

磺胺嘧啶稀土的喇曼和红外光谱分析

曾维扬 邓汝温 毛淑琪 张斌 吴集贵

(兰州大学)

本文第一次获得了常温下的磺胺嘧啶和它的稀土化合物磺胺嘧啶铜的喇曼和红外光谱。由定性分析确认了部分谱带的归属。分析表明, 稀土离子 La^{3+} 与磺胺嘧啶基中氧原子形成了配位键, 同时又与嘧啶环上的氮原子形成了共价键。

Analysis on Raman and infrared spectra of sulfadiazine
and its rare earth compound

Zeng Weiyang, Deng Ruwen, Mao Shuqi, Zhang Bing, Wu Jigui
(Lanzhou University)

© Abstract

Raman and infrared spectra of H (SD) and La (SD), (SD=ion of sulfadiazine) have been recorded at room temperature for the first time. Assignment for some bands of the spectra has been made by qualitative analysis. It is shown that the ion La^{3+} is connected with an oxygen atom in sulfadiazine group in a form of coordinate bond while a covalence bond is formed between the ion La^{3+} and a nitrogen atom located on pyrimidine cycle.

引 言

磺胺嘧啶 [Sulfadiazine, H(SD), $\text{N}-\langle \text{C}_4\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2-\text{N}-\langle \text{N}_2 \rangle$] 是广泛

使用的一种重要磺胺类药物, 因而其结构、性质和其金属化合物吸引着很多人进行研究。Fox曾探索过磺胺嘧啶铈^[1]在烧伤上的应用。我国曾制备出十五种磺胺嘧啶稀土化合物^[2]。我们对它们作过X射线实验, 实验表明, 它们都具有类似的晶体结构, 但与磺胺嘧啶属于不同晶型。

本文的目的是利用喇曼和红外光谱来分析有关此类化合物的结构问题，这方面的工作还没有人做过。

8.0M.51.10V

实验和结果

喇曼实验是在SPX-1045喇曼光谱仪上进行的。激光波长为4880Å，功率0.3W，直角散射。样品按文献〔2〕制备，为粉末状。实验前进行了干燥处理。红外光谱测定是用 Unicam SP 型红外光谱仪，KBr压片。

所得喇曼光谱示于图2~图4中。图2为磺胺嘧啶的高频部分。图3~4是磺胺嘧啶和磺胺嘧啶铜的200~2000cm⁻¹波段。图的下半部属于磺胺嘧啶，上半部属于磺胺嘧啶铜。红外光谱示于图5~6中。表1中列出了苯分子的喇曼和红外光谱线的波数值〔3〕以及H(SD)和La(SD)光谱对应的谱带。

讨论

1. H(SD) 光谱分析

由于实验是在常温下作的，晶体场分裂将不会显著，因而H(SD)晶格振动的内部模式光谱将与其分子振动光谱基本相同。实验结果支持了这一论点（当然并不是所有的晶体都这样）。晶格振动的外部模式由于分子量大，振幅小，在常温下其谱线强度很弱，不易观测到，因此本实验未记录远红外区的晶格模式。H(SD)光谱主要由如下几部分构成：

(1) 取代基苯环和嘧啶环的特征谱 ①喇曼光谱：孤立苯分子的喇曼和红外线波数值如表1中第2~3列所示。喇曼线共有七条，红外线四条。这些谱线在H(SD)光谱中能找到对应的谱带。它们是由取代基苯环和嘧啶环光谱带的重叠构成。与苯分子相比，H(SD)中对应谱带出现多重结构，其主要原因是取代基苯环和嘧啶环比苯分子对称性低，苯的简并振动在H(SD)中要发生分裂。事实上，当苯分子的氢原子在1、4位置上被N和S原子取代后，分子的对称性降为C_{2v}，群的相关图1给出此分子振动的对称类为：

$$\Gamma_{\text{分子}} = 11A_1 + 6B_1 + 3A_2 + 10B_2$$

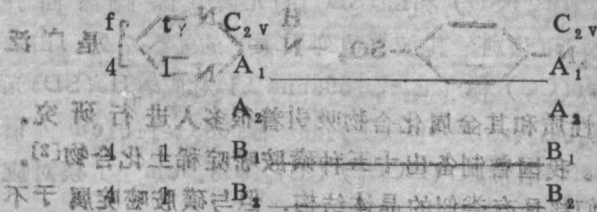
(同样的步骤可得嘧啶环的对称类为：

$$9A_1 + 5B_1 + 2B_2 + 8B_2$$

其振动光谱与取代基苯环在同一区域)

原子：N(z=1), S(z=1), C_{1,4}(z=2)

原子位置对称性



原子：C_{2,3,5,6}, H_{2,3,5,6} (z=8)

分子对称性

$$a_1 = \sum a_{\nu}$$

4

0

4

4

原子位置对称性

分子对称性 $a_i = \sum a_i$

f_{Γ}	t_{Γ}	C_{2v}	C_{2v}	
16	2	A'	A_1	8
8	1	A''	A_2	4
			B_1	4
			B_2	8

$$\Gamma_{\text{分子}} = 12A_1 + 4A_2 + 8B_1 + 12B_2$$

$$\text{平动对称类 } \Gamma_{\text{平}} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\text{转动对称类 } \Gamma_{\text{转}} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\text{振动对称类 } \Gamma_{\text{振}} = \Gamma_{\text{分}} - \Gamma_{\text{平}} - \Gamma_{\text{转}} = 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2$$

图1 取代基苯环 SNC_6H_4 分子振动相关图

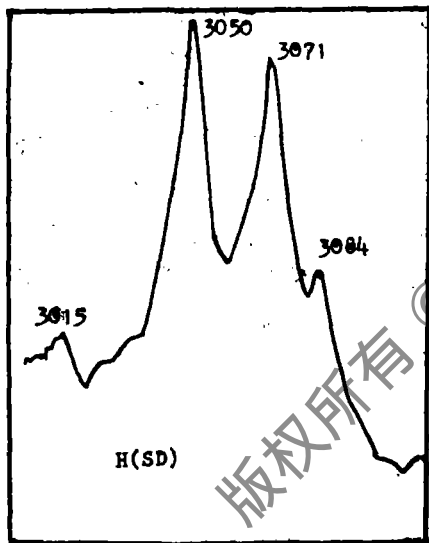


图2 喇曼光谱 (cm^{-1})

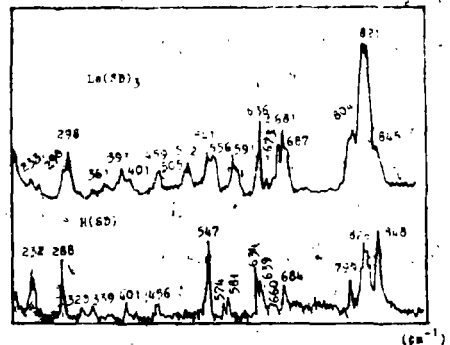


图3 喇曼光谱

共有30个非简并振动。即原来苯分子的简并振动全部解除简并，并都变得喇曼活性，同时又都是红外活性的（除 A_2 对称类以外）。在H(SD)和La(SD)₂的光谱中除偶然简并和某些谱线太弱不能观察到外，大多数谱线均可识别，其波数值列于表1的4~7列。由数值和谱图可以看出，孤立苯分子的喇曼线中t(CC)模 [E_{2g} , 1595 cm^{-1}] 对应着H(SD)光谱中的1505~1595 cm^{-1} 谱带， β (HCC)模 [E_{2g} , 1178 cm^{-1}] 对应着1083~1101 cm^{-1} 谱带，t(CC) [A_{1g} , 991 cm^{-1}] 模对应985 cm^{-1} 谱带， γ (HCC₂) [E_{1g} , 848.9 cm^{-1}] 模对应

799~848 cm^{-1} 谱带, S(S-H) [A_{1g} , 3071 cm^{-1} 和 E_{1g} , 3046.8 cm^{-1}] 对应着3050~3084 cm^{-1} 谱带。

②红外光谱: 取代基苯环和杂环的红外光谱比苯分子的红外光谱要复杂得多。已有许多作者对它们作过研究[4], 我们得到的红外光谱与他们的结果相近。图5中的谱线可作如下归属: 1403~1660 cm^{-1} 区域为 I_2 的骨架振动〔CC, CN〕, 940~1250 cm^{-1} 区域为CH面内弯曲振动, 662~840 cm^{-1} 为面外弯曲振动。

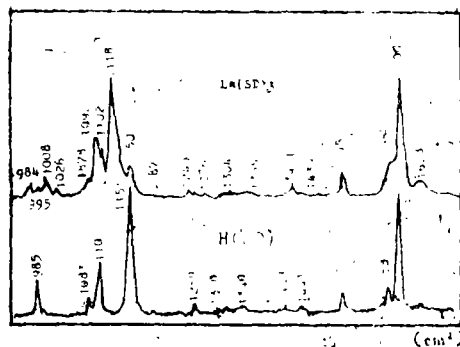


图4 喇曼光谱

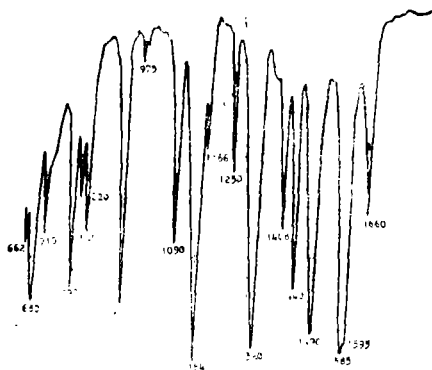


图5 H(SD) 红外光谱

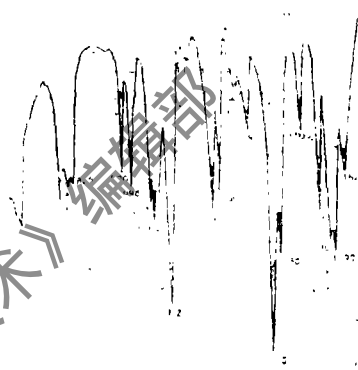


图6 $La(SD)_3$ 红外光谱

(2) 基团- SO_2 -的特征谱 在喇曼光谱中有一条1151 cm^{-1} 谱带, 我们不认为它属于取代基苯环或嘧啶环的振动。可以看出, 它的强度比起所处位置环的谱线强得多, 可指认为基团- SO_2 -的对称伸缩振动。关于此基团的振动光谱已有许多研究。Brooher等人[6]作过气相 SO_2 分子的喇曼光谱实验, 得到它的 ν_1 (A_1) 模为1151.3 cm^{-1} , ν_2 (A_1) 模为518 cm^{-1} , ν_3 (B_1) 模为132.15 cm^{-1} 。其中 ν_1 和 ν_3 是分子的对称和反对称伸缩振动。他们还作过 SO_2 晶体的喇曼光谱[8]。虽然由于晶体场, 静态场以及同位素效应使上述谱线发生分裂, 但频率中心仍在上述波数值附近。Schreiber[7]在对矾类化合物的红外特征频率的研究中发现有两个谱带: 1300~1350 cm^{-1} 和1120~1160 cm^{-1} , 强度极大。指认为 $S=O$ 的伸缩振动。在我们的红外光谱中, 同样有1154 cm^{-1} 和1320 cm^{-1} 两条强带, 因此有理由认为它们是基团- SO_2 -的特征谱带。在喇曼光谱中, 反对称伸缩振动可能因强度太低未观测到。此基团的角变振动频率落入600 cm^{-1} 以下区域。

(3) 其它谱带 在喇曼光谱中的200~600 cm^{-1} 区域主要是属于分子中各功能团之间的相对运动谱, 亦即整个分子的骨架振动。由于缺乏动力学计算, 这些谱带目前还不能分别指认, 光谱的另一个区域是1151到1505 cm^{-1} , 这当中有数条弱而宽的谱带, 可能是上述低频振动的合频或倍频。

2. $La(SD)_3$ 的光谱分析

将 $La(SD)_3$ 和H(SD)的光谱相对照可以看到如下特征: ①在喇曼光谱中1151 cm^{-1} 谱带消失, 1118 cm^{-1} 处出现一条新的谱带, 强度相当; 在红外光谱中, 对应的1403 cm^{-1} 谱

带消失而出现了 1112cm^{-1} 谱带, 1320cm^{-1} 谱带消失, 代之以 1340 和 1315cm^{-1} 两条弱带。这一变化表明, $\text{La}(\text{SD})_3$ 中基团 $-\text{SO}_2-$ 的振动受到了很大的影响。这是由于氧原子的未成对的电子进入 La^{3+} 的空轨道形成了配位键, 其作用使 $\text{S}=\text{O}$ 键力削弱而导致振动频率降低。② H_2e 谱线的另一显著变化是在喇曼光谱中, $1582\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 谱带加宽, 1620cm^{-1} 处出现一弱的宽带(可能是合频), 634 和 985cm^{-1} 谱带以及 $1083\sim 1101\text{cm}^{-1}$ 谱带进一步分裂; 在红外光谱中, 对应于上述的区域也发生明显的变化。这一现象说明镧的加入使分子中苯环或嘧啶环的振动受到了较大的影响。可能是由于氢原子与嘧啶环上的氮原子结合为 HN 的几率较大, 镧再将此氢原子取代而与环上的氮原子形成共价键, 由此造成对嘧啶环振动的影响。这就使本来与取代基苯环重合的谱带位移而表现出谱带加宽和分裂。③由喇曼光谱还可看出在 $300\sim 600\text{cm}^{-1}$ 区域, $\text{H}(\text{SD})$ 和 $\text{La}(\text{SD})_3$ 光谱带的位置无明显差异, 只是在 $\text{La}(\text{SD})_3$ 中, H_2e 乎所有的谱带都要宽一点。这可能是 La^{3+} 的加入对于 SD^- 的空间构型并未产生影响, 因此整个分子的骨架振动没有什么变化。但因 La^{3+} 的参与将三个 SD^- 离子联结起来构成了一个大分子, 三个 SD^- 离子之间具有微小的偶合(这种偶合也可通过成键部分的作用来实现)使分子骨架振动分裂, 而当这种分裂很小不能分辨时, 便表现为谱线的展宽。

结 论

以上分析可归纳如下: 在常温下, $\text{H}(\text{SD})$ 和 $\text{La}(\text{SD})_3$ 的晶体场效应很小, 其光谱的晶体场分裂不明显; 镧的加入对于磺胺嘧啶根的构型没有影响, $\text{La}(\text{SD})_3$ 中镧离子除与三个嘧啶环上的氮生成了共价键外, 还与磺酰胺基上的氧原子有配位键结合, 其结构为:

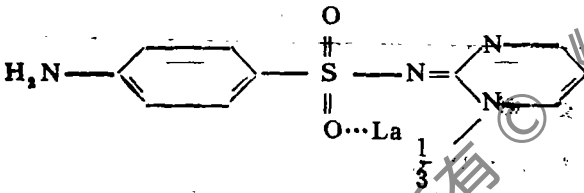


表 1 $\text{H}(\text{SD})$, $\text{La}(\text{SD})_3$ 及 C_6H_6 喇曼和红外光谱波数 (600cm^{-1} 以上)

模式	C_6H_6 (cm^{-1})		$\text{H}(\text{SD})$ (cm^{-1})		$\text{La}(\text{SD})_3$ (cm^{-1})	
	喇曼	红外	喇曼	红外	喇曼	红外
$\text{S}[\text{CH}]E_{1g}$		3080	3084(m)		3084	3084
$\text{S}[\text{CH}]E_{2g}$	3062		3071(S)		3071	3071
$\text{S}[\text{CH}]E_{2g}$	3046.8		3050(S)		3050	3050
				1660(m)	1628	1625
$\text{t}[\text{CC}]E_{2g}$	1595		1599(S)	1595(S)	1600	1590
			1581(W)	1585(S)	1582	1582
$\text{t}_d[\text{CC}, \text{CCC}]$		1485	1505(W)	1494(S)	1505	1549
E_{1g}			1441(VW)	1440(S)	1439	1500
			1401(VW)	1408(m)	1421	1430
					1355	1410

续表 1

		1340(VW)	1320(S)	1304	1340
		119(VW)	1250(m)	1276	1815
β [HCC]E ₁₁	1178		1186(m)	1249	1260
		1151(S)	1154(S)	1150	1240
β [HCC]E ₁₀	1037	1101(m)	1090(m)	1118	1177
		1083(W)		1102	1112
				1092	
			1005(VW)	1878	1077
δ [CC]A _{1g}	991	985(m)	975(W)	1026	1064
γ [HCC ₂]	848.9		940(S)		
E _{1g}		848(m)	848(m)	1008	
		826(m)	820(m)	995	1051
			792(S)	984	998
		799(W)	715(m)	845	979
			680(S)	821	825
γ [HCC ₂]A _{2g}	671	684(W)	662(m)	804	811
		660(VW)		687	789
		639(W)		681	
		634(W)		673	
α [CCC]E _{1g}	605			636	

参 考 文 献

- [1] Fox, C. L., Jr., Deut. Pat. offen., 1973, 2731648.
- [2] 吴集贵, 邓汝温, 陈新力, 蔡正方, 《中国稀土学报》, 1985年, 第3卷, 第2期, 第7页.
- [3] Wilson, E. B., Jr., Molecular Vibrations, McGRAN-HILL PUBLISHING COMPANY, LTD, NEW YORK LONDON 1955, P.235.
- [4] L. J. 贝拉米著, 黄维恒等译, 《复杂分子的红外光谱》, 科学出版社, 1975年, 第73页和316页.
- [5] Brooker, M. H., Eysel, H. H., J. Raman Spectrosc., 1981, Vol. 11, P. 322.
- [6] Brooker, M. H., J. Mol. Struct., 1984, Vol. 112, P. 221~232.
- [7] Schreiber, K. C., Analyt. Chem., 1949, Vol. 21, P. 1168.

作者简介: 曹维扬, 男, 1941年出生。副教授。1984年以访问学者身份在加拿大 Waterloo 大学工作一年半。现从事喇曼和红外光谱、晶格动力学研究。

柯如温，男，1933年出生。教授。1984年以访问学者身份在加拿大不列颠哥伦比亚大学工作一年。现从事化学专业。

毛淑其，男，副教授。现从事近代物理实验教学。

吴集贵，男，1943年出生。副教授。现从事化学专业。

张斌，男，1961年出生。硕士研究生。

收稿日期：1988年2月24日。

· 简 讯 ·

西南技术物理所六项成果通过技术鉴定

由国家机械电子工业部兵科院主持，于一九八八年十二月五日~七日在成都召开技术鉴定会，对机电部西南技术物理研究所研制的小型封离式TEA CO₂激光器，微型激光测距机，多波段激光防护镜，10.6μm窄带干涉滤光片，10.6μm激光参量上转换探测技术和声表面波滤波器进行了技术鉴定，到会的全国各地专家、教授及同行们审查了提交的技术资料，听取了研制组的研制报告和使用单位的使用报告，对数据进行了现场检测并参观了实物，其结果与技术文件相符，代表们一致认为，鉴定项目的资料齐全，研制结果全面达到并超过原定指标。

小型封离式TEA CO₂激光器采用陶瓷壳体，全金属密封，设计合理，工艺可行，结构紧凑，经现场测试和考核，其基模单脉冲输出能量>20mJ，脉宽小于50ns，工作寿命大于10⁶次，技术性能全面达到并超过兵科院下达的指标。鉴定组的专家同行们一致认为该器件具有重要的实用价值，属国内首创，性能指标达到80年代初中期国外同类器件的先进水平。

微型激光测距机采用高灵敏度的雪崩探测器，高集成化的厚薄膜放大电路，低阈值双掺杂YAG选模激光器，接收瞄准合一的折叠光路，组件化设计等技术措施，在国内首次研制成功微型（小于1kg）激光测距机，具有国内先进水平，为我国激光测距系列填补了空白，该机的研制成功，为我国脉冲激光测距机更广泛的应用增加了新品种。

10.6μm激光参量上转换探测技术无需低温冷却，灵敏度高，响应时间快，具有重要的应用前景，从测试结果来看在国内均处于领先地位。

多波段激光防护镜，它以质轻、抗冲击、易加工成型、结构合理，配戴合适，使用方便，经表面镀膜增加了耐磨性，提高了表面光洁度，经部队和地方部门使用，效果良好，受到用户好评。该防护镜主要性能达到或超过了美国Glendal光学公司1984年产品的水平。

10.6μm窄带干涉滤光片，其综合技术指标居国内领先地位，此项研究成果易于推广，对设备要求不高，有较高的实用价值。

声表面波滤波器，用于电视机的中放电路，替代日本同类声表面滤波器，LBN38-S06、LBN38.9S46（三洋彩电用）、LBN38-T14（东芝彩电用）、LBN38A、LBN38-S16声表面波滤波器其电器性能达到国内先进水平，与日本80年代初期同类器件指标相当，是一项具有较高技术水平和较大经济效益的科研成果，器件经测试和批量上机使用，用户反映性能良好，可以转入批量生产。

（本刊通讯员 供稿）