硝基苯硫酚;4,4'-二硝基二苯二硫醚

中图分类号: O657. 37 文献标志码: A 文章编号: 2095-7122(2019)02-0032-06

DOI:10.16007/j.cnki.issn2095-7122.2019.02.006

## Effect of Anneal Treatment on the Normal Raman Spectra of 4-nitrophenylthiophenol Molecules

LING Yun<sup>1,2</sup>, CHEN Guoliang<sup>1</sup>, TANG Jing<sup>2</sup>, LIU Guokun<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000, China;  
2. College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China; 3. College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361102, China)

**Abstract:** This paper reported a method for the separation of 4-nitrophenyl disulfide and 4-nitrophenylthiophenol from crude 4-nitrophenylthiophenol in nitrogen atmosphere by annealing experiment. We studied the effect on annealing with different temperatures. The Raman spectra was used for the qualitative analysis on PNTP and NPDS. Theoretical calculation was used to assign the Raman peaks. This paper may provide a new and important guideline for rapid qualitative analysis whether there is NPDS in PNTP.

**Key words:** anneal; raman spectroscopy; 4-nitrophenylthiophenol; 4-nitrophenyl disulfide

拉曼散射效应是印度科学家 Chandrasekhara Venkata Raman 于 1921 年在印度发现的,有趣的是拉曼发现拉曼效应时,用的是太阳光作为光源,滤光片用的是最简单的尼科尔棱镜,用自己的眼睛作为检测器<sup>[1-2]</sup>. 由于拉曼散射在研究分子的转动及振动结构时拥有极大的优势,Chandrasekhara Venkata Raman 因此获得 1930 年度诺贝尔物理学奖,成为第一个荣获诺贝尔科学奖的亚洲人.

拉曼光谱被发现已超过 80 年,但是直到上个世纪激光技术的出现,为拉曼光谱检测提供了优质高强度的单色光,同时滤光片和检测器的发展使得检测灵敏度有了进一步提高,才有力推动了拉曼光谱在各个学科的研究和应用,为拉曼光谱带来了新生. 拉曼光谱的优点是其卓越的高特异性和多功能性,拉曼光谱是一种非破坏性光谱技术,一般来说,样品不需要预处理或只做简单的预处理. 由于拉曼散射光中包含

收稿日期: 2019-04-30

基金项目: 福建省自然科学基金面上项目(2019J01746)

作者简介: 凌云(1981-),男,安徽省合肥市人,博士,讲师.

了丰富的分子振动结构信息,不同分子具有不同“指纹”特征的拉曼光谱,因此利用拉曼光谱可直接获得样品的化学组成、分子结构、构象及分子间相互作用等信息。

4-硝基苯硫酚(PNTP)是表面增强拉曼光谱研究中最重要探针分子之一,常被用来研究电化学<sup>[3-8]</sup>和表面等离子激元共振诱导下的光化学反应机理<sup>[9-18]</sup>。在这些研究体系中,我们发现不同的文献对 PNTP 常规拉曼谱峰进行指认时,特征峰的位置有明显的差异。如孙萌涛等<sup>[10]</sup>给出的 PNTP 固体常规拉曼峰为图 1 所示,其在  $1100\text{ cm}^{-1}$  处有一特征峰,图 2 为 Hsiu-Yao Chen 等<sup>[19]</sup>在文献标出的 PNTP 固体常规拉曼峰,可以发现,在  $1100\text{ cm}^{-1}$  处没有特征峰,而出现了另外两个特征峰  $1077\text{ cm}^{-1}$  和  $1107\text{ cm}^{-1}$ 。我们知道,拉曼光谱是分子指纹光谱,对分子的结构信息是极其灵敏的,对于同一种分子,出现不同拉曼特征峰,几乎是不可能的,这其中必然发生了分子结构信息的改变,如分子间氢键作用、发生化学转化等。因此,针对这一拉曼光谱研究中的明星分子,在文献中出现不同的拉曼特征峰,有必要对其进行研究和解释。

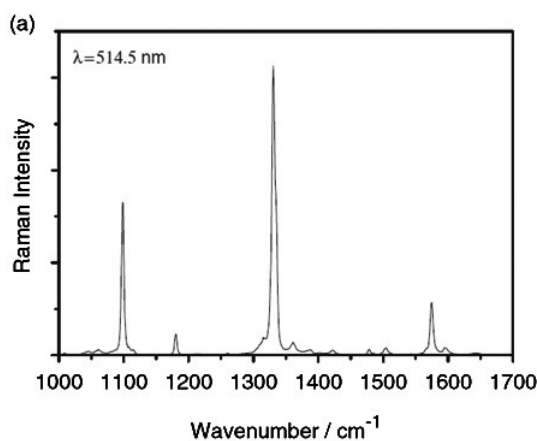


Fig. 1 (a) The NRS spectrum of 4-NBT powder<sup>[10]</sup>

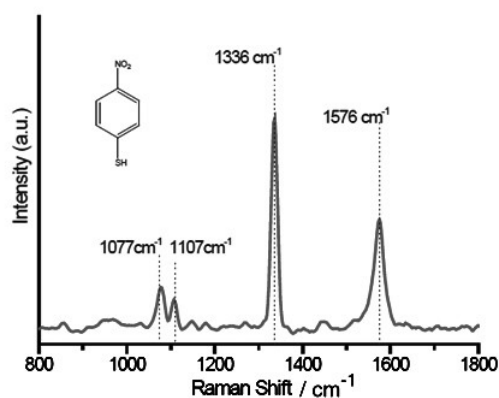


Fig. 2 Raman spectrum of pNTP powder<sup>[19]</sup>

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

InVia 倒置共聚焦显微拉曼光谱仪(英国, Renishaw, 633 nm 激光光源); DZF-6020 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); FY-1C 旋片式真空泵(浙江飞越机电有限公司); KQ-5200DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

国药集团: 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 分析纯)、30%双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 分析纯)。

Aladdin 公司: 对硝基苯硫酚(90%), 4,4'-二硝基二苯二硫醚(95%)。

气体: 氮气( $\text{N}_2$ , 99.999%)。

### 1.2 PNTP 的退火过程

取固体 PNTP 粉末于干净硅片上(硅片用食人鱼浸泡后, 超声清洗, 氮气吹干), 分别在氮气保护下于  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180\text{ }^\circ\text{C}$  下加热 2 小时, 再冷却至室温 2 小时, 测拉曼光谱, 同时室温下作参照。激光波长 633 nm, 激光功率为 1 mW。

### 1.3 理论计算方法

文章中所使用的密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算, 是基于 B3LYP 杂化密度泛函理论<sup>[20-21]</sup>以 6-311+G(p,d)为基底函数在 Gaussian 09 package<sup>[22]</sup>中完成的。

## 2 结果与讨论

鉴于我们前期对 PNTP 分子拉曼峰的研究<sup>[23]</sup>,其形成分子间氢键主要是对-SH 基振动影响较大,而对其它特征峰影响甚微.同时,我们在研究氢键的同时,还对 PNTP 分子可能通过两个巯基以尾-尾偶联形成 S-S 键的产物 4,4'-二硝基二苯二硫醚(NPDS)的拉曼峰进行了理论计算,其存在  $1\ 059\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 099\ \text{cm}^{-1}$  两个显著的拉曼峰,其结果与文献[19]中的 PNTP 固体拉曼峰极为相似.为此,我们推测造成不同文献对 PNTP 拉曼峰指认不同的原因,可能是样品中含有 PNTP 的二硫化物 NPDS 所致.为了用实验的方法证明这个推断,我们利用退火实验对其进行验证.

### 2.1 退火对 PNTP 拉曼峰的影响

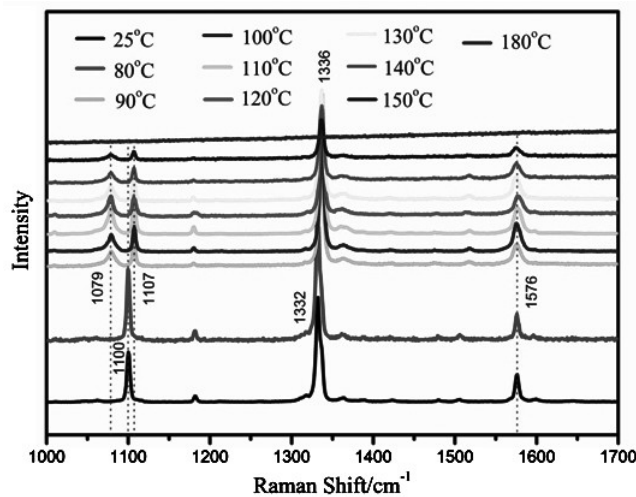


图3 固体 PNTP 在室温及不同温度下退火拉曼谱图

Fig. 3 Normal Raman spectrum of PNTP powder at room temperature and Annealing with different temperatures

从图3可以看出,室温下 PNTP 固体粉末有3个常规拉曼特征峰: $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 576\ \text{cm}^{-1}$ .  $80\ \text{°C}$ 退火后峰位置没有发生变化,但  $90\ \text{°C}$ 退火后, $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 峰消失,出现了两个新的特征峰: $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$ 和  $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$ ,同时-NO<sub>2</sub>峰  $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 蓝移至  $1\ 337\ \text{cm}^{-1}$ , $1\ 576\ \text{cm}^{-1}$ 峰值没有发生变化,但峰宽变宽.固体 PNTP 在  $100\ \text{°C}$ 、 $110\ \text{°C}$ 、 $120\ \text{°C}$ 、 $130\ \text{°C}$ 、 $140\ \text{°C}$ 、 $150\ \text{°C}$ 退火后的拉曼峰形与  $90\ \text{°C}$ 基本相同.因此,我们推测 PNTP 样品由于含有 NPDS,在上述温度退火后,PNTP 挥发离去,NPDS 仍保留在硅片上.从图3可以看出,其最佳退火温度为  $100\text{--}110\ \text{°C}$ ,而  $180\ \text{°C}$ 退火后,特征峰消失,但由于未观察到明显的碳峰,证实样品没有被碳化,推测可能是样品已完全挥发所致.

### 2.2 半封闭下退火对 PNTP 拉曼峰的影响

为了验证上面的推测,我们将 PNTP 样品置于半封闭的玻璃皿中,在氮气保护下于  $100\ \text{°C}$ 下加热2小时,再冷却至室温2小时,测拉曼光谱,同时室温下作参照.采谱条件为激发光波长  $633\ \text{nm}$ ,功率为  $1\ \text{mW}$ .如图4示意图所示,PNTP 固体粉末样品在  $100\ \text{°C}$ 氮气氛围下加热2小时并冷却后,在玻璃皿盖和玻璃皿底上形成了两种不同的固体,皿底为黄褐色,其拉曼特征峰为  $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 336\ \text{cm}^{-1}$ 和  $1\ 576\ \text{cm}^{-1}$ ;而皿盖形成的一层黄色固体,其拉曼峰为  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 331\ \text{cm}^{-1}$ 和  $1\ 576\ \text{cm}^{-1}$ .为此我们可以推断,PNTP 固体粉末本身就含有 NPDS,退火后留在皿底的为 NPDS,挥发到皿盖上的为 PNTP,退火达到了一个分离的过程.

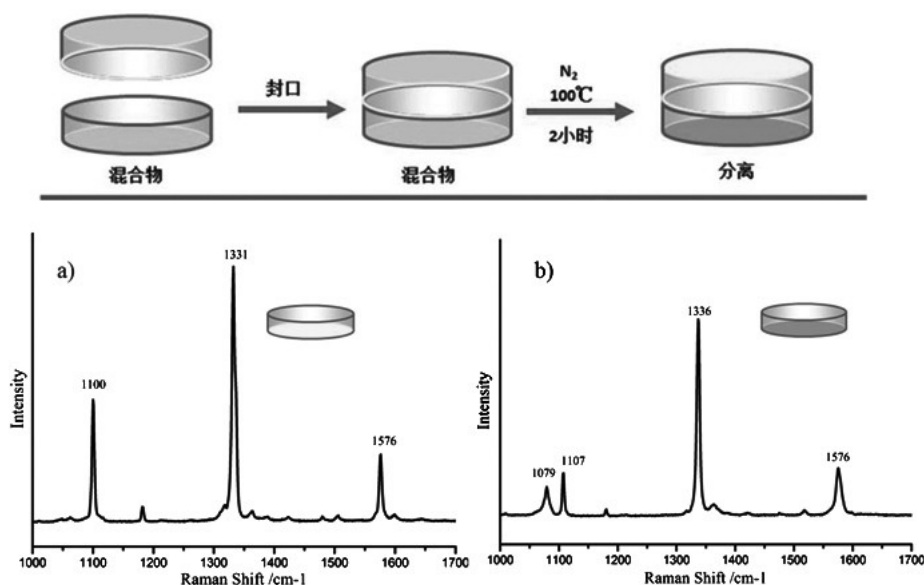


图 4 PNTP 样品加热分离示意图: a) 皿盖样品拉曼光谱; b) 皿底样品拉曼光谱

Fig. 4 A schematic diagram for the heating separation of PNTP: a) Normal Raman spectrum of the cover of culture dish; b) Normal Raman spectrum of the bottom of culture dish

### 2.3 NPDS 的定性分析谱峰指认

将商品化的 NPDS 固体样品的拉曼光谱与 PNTP 退火后的产物的拉曼光谱进行对比, 看其峰形是否一致, 是最直接的验证方式. 如图 5 所示, PNTP 退火后的皿底物质与 NPDS 的拉曼光谱完全一致. 这表明 PNTP 固体粉末本身就含有 NPDS, 退火后留在皿底的为 NPDS, 挥发到皿盖上的为 PNTP, 退火达到了一个分离的过程. 图 6 的理论计算分析, 这些来自于 NPDS 的特征峰中:  $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$  归属为 C-S 伸缩振动模式  $\nu_{\text{C-S}}$ 、 $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$  归属为 C-N 伸缩振动模式  $\nu_{\text{C-N}}$ 、 $1\ 336\ \text{cm}^{-1}$  归属为  $-\text{NO}_2$  对称伸缩振动模式  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ .

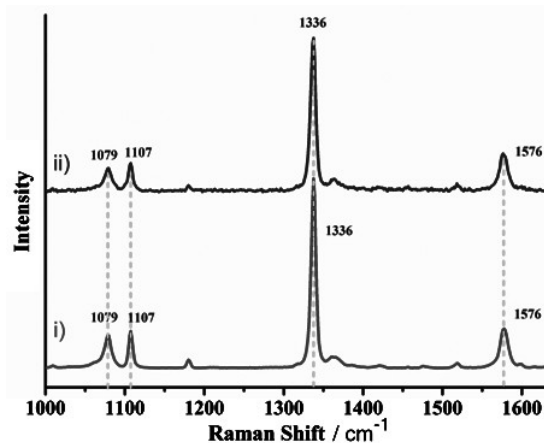


图 5 商品化 NPDS 的常规拉曼光谱 (i) 和 PNTP 退火留在的皿底固体的常规拉曼光谱 (ii) 对比

Fig. 5 Normal Raman spectrum of commercial NPDS (i) and Normal Raman spectrum of the bottom of culture dish (ii)

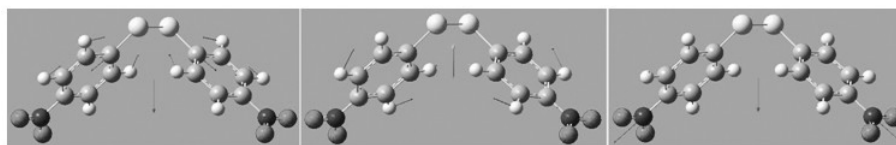


图 6 模拟计算的 NPDS 振动模式

Fig. 6 Vibrational modes of the NPDS

## 2.4 PNTP 样品中含有二硫化物的机理探讨

根据以上实验结果,可以判定 PNTP 样品确定含有 NPDS,那么 PNTP 样品中为什么会含有 NPDS 呢?由于 PNTP 样品未存放在手套箱里,我们推测 PNTP 样品中的 NPDS 来自于 PNTP 在空气中的自然氧化形成的.为此我们将 PNTP 样品置于空气中,每隔一段时间测其拉曼谱图,如图 7 所示,随着时间的增长,代表 NPDS 的  $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 336\ \text{cm}^{-1}$  的峰强逐渐增强,代表 PNTP 的  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 331\ \text{cm}^{-1}$  峰逐渐变弱,直至最后全部消失,这意味着 PNTP 样品在空气中会被空气中的氧气逐渐氧化为其二硫物 NPDS,这就解释了为什么在不同文献中 PNTP 的拉曼峰会不同特征峰的原因.

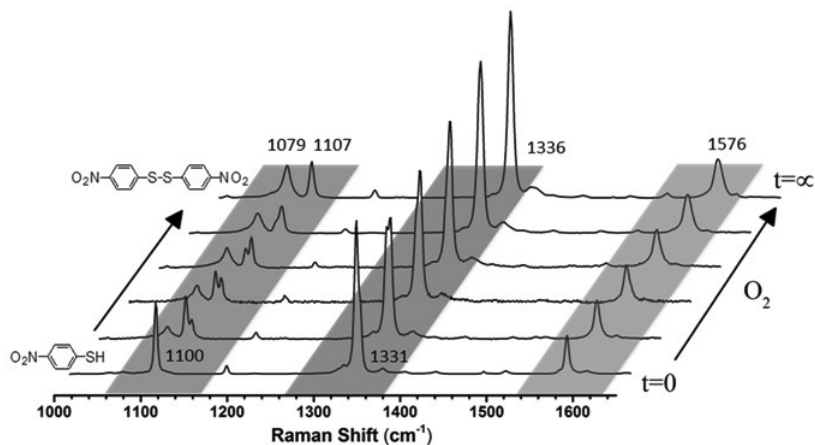


图 7 PNTP 在空气中的时间序列拉曼光谱

Fig. 7 Time-dependent Raman spectrum of PNTP in air

## 3 结论

本文利用氮气氛围下退火实验实现了 PNTP 固体粉末样品中 PNTP 分子和 NPDS 分子的有效分离,考察了其最佳退火温度为  $100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ ,并利用拉曼光谱对其进行了定性分析,同时利用理论计算对 NPDS 分子的拉曼峰进行了指认, $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$  归属为 C-S 伸缩振动模式  $\nu_{\text{C-S}}$ 、 $1\ 107\ \text{cm}^{-1}$  归属为 C-N 伸缩振动模式  $\nu_{\text{C-N}}$ 、 $1\ 336\ \text{cm}^{-1}$  归属为  $-\text{NO}_2$  对称伸缩振动模式  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ . 实验结果解释了不同文献中对 PNTP 分子拉曼峰指认出现差异的原因,即 PNTP 样品在放置过程中,由于巯基的偶联反应导致 PNTP 慢慢被全部氧化成了其二硫化物 NPDS,导致拉曼峰出现明显的不同.同时本文也为快速定性 PNTP 分子中是否含有 NPDS 提供了快速简便的方法.

### 参考文献:

- [1] G. Landsberg, Mandelstam, L.. A novel effect of light scattering in crystals[J]. *Naturwissenschaften*, 1928(16): 557.
- [2] C. V. Raman and K. S. Krishnan. A New Type of Secondary Radiation[J]. *Nature*, 1928(121): 501.
- [3] M. Futamata. Application of attenuated total reflection surface-plasmon-polariton Raman spectroscopy to gold and copper[J]. *Applied Optics*, 1997(36): 364-375.
- [4] M. Futamata. Surface-plasmon-polariton-enhanced raman-scattering from self-assembled monolayers of p-nitrothiophenol and p-aminothiophenol on silver[J]. *J. Phys. Chem.*, 1995(99): 11901-11908.
- [5] M. Futamata, C. Nishihara and N. Goutev. Electrochemical reduction of p-nitrothiophenol-self-assembled monolayer films on Au(111) surface and coadsorption of anions and water molecules[J]. *Surface Science*, 2002(514): 241-248.
- [6] N. Matsuda, T. Sawaguchi, M. Osawa, et al. Surface-assisted photoinduced reduction of p-nitrothiophenol self-assembled monolayer adsorbed on a smooth silver electrode[J]. *Chemistry Letters*, 1995: 145-146.



- [7] N. Matsuda, K. Yoshii, K. Ataka, et al. Surface-enhanced infrared and raman studies of electrochemical reduction of self-assembled monolayers formed from para-nitrothiophenol at silver, Chemistry Letters[J]. 1992: 1385–1388.
- [8] L. B. Zhao, J. L. Chen, M. Zhang, et al. Theoretical Study on Electroreduction of p-Nitrothiophenol on Silver and Gold Electrode Surfaces[J]. J. Phys. Chem. C, 2015(119): 4949–4958.
- [9] B. Dong, Y. Fang, X. Chen, et al. Substrate-, Wavelength-, and Time-Dependent Plasmon-Assisted Surface Catalysis Reaction of 4-Nitrobenzenethiol Dimerizing to p,p'-Dimercaptoazobenzene on Au, Ag, and Cu Films [J]. Langmuir, 2011 (27): 10677–10682.
- [10] B. Dong, Y. Fang, L. Xia, et al. Is 4-nitrobenzenethiol converted to p,p'-dimercaptoazobenzene or 4-aminothiophenol by surface photochemistry reaction? [J]. J. Raman Spectrosc., 2011(42): 1205–1206.
- [11] K. Kim, S. J. Lee and K. L. Kim. Surface-enhanced Raman scattering of 4-nitrothioanisole in Ag sol[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004(108): 16208–16212.
- [12] K. S. Shin, H. S. Lee, S. W. Joo, et al. Surface-induced photoreduction of 4-nitrobenzenethiol on Cu revealed by surface-enhanced Raman scattering Spectroscopy[J]. J. Phys. Chem. C, 2007(111): 15223–15227.
- [13] K. S. Shin, C. S. Park, W. Kang, et al. Effect of macroscopically smooth silver substrate on the surface-enhanced Raman scattering of 4-nitrobenzenethiol adsorbed on powdered au[J]. Chemistry Letters, 2008(37): 180–181.
- [14] M. Sun, Z. Zhang, H. Zheng, et al. In-situ plasmon-driven chemical reactions revealed by high vacuum tip-enhanced Raman spectroscopy[J]. Sci Rep, 2012: 2.
- [15] E. M. van Schrojenstein Lantman, T. Deckert-Gaudig, A. J. G. Mank, et al. Catalytic processes monitored at the nanoscale with tip-enhanced Raman spectroscopy, Nature Nanotechnology[J]. 2012(7): 583–586.
- [16] W. Xie and S. Schlucker. Hot electron-induced reduction of small molecules on photorecycling metal surfaces[J]. Nat. Commun., 2015(6): 6.
- [17] X. M. Yang, D. A. Tryk, K. Ajito, et al. Surface-enhanced Raman scattering imaging of photopatterned self-assembled monolayers[J]. Langmuir, 1996(12): 5525–5527.
- [18] Z. L. Zhang, T. Deckert-Gaudig, P. Singh, et al. Single molecule level plasmonic catalysis – a dilution study of p-nitrothiophenol on gold dimers[J]. Chem. Commun., 2015(51): 3069–3072.
- [19] T.-W. Lin, T.-T. Tasi, P.-L. Chang, et al. Reversible Association of Nitro Compounds with p-Nitrothiophenol Modified on Ag Nanoparticles/Graphene Oxide Nanocomposites through Plasmon Mediated Photochemical Reaction [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016(8): 8315–8322.
- [20] A. D. Becke. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. The Journal of Chemical Physics, 1993(98): 5648–5652.
- [21] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1988(37): 785–789.
- [22] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, et al. Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields[J]. J. Phys. Chem., 1994(98): 11623–11627.
- [23] Y. Ling, W. C. Xie, G. K. Liu, et al. The discovery of the hydrogen bond from p-Nitrothiophenol by Raman spectroscopy: Guideline for the thioalcohol molecule recognition tool[J]. Sci Rep, 2016(6): 31981.

[责任编辑: 姜生有]