

对甲酚-哌嗪缔合反应动力学研究

【摘要】 甲酚异构体的分离具有很高的学术价值及应用意义。哌嗪可以优先与甲酚混合物中的对甲酚形成缔合物而在溶剂中结晶析出，所以被用来分离间、对甲酚。本文通过密度泛函理论计算和拉曼光谱实验对哌嗪与对甲酚的反应进行了系统的研究，建立了一种研究氢键缔合反应的有效方法。本文运用密度泛函理论（DFT）对哌嗪、对甲酚及两者的缔合物分子进行结构优化，并计算得到各自的拉曼光谱。通过将理论计算的拉曼光谱和实验得到的拉曼光谱进行对比，初步确定了哌嗪与对甲酚是通过氢键 O-H...N 缔合在一起的，并确定氢键的作用使得 N-H 伸缩振动峰向低波数移动。本文使用拉曼光谱仪对哌嗪与对甲酚的反应进行实时在线监测，根据测得的 N-H 伸缩振动峰的变化规律推测其可能的反应机理，并对该反应的动力学进行了初步研究。

【关键词】 对甲酚，哌嗪，拉曼光谱，反应动力学。

Study of p-Cresol - Piperazine Complex Formation Reaction Kinetics

【Abstract】 Study of cresol isomer separation is of great academic importance and practical significance. Piperazine can selectively react with p-cresol in cresol mixture to form adduct, then separate through crystallization. In this study, Raman spectra of p-cresol, piperazine and their association complex, the adduct, were obtained by experiments and by using density functional theory (DFT), B3LYP/6-31G functional and basis set. By comparing the Raman spectra obtained from theoretical calculation and experiments, the hydrogen bond formed between piperazine and p-cresol was tentatively identified as O-H...N. Reaction kinetics of p-cresol and piperazine were studied by monitoring the changing of Raman intensities of N-H stretching vibration modes with time at different concentration and temperature. The reaction mechanisms were discussed.

【Key words】 p-cresol; piperazine; Raman spectroscopy; reaction kinetics

目录

1	引言	3
1.1	甲酚概述	3
1.1.1	邻甲酚的应用	3
1.1.2	间甲酚的应用	3
1.1.3	对甲酚的应用	3
1.1.4	甲酚的生产	4
1.2	分离间甲酚与对甲酚的现状	4
1.2.1	物理分离方法	4
1.2.2	化学分离方法	5
1.3	课题的研究意义和内容	6
2	对甲酚与哌嗪反应的 DFT 理论计算	7
2.1	密度泛函法 (DFT)	7
2.2	拉曼光谱	8
2.3	氢键	9
2.4	理论计算	9
2.5	结果与讨论	9
2.5.1	哌嗪、对甲酚的 DFT 计算结果	9
2.5.2	哌嗪与对甲酚缔合物的 DFT 计算结果	12
2.6	本章小结	14
3	对甲酚与哌嗪反应的拉曼光谱研究	15
3.1	拉曼光谱实验	15
3.1.1	仪器与试剂	15
3.1.2	实验方法	15
3.2	结果与讨论	16
3.2.1	哌嗪-对甲酚	16
3.2.2	哌嗪-氯仿	19
3.2.3	哌嗪-对甲酚-氯仿	21
3.3	本章小结	22
4	对甲酚与哌嗪反应动力学研究	23
4.1	实时在线拉曼光谱动力学研究	23
4.2	实时在线拉曼光谱实验	24
4.2.1	试剂与仪器	24
4.2.2	实验方法	24
4.3	结果和讨论	25
4.4.1	反应机理探索	25
4.4.2	反应物浓度的影响	29
4.4.3	反应温度的影响	31
4.5	本章小结	33
5	结论和展望	34
5.1	结论	34
5.2	展望	34
	参考文献	35
	附录	37
	谢辞	44

1 引言

1.1 甲酚概述

甲酚是重要的精细化工中间体，其产品市场需求巨大，发展前景好。广泛应用于农药、医药、染料、涂料、抗氧化剂、阻聚剂、燃料添加剂、紫外线吸收剂、橡胶助剂、饲料添加剂和合成材料领域^[1]。

精细化工产品的不断发展，刺激和推动了我国甲酚产品的消费与需求，但是也逐渐要求甲酚的种类和质量精细化，而且不同的甲酚异构体的用途各不相同。甲酚包括3种异构体，即邻甲酚、间甲酚、对甲酚。甲酚的三种异构体的结构式如图1-1所示。

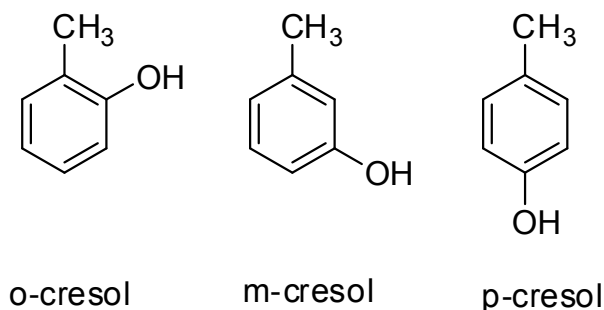


图1-1 甲酚的结构

1.1.1 邻甲酚的应用

邻甲基苯酚又称邻甲酚(o-cresol)，为无色或略带淡红色结晶，熔点 30.9 °C，沸点190.8 °C，有苯酚气味，有毒，有腐蚀性。邻甲酚主要用作合成树脂、农药除草剂、医药、染料、抗氧化剂等产品的原料^[2]。其下游产品主要有对氯邻甲苯酚、邻羟基苯甲醛、合成树脂、邻甲基水杨酸、2-甲基-5-异丙基酚和抗氧化剂等。此外还可用于癸二酸生产的稀释剂、消毒剂以及增塑剂，应用前景十分广阔。国内邻甲酚生产厂家不多，难以满足国内需要，所以还是需要少量进口^[3]。

1.1.2 间甲酚的应用

间甲基苯酚又称间甲酚(m-cresol)，无色透明液体，熔点为10.9 °C，沸点202.8 °C，微溶于水。间甲酚是重要的精细化工中间体，在合成农药、维生素E、橡胶、塑料抗氧化剂、医药、感光材料、染料及香料等的过程中做原料^[4]。间甲酚的下游产品生产前景广阔，如合成众多农药中间体的苯氧基苯甲醛；香料方面如麝香草酚、L-薄荷醇等；合成维生素E的2,3,6-三甲基苯酚是由间甲苯甲基化得到的。目前，国内的间甲酚产量远不能满足市场的需求，相当数量依赖于进口^[5]。

1.1.3 对甲酚的应用

对甲基苯酚又称对甲酚(p-cresol)，无色液体，熔点 35.5 °C，沸点202.5 °C，能溶于一般的有机溶剂和氢氧化钠溶液中，微溶于水。对甲酚是一个非常重要的有机合成原料，用途十分广泛。在塑料工业中用于制备甲酚-甲醛树脂和增塑剂，也可用作涂料和浮选剂的原料，制备载体二甲苯醚、抗氧化剂2,6-二叔丁基-4-甲酚(BHT)和各种重要的中间体，广泛应用于染料、香料、农

药、医药的合成^[6,7]。目前国内对甲酚的生产基本能满足需求，但还是面临装置规模小、环境污染严重等不少问题^[5]。

1.1.4 甲酚的生产

传统的甲酚制备方法是天然分离法，即从煤焦油中分馏出甲酚。为了满足市场需求，更多的甲酚需要通过化学合成方法制取，文献报道有近10种化学合成方法：甲苯磺化碱熔法、甲苯氯化水解法、苯酚烷基化法、异丙基甲苯法、邻二甲苯氧化法、间二甲苯法、对甲基苯甲醛法、甲苯直接氧化法、甲代烯丙基氯闭环法等^[8]。这些方法中前4种已实现工业化，虽然获得的主要产品有所不同，但均为甲酚异构体和其他副产物的混合物。要想获得高纯度专一的甲酚异构体，则还需要对产品进一步分离。

化学合成法甲酚生产主要集中在工业发达国家和地区。目前我国化学法合成甲酚的技术条件尚不成熟，工艺条件落后，设备腐蚀严重，环境污染，所以国内很多企业尚不采用化学合成法生成间、对甲酚。我国天然提取甲酚的生产企业主要有上海宝山钢铁公司化学公司，首钢焦化厂、上海焦化厂、本溪钢铁公司化工厂、南京梅山炼钢焦化厂、重庆有机化工厂、茂名石油化工公司等。然而由于下游精细化学品对专一的异构体需求强劲，而且要求质量苛刻，因此天然提取装置和生产能力在不断萎缩。所以如何经济有效地分离甲酚的混合物具有重要的意义。

我国煤资源丰富，焦炭总产量已超过1亿吨。中低温煤焦油有巨大的经济价值，可是在我国还没有被有效利用，反而造成环境污染。煤焦油中的酚类化合物以低级酚为主，且主要集中在170-210℃、210-230℃的两种馏分中，大约占焦油总量的13.7%，可以采用各种分离方法提取低级酚作为化工原料加以利用，必将创造巨大的经济价值^[9,10]。

1.2 分离间甲酚与对甲酚的现状

由于邻甲酚与间、对甲酚的沸点差异较大，通过常规的精馏方法即可很好地从混合甲酚中分离出来^[11]。但间甲酚和对甲酚的沸点非常接近，难以通过常规分馏方法进行分离。间、对甲酚的分离方法总体上可分为物理方法和化学方法。物理方法有共沸蒸馏法、离解萃取法、吸附分离法和结晶分离法等。化学方法有类螯合物分离法、络合分离法和烷基化分离法等。

1.2.1 物理分离方法

A 共沸蒸馏法

共沸蒸馏又称恒沸蒸馏，主要用于共沸物的分离。共沸物是指在一定压力下，混合液体具有相同的沸点的物质。该沸点比纯物质的沸点更低或更高。在共沸混合物中加入第二组分，该组分与原共沸混合物中的一种或两种组分形成沸点比原来组分和原来共沸物沸点更低的、新的具有最低共沸点的共沸物，使组分间的相对挥发度增大，易于用蒸馏的方法分离。Markus等人^[12]发明的一种方法，在混酚中加入适量的对甲酚钠，使得对甲酚与水共沸从塔顶蒸出，而间甲酚则从反应塔底排出。该方法曾在工业上应用，但由于其能耗过高，现在已淘汰不再采用。

B 离解萃取法

该方法是通过加入另一种组来改变体系的物性或产生一个新相以达到分离的目的。利用甲酚异构体在苯与NaOH水溶液两个体系中溶解度及离解常数的差异而达到分离目的^[13]。Grigoriev S M等人^[14]将离解萃取与中和、精馏相结合，并且对该方法进行了一定的改进，利用改进后的离解萃取分离法得到95%的间甲酚。Kiseleva等人^[15]利用一个相当于18个有效理论塔板的萃取装

置,使得该分离过程能够连续进行。并且利用该萃取装置得到间甲酚的纯度可达到93%-95%,对甲酚的纯度可达到76%。但因离解萃取法过程中使用了大量的有机溶剂,对环境的污染比较大,所以该方法的应用逐渐减少。

C 吸附分离法

利用吸附剂对甲酚异构体的不同吸附能力,将甲酚异构体选择性地吸附,然后在一定条件下用溶剂将其解吸,经分离得到高纯度的对甲酚^[16]。利用分子筛的选择性吸附进行分离作为专利^[17]已被报道。分子筛吸附法是使用一种被元素周期表中第一、第二主族及第一副族金属阳离子替代了Na的X或Y型丝光沸石对混合物进行选择吸附而达到分离的方法。在甲酚的混合物中,对甲酚可很好地被丝光沸石选择吸附,然后用C₁-C₇的醇进行脱附,从而能有效地分离甲酚异构体。在一些工业较发达的国家,该方法已实现了工业化并建立了相当规模的生产装置。但这种分子筛选择和制备上有一定的困难,所以我国目前还没有采用这种分离方法。

D 结晶分离法

该方法是利用间、对甲酚熔点差异较大而进行分离。Akira T 等人^[18]1977年发明的专利提出高压结晶分离法,即在一个相对高的压力下对间、对甲酚混合物进行结晶处理。文中提出在高压下甲酚异构体的熔点可升高。利用该原理,可以在高压(100~300 MPa)和较高温度(30~80 °C)下,使得甲酚混合物结晶分离。用高压结晶分离法分离得到的对甲酚,其纯度可达98%。但是该方法采用高压,对工业设备和技术要求很高,并且过程中需要大量的溶剂会导致环境污染问题。该方法在我国还没有实际应用。

1.2.2 化学分离方法

鉴于间、对甲酚精馏分离困难,较多用化学方法分离,文献报道有十多种方法,如络合分离法、类螯合物法、磺化法、萃取结晶法、烷基化法等。虽然有这么多方法,但不是所有的方法都已实现工业化。其中类螯合物法、络合加成法、烷基化分离法是比较重要的方法。应用化学方法进行甲酚异构体的分离已有大量专利报道。其中,一些是利用间甲酚与对甲酚两个取代基位置的差异,使间甲酚比对甲酚较易受其它基团的进攻,进行芳环上的亲电取代反应,生成其它化合物,而达到分离间、对甲酚的目的。

A 类螯合物分离法

此法是利用间甲酚和对甲酚在苯环上轻基和甲基所处位置不同,间甲酚可与COR₂型类螯合剂生成类螯合物或复盐沉淀,从而使间甲酚与对甲酚分离^[19]。由于COR₂的基团R中含有N原子作为配位原子,能与间甲酚形成一个多原子环,因此在间甲酚和对甲酚的混合物中,COR₂有选择地与间甲酚螯合成类螯合物,而不与对甲酚起任何反应,从而达到分离目的。采用类螯合物分离法分离甲酚混合物,具有操作工艺简单,原料易得,类螯合剂制备简单且可再生循环使用等特点,是一种经济可行的分离方法。

B 络合分离法

此法又称作加合物分离法,是利用选定的化合物与间甲酚和对甲酚中的一个进行加合,反应生成分子化合物,而达到分离甲酚混合物的目的。国内外对于分离间、对甲酚的研究中,主要加合物有尿素、叔丁醇以及哌嗪等。

尿素结晶法此类分离法中最具代表的方法之一,其专利报道和相关的研究都有很多。美国专利报道了用尿素结晶法提纯间甲酚^[20]。该方法是利用尿素特殊的分子结构,选择性地将甲酚异

构体中的间甲酚锁在其六边形中心孔之内，形成白色粉状的间甲酚和尿素分子化合物，而过程中对甲酚不参加反应。经离心分离后，间甲酚和尿素分子化合物再升温分解即得纯的间甲酚，而离心分离后的母液经控温结晶可得纯的对甲酚。

同济大学余慧莺^[21]通过拉曼实时在线监测对间甲酚与尿素的反应进行了研究。文中提出间甲酚与尿素反应为连串反应： $A+2B\rightarrow R$ ， $3R\rightarrow S+3B$ （A 为尿素，B 为间甲酚，R 为间甲酚-尿素2:1 络合物，S 为间甲酚-尿素3:3 络合物）。通过拉曼光谱实验获得了该反应的动力学数据，从动力学方面解释了文献中尿素结晶法实验中最佳条件的选择。

清华大学包铁竹等人^[22]发明了一种络合萃取结晶法分离提纯对甲酚的工艺。以哌嗪(或六水哌嗪)作萃取剂，正丁醚(或异丙醚、异戊醚)作溶剂，与甲酚同分异构体混合物相混合，萃取剂哌嗪选择性地与对甲酚反应生成络合物沉淀。将此络合物分离出来，溶于水中。再加入溶剂正丁醚，使对甲酚进入有机相，萃取剂哌嗪溶于水相。将有机相与水相分开，通过精馏将有机相中溶剂正丁醚蒸出即可得到产品对甲酚。

C 烷基化分离法

此法又称烃化法，是将间甲酚和对甲酚的混合物与异丁烯(或叔丁醇、甲基叔丁基醚等)在酸性催化剂存在下，进行烃化反应。烃化产物可利用其物理性质的差异通过减压蒸馏、重结晶、溶剂萃取等方法进行分离；因其反应可逆，分离后的烃化产物在酸性催化剂和较高温度下发生脱烷基反应，最终得到纯的间甲酚和对甲酚。用烃化法分离精制甲酚异构体，最早可追溯到1942年的美国专利^[23]及1963年的德国专利^[24]。

1.3 课题的研究意义和内容

我国是一个煤炭丰富煤焦油产量很高的国家，研究如何有效地从煤焦油中提取甲酚等重要的化工中间体原料非常有价值。这样既可以降低这些化工中间体的生产成本，又可以减少煤焦油对环境的污染，提高煤焦油的附加值。在络合结晶分离法分离间、对甲酚的研究中，使用尿素进行分离的研究已经较成熟，而目前对哌嗪法的研究报道还很少。本课题主要目的在于利用拉曼光谱对哌嗪与对甲酚的缔合反应过程进行研究，为甲酚异构体的分离研究提供基础理论依据。

本课题主要从以下几个方面对哌嗪与对甲酚的反应进行研究：

(1) 运用密度泛函理论(DFT)计算哌嗪、对甲酚的理论振动频率，并对振动模式进行指认。将实验测得的拉曼光谱与DFT计算结果进行比较，确定实验选用的物质特征峰，为后面利用拉曼光谱研究哌嗪与对甲酚反应过程中基团拉曼峰强和峰形变化的监测提供帮助。

(2) 运用高斯软件对哌嗪与对甲酚不同缔合方式下的理论振动频率进行计算，通过将计算结果和实验结果进行比较来确定是否加溶剂两种的情况中哌嗪与对甲酚的缔合方式。通过对不同配比混合样的拉曼光谱进行分析，确定缔合物的特征峰。

(3) 利用拉曼光谱对哌嗪与对甲酚的缔合反应进行实时在线监测，探索哌嗪与对甲酚的反应机理。根据实时测得的特征峰拉曼强度随时间的变化情况，研究不同反应物浓度和不同反应温度对缔合反应的影响。

2 对甲酚与哌嗪反应的 DFT 理论计算

哌嗪可以用来分离间、对甲酚是因为它可以与甲酚形成缔合物，不同的甲酚与哌嗪生成缔合物的反应平衡常数不同。对甲酚易与哌嗪形成缔合物，所以哌嗪优先选择性地与对甲酚缔合并在溶剂中结晶析出。哌嗪与对甲酚形成的缔合物是通过氢键相连的。氢键是一种最常见也是最重要的分子内、间的相互作用，它的形成将对物质的聚集状态产生影响，所以物质的物理性能、形状结构等方面会发生明显的变化和很大的影响。

分子振动光谱是研究分子结构和分子间、分子内相互作用的重要方法。随着计算机的计算能力不断提高和量子力学计算方法的不断完善，分子振动光谱的研究取得了很大的进步。研究分子振动的主要方法有从头计算法、分子动力学模拟和密度泛函法（DFT）等。本章就是利用密度泛函法对哌嗪、对甲酚及二者形成的缔合物的振动频率进行计算。然后利用 Gaussian View 5.0 软件对计算所得的简正振动模式进行可视化处理，对目标分子的简正振动模式进行指认。

2.1 密度泛函法（DFT）

电子密度泛函理论是20世纪60年代在Thomas-Fermi 理论上发展起来的量子理论的一种表述方式。和传统的量子理论将波函数作为体系的基本物理量不同，该理论是通过粒子密度来描述体系基态的物理性质。由于粒子密度只是空间坐标的函数，密度泛函理论将3N 维（N 为电子数目）波函数问题简化为3 维粒子密度问题，所以通过它研究体系的性质可以大大减少计算量。在此之后，Hohenberg 和Kohn^[25] 又提出了两个重要定理：一个定理指出体系的基态能量仅是电子密度的函数；另一个定理指出以基态密度为变量，将体系能量最小化后就能得到基态能量。Hohenberg-Kohn 定理的提出为密度泛函理论的建立提供了坚实的理论基础。

密度泛函理论用于实际体系的计算是通过Kohn-Sham 方法实现的。Kohn 和Sham 等人^[26,27] 认为，任一电子体系在外势场 $V_{ext}(\vec{r})$ 作用下，体系能量可表示为：

$$E_{tot}^e[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{ext}[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.1)$$

上式中 $n(\vec{r})$ 为电子密度， $T[n(\vec{r})]$ 是体系中电子之间没有交互时电子的动能， $E_{ext}[n(\vec{r})]$ 表示电子与核之间的交互， $E_{ee}[n(\vec{r})]$ 为电子与电子之间的库伦交互， $E_{xc}[n(\vec{r})]$ 是交换关联能，用于补偿由 $E_{ee}[n(\vec{r})]$ 项所描述的电子与电子的交互。

在密度泛函理论中，所有的近似都被集中到交换关联能 $E_{xc}[n(\vec{r})]$ 上，所以密度泛函理论的精度直接由交换相关能量泛函的近似形式决定。寻找更好的交换相关近似就成为密度泛函理论体系发展的一条主线。

本文的理论计算是结合密度泛函理论，运用Gaussian98 软件计算哌嗪、对甲酚的理论振动频率。Gaussian98 软件^[28,29]是一个功能强大的量子化学综合软件，其主要功能是计算分子能量和结构、振动频率、红外和拉曼光谱、分子轨道和热力学性质等，计算可对体系的基态或激发态执行。运用DFT 进行理论计算时，需要通过设置不同的基组函数来达到不同的目的。基组函数是体系内轨道的数学描述，大的基组由于对电子在空间上有小的限制而具有更大的精确性，因而基组的选择对计算结果的准确性很重要。但基组越大，相应的计算量也就越大。

2.2 拉曼光谱

拉曼光谱是 1928 年由印度物理学家 C.V. Raman 发现，至 20 世纪 60 年代激光的问世并作为光源引入拉曼光谱后，拉曼光谱得到了迅速的发展，出现了很多新的拉曼光谱技术，并被应用到许多领域。由于样品制备简单、对检测样品所需数量较少、对样品探测无损伤及分析快速等一些优点，使得拉曼光谱已广泛应用于有机、无机、生物、医学、环保、考古等领域，成为了重要的分析工具之一^[30]。

拉曼光谱是一种研究分子振动、转动的散射光谱。当一束波数为 ν_0 的单色光照射到样品上时，一部分光被透射，一部分光被反射，还有一部分与样品分子发生碰撞而散射。入射光光子与分子相互作用时可发生两种碰撞，即弹性碰撞和非弹性碰撞。在弹性碰撞过程中，光子与分子间没有能量交换，光子只改变运动方向而不改变频率，这种散射过程称为瑞利（Rayleigh）散射。而在非弹性碰撞过程中，光子与分子之间发生能量交换，光子不仅改变了运动方向而且由于两者间能量的传递改变了频率，这种散射过程称为拉曼散射（包括 Stokes 散射和 anti-Stokes 散射）^[31]。拉曼散射的机理可以用能级图来理解，如图 2-1 所示。拉曼散射光和瑞利散射光的频率之差值称为拉曼位移。拉曼位移 $\Delta\nu$ 的数值与入射光的波数 ν_0 无关，仅取决于分子本身固有的振动和转动能级的结构，因此拉曼光谱中可以得到分子振动能级和转动能级的结构知识。

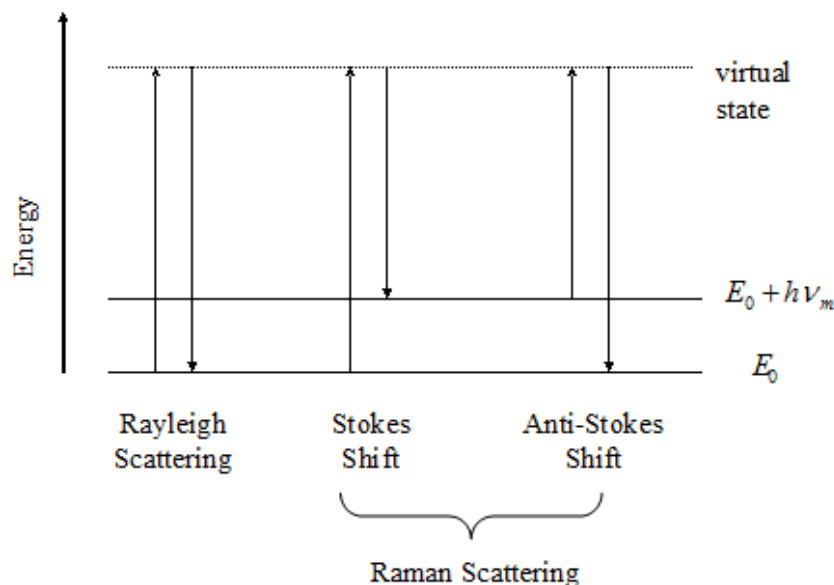


图 2-1 拉曼散射机理

拉曼光谱产生的原理与红外光谱有所不同，但其提供的结构信息却是相类似的，均为分子内部各种简正振动频率及有关振动能级的情况。分子偶极矩变化是红外光谱产生的原因，而拉曼光谱是由分子极化率变化诱导产生的。但是并不是所有物质的分子都可以产生拉曼散射，只有当分子中存在能够使得极化率发生变化的转动或振动，才能在激光作用下引起拉曼散射。经典理论认为，入射光的电磁场激散发射物质的分子产生诱导偶极矩而导致极化，极化的分子发射散射光。当极化率随着分子的转动或振动而变化时，产生的散射便是拉曼散射。

装订线

2.3 氢键

自20世纪初发现氢键以来，人们对其进行了大量的研究，对氢键的理解不断地丰富和完善。氢键(hydrogen bond) 是一种广泛存在的分子级别的弱作用力。它是由极性很强的X-H 键上的氢原子与另一个(可存在于同一种分子或另一种分子中) 电负性很强、原子半径较小的原子如F、N、O 等的孤对电子之间相互吸引而成的一种键,常用X-H \cdots Y 表示。X- H 称为质子供体(proton donor), Y称为质子受体(proton acceptor)。由于氢键在化学、物理和生物等领域中发挥着关键的作用,因而对其本质进行深入的研究具有重要的意义。量子化学计算方法为深入研究氢键的本质提供了有效的工具^[32]。

氢键的形成往往会对光谱谱带的位置和强度都有很明显的影 响。对于大多数的X-H \cdots Y 氢键,电子主要由电子供体Y 内孤对电子进入电子受体内X-H 反键轨道,引起X-H 键的伸长并导致其红外吸收峰向更低波数移动而出现红移现象^[33]。本文中研究的哌嗪与对甲酚之间是通过氢键缔合在一起的,氢键的形成使得哌嗪N-H 伸缩频率发生了改变,相应的拉曼光谱上该特征峰的位置也发生了改变。

2.4 理论计算

本文的DFT 理论计算由Gaussian98 软件来完成。计算时先对目标分子进行构型优化,在优化的平衡几何结构基础上,以关键词FREQ (Raman) 进行振动频率及拉曼活性的计算。然后利用Gaussian View 5.0 软件对计算所得的简正振动模式进行可视化处理,对目标分子的简正振动模式进行指认。本文在对哌嗪分子进行理论计算时选用了不同的基组,通过计算结果和实验结果的对比确定了相对较好的基组为B3LYP,所以本文选用该基组来完成对其他分子的理论计算。B3LYP 是将DFT 中的交换函数与Hartree-fock 中的交换函数结合得到的一种混合方法,其预测的频率与实验值符合较好。

2.5 结果与讨论

2.5.1 哌嗪、对甲酚的 DFT 计算结果

利用Gaussian98 软件对哌嗪和对甲酚的分子结构进行能量最低化的构型分析后,用Gaussian View 5.0 导出其构型图,如图2-2 和2-3 所示。使用该软件进行DFT 理论计算得到了哌嗪和对甲酚的拉曼光谱,如图2-4 和图2-5 所示。计算得到拉曼光谱图与实验得到的拉曼光谱图之间存在一定的差别,但是将计算结果乘上一个校正因子后就与实验值基本一致。Kalinsak 等人^[34]在B3LYP 的基础上,利用二甲基氯硅烷、苯胺等20 个分子的振动光谱提出了一套校正因子,并以此为基础对环丁烯氯代硅烷的振动光谱进行了研究,证明了DFT 方法在研究有机分子振动光谱中的准确性和可靠性。

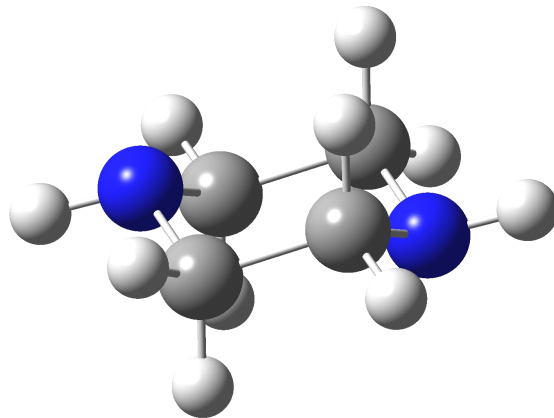


图 2-2 哌嗪的分子结构图

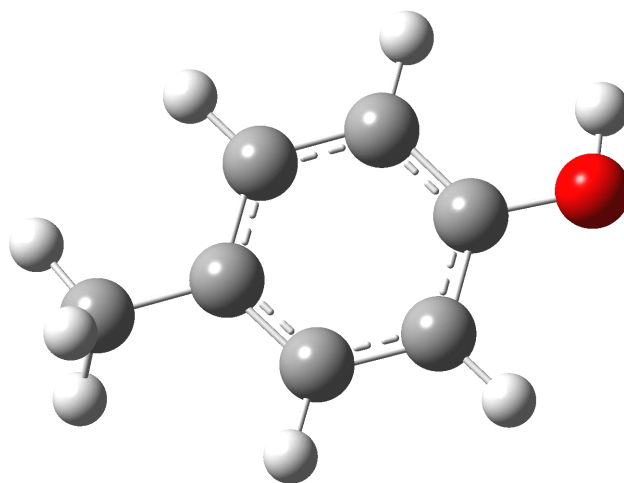


图 2-3 对甲醌的分子结构式

装
订
线

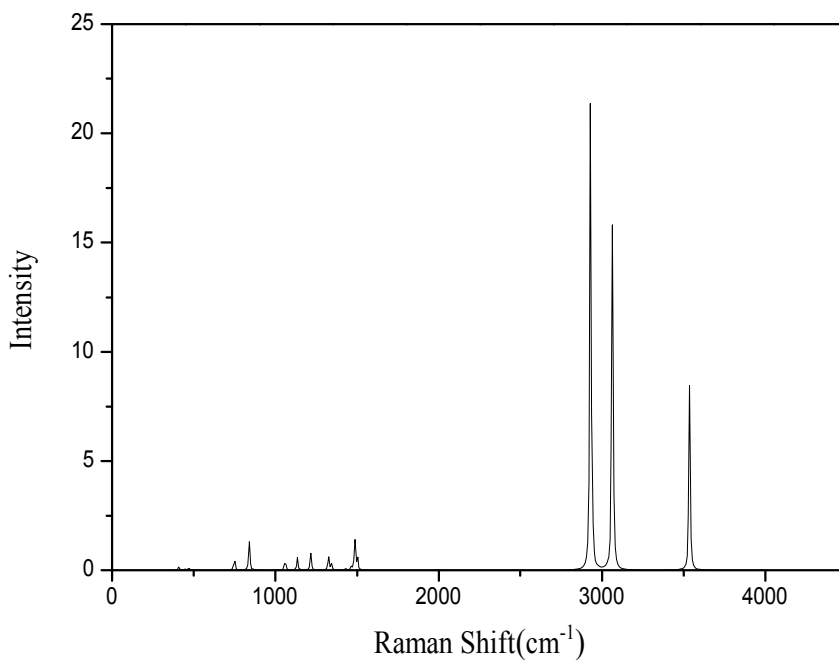


图 2-4 理论计算硝苯的拉曼光谱

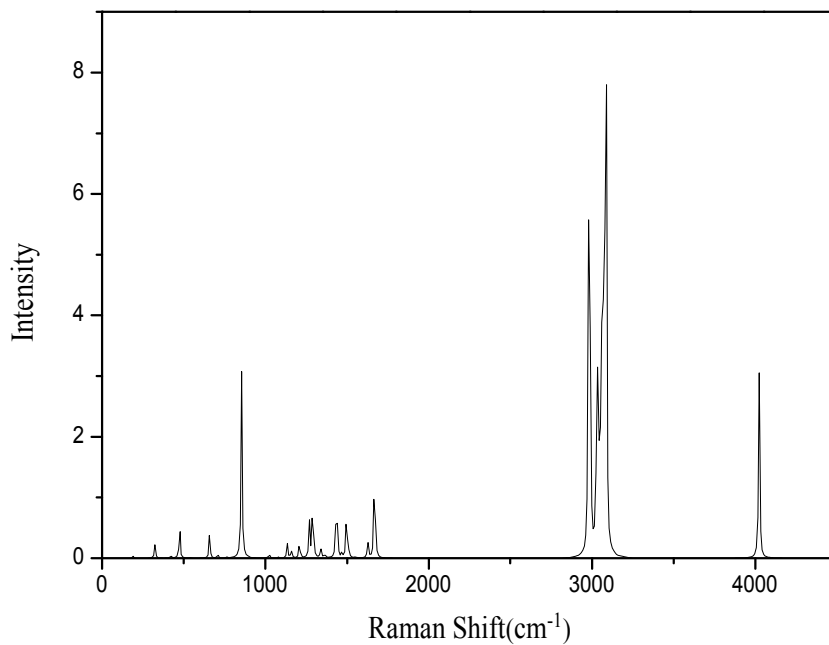


图 2-5 理论计算对甲酚的拉曼光谱

装
订
线

由于本课题组已经指认过对甲酚的振动模式^[21]，其计算结果和实验值符合得很好，所以本文只对哌嗪分子的振动模式进行指认。将计算得到的哌嗪拉曼光谱结果导入 Gaussian View5.0 进行振动模式指认，计算所得到的振动频率乘以修正因子 0.9378 得到最终结果如表 2-1 所示。

表 2-1 哌嗪分子理论计算的拉曼光谱振动模式指认

No.	Raman Shift	Plane	Assignment
1	384.03	out	环变形振动
2	421.05	out	环变形振动
3	440.31	in	环变形振动
4	702.34	out	N-H 摇摆变形
5	787.94	in	环变形振动
6	812.48	out	C-H 摇摆变形
7	993.85	out	环变形振动
8	1063.38	in	C-N 伸缩变形
9	1065.38	in	环变形振动
10	1140.86	out	C-H 摇摆变形
11	1242.94	out	C-H 摇摆变形
12	1260.36	in	C-N 伸缩变形
13	1339.90	in	环变形振动
14	1373.67	out	N-H 摇摆变形
15	1394.12	in	环变形振动
16	1409.25	out	C-H 摇摆变形
17	2746.30	out	C-H 对称伸缩振动
18	2754.68	out	C-H 不对称伸缩振动
19	2869.76	in	C-H 对称伸缩振动
20	2873.85	in	C-H 对称伸缩振动
21	3314.81	in	N-H 对称伸缩振动
22	3314.89	in	N-H 不对称伸缩振动

2.5.2 哌嗪与对甲酚缔合物的 DFT 计算结果

N、O 原子都是电负性很强、原子半径较小的原子，在不同的情况下都有可能成为质子受体。哌嗪分子中的 N 和对甲酚中的 O 都有孤对电子，二者哪一个为质子受体存在一定的争议。所以本文首先对这两种缔合方式的能量进行了计算，这两种缔合方式如图 2-6 和图 2-7 所示。计算结果表明以哌嗪分子中的 N 作为质子受体的构型能量比以对甲酚分子中的 O 作为质子受体的构型能量要低，所以初步确定了哌嗪与对甲酚的缔合方式为图 2-6 所示的方式。为了进一步确认，本文计算了这两种缔合方式的拉曼光谱（见图 2-8 和图 2-9），并将其与实验得到的拉曼光谱图进行了比较。比较的结果也表明两者之间的缔合方式为 O-H...N 的形式，这与文献中^[35,36]使用核磁共振（NMR）的方法进行研究得到的结果是一致的。

运用 Gaussian View 5.0 对比哌嗪、对甲酚及其缔合物的理论拉曼光谱可以发现，一些特征峰的位置发生较明显的移动。这是因为哌嗪与对甲酚通过氢键缔合在一起后，电子供体 N 的孤对电子进入电子受体 O-H 反键轨道，引起 O-H 键的伸长并导致其伸缩振动频率减慢。正是由于酚羟基中的 H 与哌嗪中的 N 作用，使得 N-H 键上 N 的电子云密度减小，N-H 的相互作用力减弱其伸缩振动频率也变慢。所以在缔合物的理论拉曼光谱中，对甲酚的 O-H 伸缩特征峰从 3694 cm⁻¹ 的位置移到了 3074 cm⁻¹ 的位置，N-H 伸缩特征峰从 3314 cm⁻¹ 的位置移到了 3289 cm⁻¹ 的位置。这为第 3 章实验测得的拉曼光谱中峰位置的变化提供了理论依据。

装订线

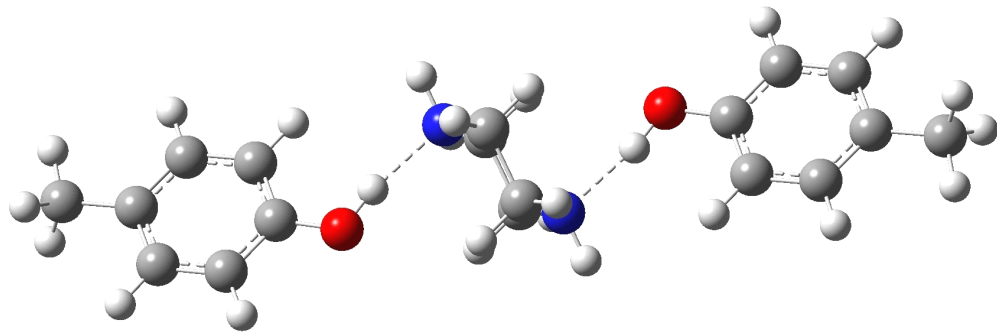


图 2-6 O-H...N 形式缔合物的分子结构式

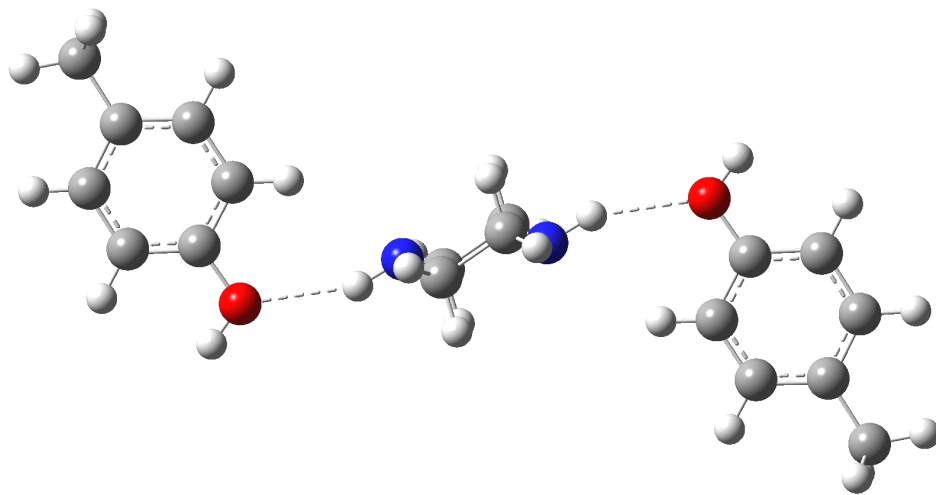


图 2-7 N-H...O 形式缔合物的分子结构式

装
订
线

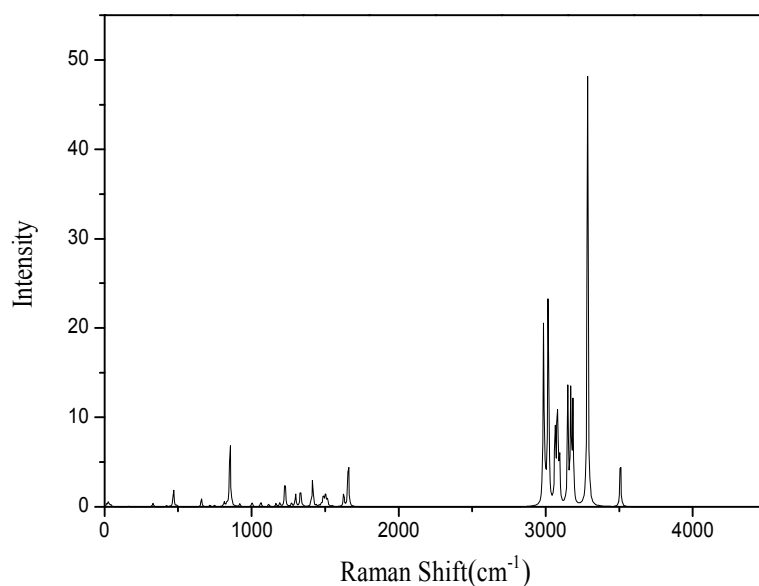


图 2-8 理论计算 O-H...N 形式缔合物的拉曼光谱

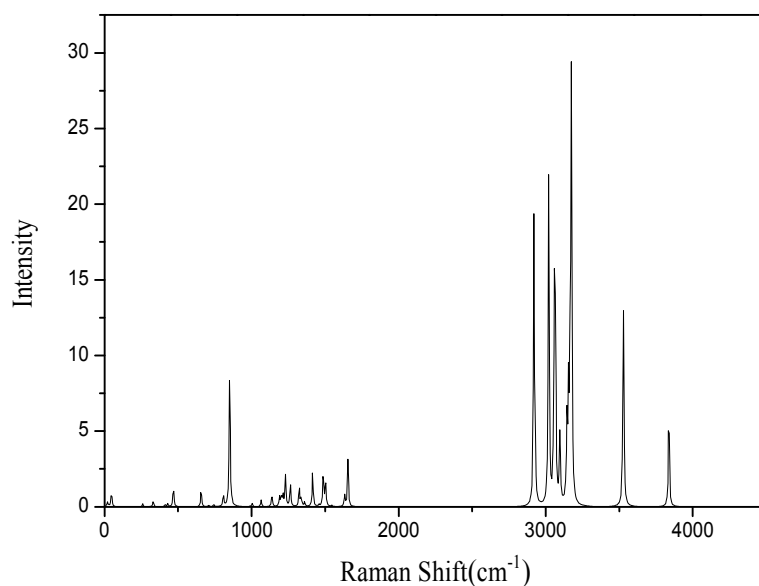


图 2-9 理论计算 N-H...O 形式缔合物的拉曼光谱

2.6 本章小结

采用DFT (B3LYP) 方法对哌嗪、对甲酚的结构进行优化，并对哌嗪、对甲酚及两者的缔合物的分子振动频率进行理论计算。同时，利用Gaussian View 5.0 软件对计算的拉曼光谱的振动模式进行指认。这些计算可以初步确定哌嗪与对甲酚的缔合方式，为进一步与第3章实验检测的拉曼光谱对比提供依据。

装 订 线

3 对甲酚与哌嗪反应的拉曼光谱研究

拉曼光谱是一种分子散射光谱，与分子的诱导极化率有关，它的谱线强度取决于相应的简正振动过程中极化率的变化的大小。拉曼光谱的峰位置、强度及峰形都与分子的空间几何结构、电子云的分布及分子所处的状态等内部性质密切相关。因此拉曼光谱法是研究分子结构和分子内、间相互作用的重要手段之一。

近年来，拉曼光谱技术得到了迅速发展。在常规拉曼光谱的基础上，还发展形成了激光共振拉曼、傅立变换拉曼、表面增强拉曼、时间分辨拉曼以及共焦显微拉曼等多种拉曼光谱技术，进一步提高了拉曼光谱的信号强度。本课题使用显微共焦拉曼光谱仪对样品进行研究分析。显微共焦拉曼仪在光路中引进了共焦显微镜，从而消除了来自样品的离焦区域的杂散光，形成空间滤波，保证了探测器接收的散光是激光采样焦点薄层微区的信号。

拉曼光谱可提供简便、快捷、无损伤的定性和定量分析。对于可见、紫外、红外等吸收光谱其定量关系遵循朗伯-比尔定律，但该定律不适用于拉曼散射光谱。拉曼光谱法的定量基础是拉曼效应原理，其最主要的问题是分析曲线易产生非线性，所以在拉曼光谱定量分析中常采用内标或外标法来解决上述问题^[37]。

根据拉曼浓度的测量公式^[38]

$$I_j = I_0 N_j \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_j \quad (3-1)$$

其中 I_j 是第 j 个峰的拉曼强度， I_0 是激光强度， N_j 是测量点各组分的分子数， $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_j$ 是第 j 个峰校正后的拉曼截面。

双组分浓度的拉曼浓度可以推导得：

$$\frac{I_j}{I_R} = \frac{(\partial \sigma / \partial \Omega)_j}{(\partial \sigma / \partial \Omega)_R} \cdot \frac{N_j}{N_R} \quad (3-2)$$

其中 I_R 是参考峰的拉曼强度。

3.1 拉曼光谱实验

3.1.1 仪器与试剂

试剂：对甲酚（进份98%，国药集团化学试剂有限公司），哌嗪（无水，国药集团化学试剂有限公司），氯仿（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）。

仪器：显微共聚焦拉曼光谱仪（Invia，英国 Renishaw 公司），电子分析天平（LP123A，常熟百灵天平仪器有限公司），精密温控仪（TCA-808Q30R1R2，余姚仪表制造有限公司）。

3.1.2 实验方法

配制不同摩尔比的哌嗪与对甲酚的混合样、哌嗪与氯仿的混合样、哌嗪与对甲酚及氯仿三者的混合样。配好后取一定量的混合样密封于毛细管中。在黑暗的条件下，对装样毛细管进行拉曼光谱扫描，光谱的扫描范围为 $10 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。扫描积分时间选用 10 s，仪器分辨率为 2 cm^{-1} 。由

于 50 倍物镜对焦毛细管比较费时且信号较弱，所以本实验中采用比较容易对焦的 5 倍物镜。

配制不同摩尔比的哌嗪与对甲酚混合样进行拉曼光谱检测是为了对该反应进行初步研究，确定实验选用的特征峰。混合样中哌嗪与对甲酚的摩尔比分别为 0.149、0.296、0.429、0.679、0.866。在配制两者的混合样品时先按摩尔比称量好所需样品，然后对样品瓶进行加热。待固体混合样融化并充分反应后取一定的量密封于毛细管中进行拉曼光谱检测。为了研究哌嗪与对甲酚在氯仿中的反应情况，本文对哌嗪-氯仿二元系和哌嗪-对甲酚-氯仿三元系进行了拉曼光谱检测。每个三元系样品中溶剂氯仿的量保持不变，而哌嗪与对甲酚的摩尔比分别为 0.264、0.658、0.989、1.503、3.926。

本文涉及到的拉曼强度将采用峰高或峰面积计算。在进行定量分析时，并未对实验得到的拉曼光谱图进行曲线平滑等处理，因为处理后积分面积可能变小，导致计算值小于真实值。所以本文在处理数据时是直接得到的图谱上选择特征峰及其周围会对计算结果有影响的峰进行拟合计算，从而得到计算所需的特征峰峰高或峰面积。

3.2 结果与讨论

3.2.1 哌嗪-对甲酚

在使用拉曼光谱仪研究哌嗪与对甲酚混合样的同时，还对纯的哌嗪和纯的对甲酚进行了检测。实验获得哌嗪、对甲酚及两者混合样的拉曼光谱，如图 3-1 所示。

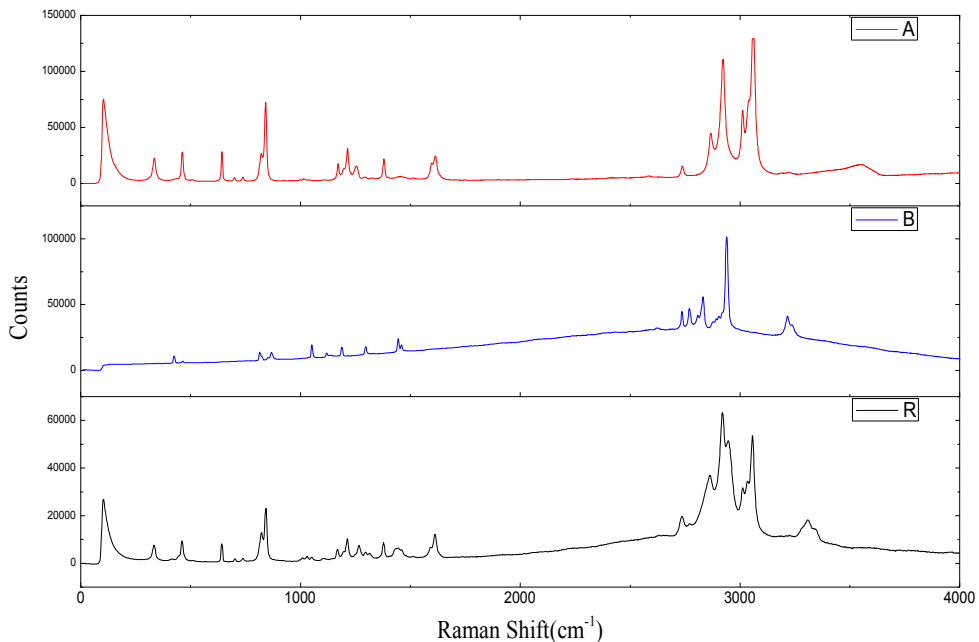


图 3-1 对甲酚 (A)、哌嗪 (B) 及其混合样 (R) 的实验拉曼光谱

从图 3-1 可以看出对甲酚的拉曼光谱图基线比较平，而哌嗪的拉曼光谱图基线出现比较明显的漂移，说明在对哌嗪检测时有比较强的荧光干扰。出现这样的现象是因为哌嗪易吸收空气中的水分，哌嗪样品吸收的这些水分使得其在拉曼光谱检测过程中产生了比较明显的荧光作用。哌嗪与对甲酚混合样的拉曼光谱图的基线没有出现较大的漂移，这说明对甲酚与哌嗪分子间的作用力

装订线

要比哌嗪与水分子之间的作用力强，这也可以从哌嗪与对甲酚缔合物晶体的拉曼光谱（见图 3-2）中看出。所以实验时样品中混有少量的水不会对哌嗪与对甲酚的反应研究产生影响。

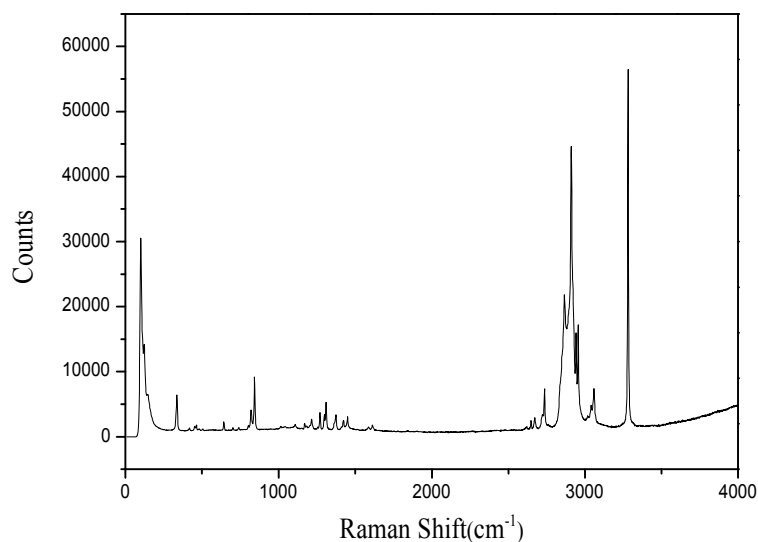


图 3-2 哌嗪-对甲酚缔合物晶体拉曼光谱

纯的对甲酚在 3200 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 范围内没有峰，这从理论计算结果和实验结果均可以看出。由 DFT 理论计算可知哌嗪在 3314.81 cm^{-1} 及 3314.89 cm^{-1} 处各有一个峰，分别为 N-H 的对称和非对称伸缩振动峰。而实验获得的哌嗪拉曼光谱中， 3200 cm^{-1} 附近有一个明显的双峰。在使用拉曼软件 Renishaw WIRE 2.0 对该峰进行拟合时发现，此处拟合成四个峰的效果较好，拟合图如图 3-3 所示。四个峰的位置分别为： 3214.64 cm^{-1} 、 3216.84 cm^{-1} 、 3238.44 cm^{-1} 和 3239.49 cm^{-1} 。实验值能拟合出四个峰，比理论计算多出两个峰，可能是由于哌嗪分子自缔合引起的。实验结果和理论计算结果存在差异，主要是因为分子间作用以及 DFT 理论方法计算与实际情况的差别。

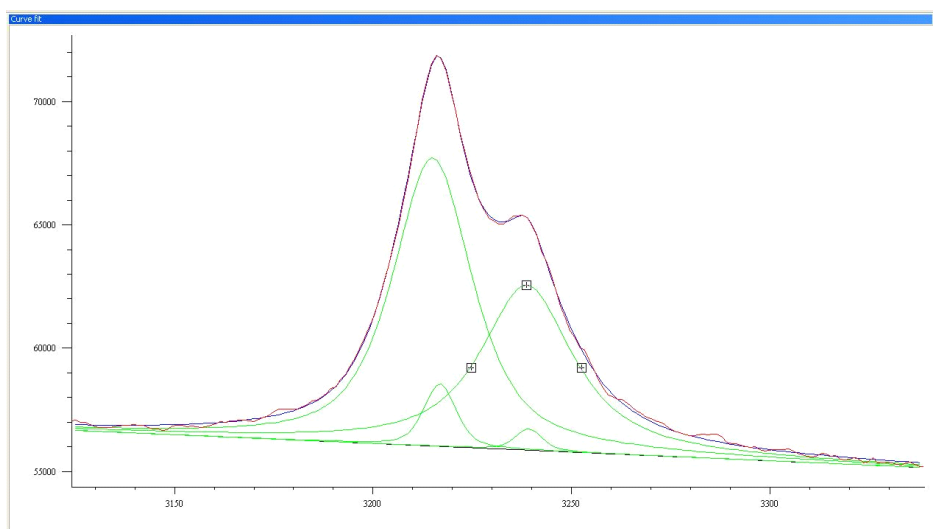


图 3-3 哌嗪 N-H 伸缩振动峰拟合图

装订线

实验得到各个混合样的拉曼光谱后对其进行逐段对比分析，研究图谱中各个峰的峰形、峰位置及峰强度等的变化规律。对比分析发现，随着样品中物质摩尔比的改变各个峰的强度发生了变化，这是运用拉曼光谱进行定量分析的基础。例如对甲酚的特征峰 643 cm^{-1} 的强度随着混合样中对甲酚的摩尔比增加而增强，如图 3-4 所示。随着摩尔比的改变，图谱中有一些峰的位置或峰形会有较明显的改变，如图 3-5 所示。

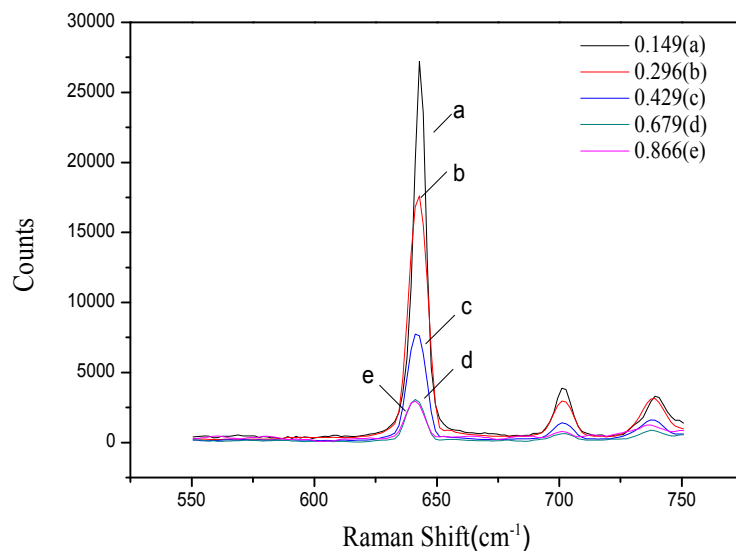


图 3-4 不同摩尔比的萘、对甲酚混合样拉曼光谱（ 550 cm^{-1} 至 750 cm^{-1} 段）

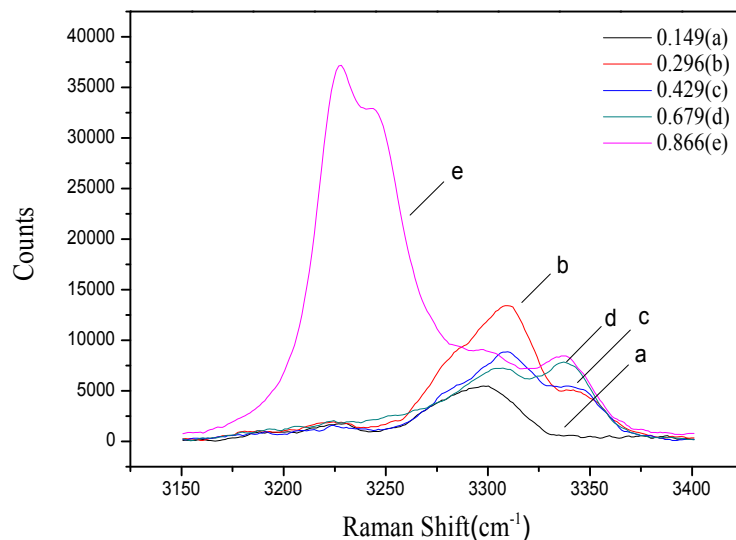


图 3-5 不同摩尔比的萘、对甲酚混合样拉曼光谱（ 3150 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 段）

从图 3-5 可以看出随着萘与对甲酚的摩尔比改变，此范围内的峰形发生了明显的变化。萘与对甲酚的摩尔比为 0.866 时的拉曼光谱中 3214.64 cm^{-1} 、 3216.84 cm^{-1} 、 3238.44 cm^{-1} 和 3239.49 cm^{-1} 处的峰很明显。而在萘与对甲酚的摩尔比为 0.149、0.296、0.429、0.679 时的拉曼光谱中，

这四个峰已经不能在 Renishaw WIRE 2.0 软件中拟合出来。纯哌嗪的拉曼光谱（图 3-1）是在对固态样品进行检测时获得的，混合样的拉曼光谱是在对样品加热融化后检测获得的。得到图 3-5 所示的拉曼光谱是因为在实验设定的温度下混合样的摩尔比为 0.866 时还有部分哌嗪没有融化与对甲酚混合均匀，而摩尔比为 0.149、0.296、0.429、0.679 的四个样品在检测时都已基本融化并混合均匀。从图 3-5 中还可以看出，随着混合样中哌嗪与对甲酚摩尔比的改变， 3250 cm^{-1} 右边的峰有着规律性的变化。所以本文确定选用此处哌嗪 N-H 伸缩振动特征峰来对该反应进行研究，进一步探索该特征峰的变化规律。

3.2.2 哌嗪-氯仿

哌嗪和对甲酚都能较好地溶于氯仿，所以实验中选用氯仿作为溶剂对两者的反应进行研究。为了研究氯仿对哌嗪 N-H 伸缩振动特征峰的影响，本文对不同摩尔比的氯仿与哌嗪混合样进行了拉曼光谱检测。测得不同样品的拉曼光谱如图 3-6 所示。从图 3-6 中可以看出氯仿在 3200 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 范围内没有峰，结合哌嗪的拉曼光谱可知，氯仿与哌嗪混合样拉曼光谱中此范围内的峰为哌嗪 N-H 伸缩振动的特征峰。使用 Renishaw WIRE 2.0 进行峰拟合，拟合得此处也有四个峰： 3303.31 cm^{-1} 、 3316.33 cm^{-1} 、 3336.47 cm^{-1} 和 3352.88 cm^{-1} 。说明哌嗪在氯仿中也有自缔合的情况。而随着哌嗪与氯仿摩尔比的改变，哌嗪的 N-H 伸缩振动特征峰只是峰强度发生了相应的变化，而该峰的位置和峰形并没有发生变化。

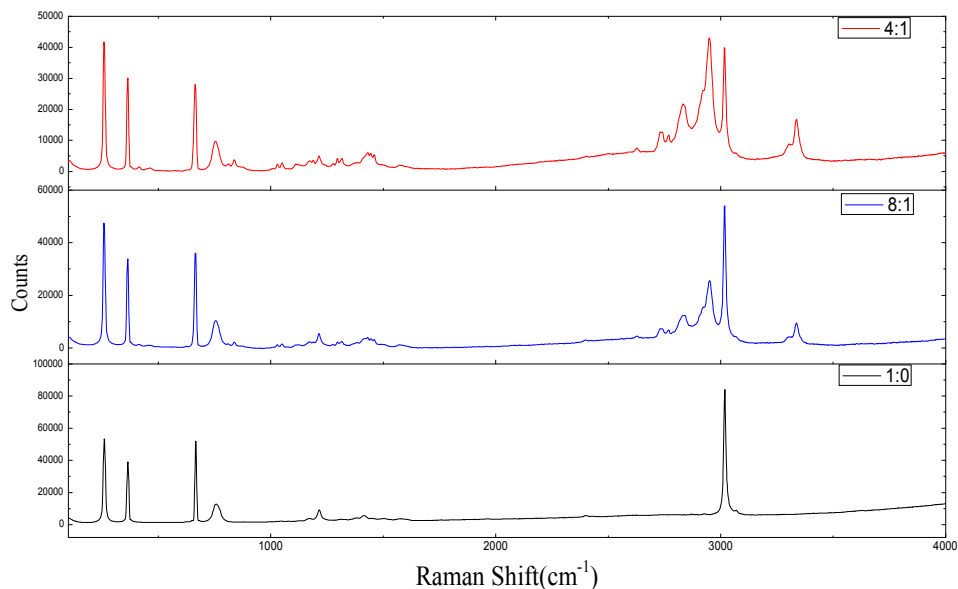


图 3-6 不同摩尔比的氯仿与哌嗪混合样拉曼光谱

从纯氯仿的拉曼光谱可以看出，氯仿在 3014 cm^{-1} 处有一个很强的峰，该峰为氯仿中 C-H 伸缩振动峰。选用 3014 cm^{-1} 处峰作为氯仿的特征峰、 3337 cm^{-1} 处峰作为哌嗪的特征峰，建立哌嗪和氯仿摩尔比与相对拉曼强度的关系。利用拉曼软件对这些谱图进行处理，得到不同摩尔比下哌嗪与氯仿的拉曼强度比，见表 3-1。

表 3-1 哌嗪与氯仿的摩尔比及拉曼强度比

$N_{3337\text{cm}^{-1}}/N_{3014\text{cm}^{-1}}$	$I_{3337\text{cm}^{-1}}/I_{3014\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3337\text{cm}^{-1}}/I_{3014\text{cm}^{-1}}$ (峰高)
0.100	0.274	0.114
0.160	0.453	0.181
0.198	0.556	0.240
0.249	0.711	0.299

假设哌嗪与氯仿特征峰的峰强度比为 $\frac{I_j}{I_R} = y$ ，分子数比为 $\frac{N_j}{N_R} = x$ ，拉曼截面比为

$\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_j}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_R} = \alpha$ 。根据哌嗪与氯仿的摩尔比和其特征峰的峰面积比 ($I_{3337\text{cm}^{-1}}$ 的值以四个峰的总

面积计算) 拟合得到直线如图 3-7, 直线的方程为 $y = 2.826x$, $R^2 = 0.999$ 。同理根据哌嗪与氯仿的摩尔比和其特征峰的峰高比拟合得到直线如图 3-8, 直线方程为 $y = 1.187x$, $R^2 = 0.999$ 。由峰面积和峰高两种拟合方法都可以用于定量分析, 但本文的实验中峰面积的拟合情况更好, 所以在后期定量计算方面均选用峰面积的拟合方法。由峰面积拟合的方法得到哌嗪与氯仿的相对拉曼截面比 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3337\text{cm}^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3014\text{cm}^{-1}}}$ 为 2.826, 这为氯仿中哌嗪的定量分析提供了依据。

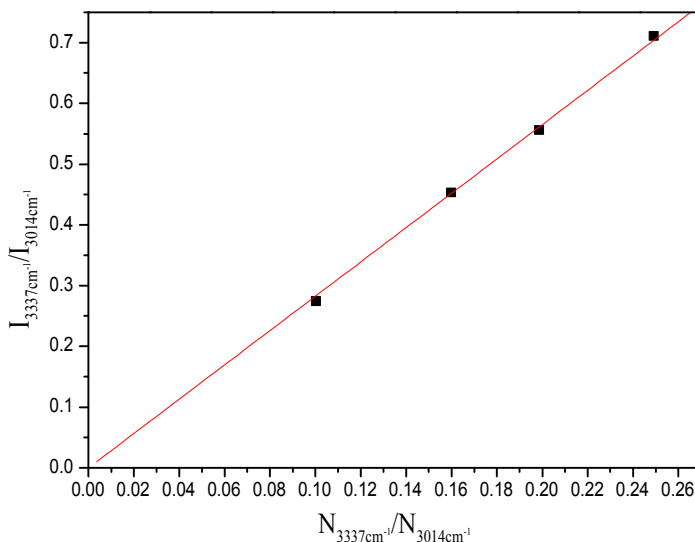


图 3-7 哌嗪与氯仿相对拉曼强度（峰面积）拟合图

装订线

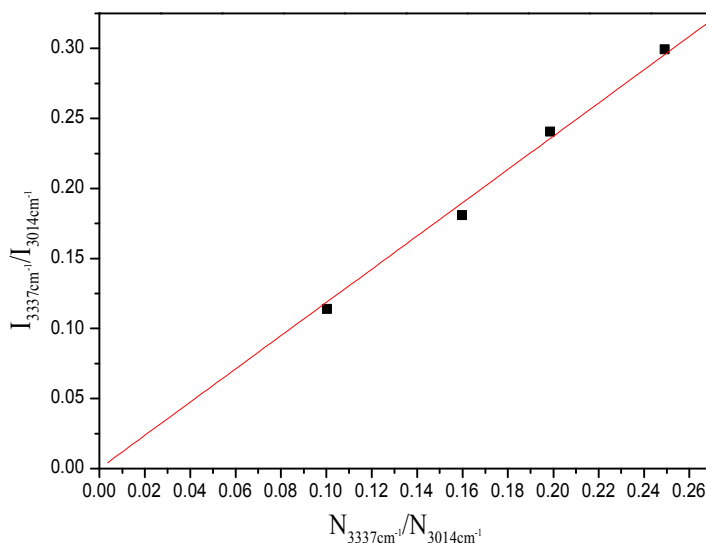


图 3-8 哌嗪与氯仿相对拉曼强度（峰高）拟合图

3.2.3 哌嗪-对甲酚-氯仿

通过实验检测得到样品的拉曼光谱后，同样对各个图谱进行逐段对比分析。结果表明在氯仿中，N-H 伸缩的特征峰也随着哌嗪与对甲酚摩尔比的变化而发生明显的变化，如图 3-9 所示。

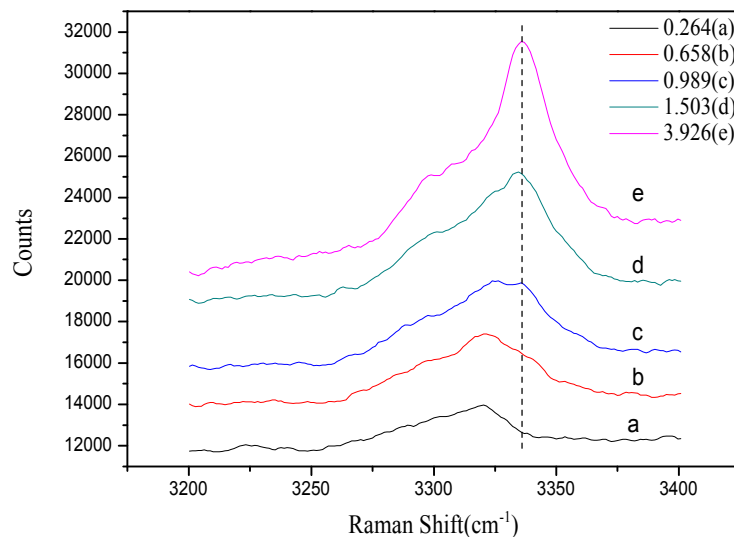


图 3-9 不同摩尔比的哌嗪、对甲酚混合样拉曼光谱（氯仿中）

利用 Renishaw WIRE 2.0 软件对图 3-9 中的各峰进行拟合，得到各自的峰位置情况。拟合结果表明，当氯仿中哌嗪与对甲酚的摩尔比为 0.989、1.503、3.926 时，该范围可以拟合出五个峰：3280 cm^{-1} 、3302 cm^{-1} 、3320 cm^{-1} 、3337 cm^{-1} 和 3352 cm^{-1} 。而当摩尔比为 0.658 时，3352 cm^{-1} 处

的峰在软件中已经拟合不出，而其他四个峰仍能拟合出来。当摩尔比为 0.264 时，在软件中只能拟合出前面三个峰。结合哌嗪与氯仿混合样的拉曼光谱分析可知， 3280 cm^{-1} 和 3320 cm^{-1} 位置处的两个峰是对甲酚与哌嗪缔合后产生的。从图 3-9 可以看出，当对甲酚的摩尔比增加时， 3337 cm^{-1} 和 3352 cm^{-1} 处峰的相对峰强度逐渐减小，而 3320 cm^{-1} 处峰的相对峰强度逐渐变大。当哌嗪与对甲酚的摩尔比较大时，只有少部分哌嗪与对甲酚进行反应生产缔合物，而当哌嗪与对甲酚的摩尔比较小时，多数哌嗪都与对甲酚缔合在一起，所以在摩尔比为 0.264 时 3337 cm^{-1} 和 3352 cm^{-1} 处峰已经不能在拉曼软件中拟合出来。

结合第 2 章的理论计算结果可知， 3320 cm^{-1} 处的峰为缔合物中的 N-H 伸缩振动特征峰，而 3337 cm^{-1} 处的峰为哌嗪中的 N-H 伸缩特征峰。所以在之后的动力学研究中，选用 3337 cm^{-1} 处的峰作为反应物哌嗪的特征峰，选用 3320 cm^{-1} 处的峰作为产物的特征峰。

3.3 本章小结

本章利用拉曼光谱仪对对甲酚与哌嗪的反应进行了初步的研究。通过对不同摩尔比的哌嗪、对甲酚混合样的拉曼光谱进行对比分析，结合上一章的理论计算，初步研究了拉曼光谱中 N-H 伸缩振动特征峰的变化情况。通过对哌嗪与氯仿混合样的研究，建立了哌嗪、氯仿摩尔比与其特征峰拉曼强度比的关系，得到相应的拉曼截面比并确定在之后的研究中选用峰面积拟合方法进行定量分析。同时还研究了氯仿对哌嗪 N-H 伸缩振动峰的影响，为研究氯仿中哌嗪与对甲酚的反应提供依据。对氯仿中哌嗪与对甲酚的反应进行研究时发现在 3320 cm^{-1} 处有新的峰生成，并确定选用此峰为哌嗪与对甲酚缔合物的特征峰来进行反应动力学研究。

4 对甲酚与哌嗪反应动力学研究

用化学方法将原料加工成产品，都可概括为三个组成部分，即：原料的预处理；进行化学反应；反应产物的分离与提纯^[39]。第二步为整个加工过程的核心，其余则是从属于他的。而第二步的关键在于反应器的设计与分析。为了获得进行工业反应器的设计和操作所必需的动力学知识，如反应模式、速率方程及反应活化能等等，动力学研究是必不可少的。

本章利用拉曼光谱仪实时在线监测哌嗪与对甲酚的反应，通过峰形、峰强度变化，结合动力学软件计算该反应的动力学数据。应用拉曼光谱法的一大优点就是不用接触样品，也不需要样品进行预处理即可进行物质浓度的监测。因此该法可在哌嗪与对甲酚混合样品反应的同时，不接触样品即可对其进行分析。

4.1 实时在线拉曼光谱动力学研究

化工生产中，当生成物和反应物的浓度达到一定的比例时，生成物和反应物的浓度往往不再随时间而有显著变化，即达到了动态平衡。怎样用较短的时间，消耗尽可能低的能源成本，获得最高效率的产物是生产中十分关注的。为了监控化学反应进行的程度，可以根据不同的情况采取不同的物理、化学方法进行实时监测。在很多情况下，从反应开始就需要每隔一定的时间间隔进行取样、预处理、分离提纯等工作，得到样品后再进行定性或定量的化学分析。最终得到产物和反应物的浓度随时间变化的关系，以确定最佳的生产条件。这样的方法检测周期比较长，在反应过程变化很快的情况下，不能及时得到所需要的信息，不能够真正实现实时控制。在现有的分析实验手段中，拉曼光谱法是能实时在线同时无干扰的测量各组分的浓度变化的好方法。

Trueba等人^[40]将实时在线拉曼光谱法用于检测TBAB半笼型水合物上 H_2 的储存量，进而研究其形成动力学。他们在拉曼光谱仪装上探针，实验中将探针直接与反应物接触不用取样就可以实时监测反应过程中的变化情况，这样得到的结果更加符合工业条件。最后得出结论， H_2 的储存速率在较高压力和浓度下更快。

Shane Parnell等人^[41]利用实时在线拉曼光谱法对聚氨酯聚合反应进行实时在线检测，以此研究该反应的动力学参数。他们将利用拉曼光谱法得到的动力学数据和利用差示扫描量热法得到的数据以及文献数据进行比较，发现结果都非常相近。得出结论，实时在线拉曼光谱法是研究聚氨酯反应动力学的一个好方法。

刘东风等^[42]利用实时在线拉曼光谱法对乙酸乙酯合成反应进行实时在线检测。他们研制了一种光纤探头，不需分离样品即可远程监控化学反应中各组分的拉曼光谱随时间的变化。光谱特征谱线的强度与反应中各物质的浓度有关，可用来测量转化率、产品质量等重要指标。

逆命题是近年来发展的一门学科，用于研究物理现象建立模型获得物理参数过程中的逆向命题。传统的正命题是将已知的物理常数或系数通过物理模型描述特定的物理量随时间、空间的变化。逆命题是正命题的逆向过程，即通过已知的物理量随时间、空间变化的条件下寻找其数学模型和物理系数的过程^[43,44]。通过这种过程寻找得到的结果有时并不是唯一的，逆命题由于其不确定性又常常被称为“问题命题”。

逆命题最初由Tikhonov等^[44]提出，他们指出逆命题具有“问题性”，具体包括以下几个方面。

(1) 唯一性不确定。通过实验所测量的数据是有限的，即维数是有限的，而物理模型是无限的。

通过有限外推无限，或许有很多种可能，也就意味着同一组测量数据可能适用于几个甚至无数多个物理模型。(2) 稳定性不确定。在对一个物理变量的测定过程的中，不可避免的会出现测量偏差。在对测量数据进行回归运算的过程中，由于这些偏差的存在会使得结果发散造成无解。(3) 回归值不确定。物理变量和物理系数处于不同的Hilbert 空间，会造成不确定的残留偏差。

尽管逆命题有很多不确定因素，但是能在某些方面很好地应用，如在过程优化和过程控制中逆命题的唯一性不是必需的。并且在某些特定的条件约束下，命题的惟一性是可以存在的。A. Khaidarov 等^[45] 证明了在椭圆型偏微分方程中，如果所需确定的方程系数至少独立于一个空间坐标变量，测定值至少落在方程定义域的一条边界上，则可以保证系数确定命题的惟一性。

黄民等^[46]提出一种全新的气相均相反应动力学的研究方法。利用实时在线拉曼光谱的点测量特点，将所测得的气相浓度和温度值通过逆命题运算对气相均相反应过程直接去卷积，确定过程的物理和化学系数。采用实时在线拉曼光谱测量与动力学研究的软件和逆命题的运算方法的结合的方法获得了稳定态下三甲基镓和高纯氮二元系中组分浓度扩散系数和气相均相反应速度常数，得到的结果与文献结果相当一致，证明了该方法的可行性。

4.2 实时在线拉曼光谱实验

4.2.1 试剂与仪器

试剂：对甲酚（进份98%，国药集团化学试剂有限公司），哌嗪（无水，国药集团化学试剂有限公司），氯仿（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）。

仪器：显微共聚焦拉曼光谱仪（Invia，英国 Renishaw 公司），电子分析天平（LP123A，常熟百灵天平仪器有限公司），精密温控仪（TCA-808Q30R1R2，余姚仪表制造有限公司）。

4.2.2 实验方法

在进行反应机理探索时，先研究了哌嗪自缔合的情况，将哌嗪与氯仿的混合样分别在 55 °C、65 °C 下加热 2 小时后进行拉曼光谱检测。然后配制了哌嗪与对甲酚摩尔比为 0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.2、1.5、2.0、3.0 的 10 个样品进行了拉曼光谱扫描，扫描范围为 10~4000 cm^{-1} 。为了进一步研究又配制了 8 个样品研究不同浓度配比下哌嗪与对甲酚的反应情况，每个样品的具体配比如表 4-1 所示。因为实验选用的特征峰均在波数较大的范围内，对这 8 个样品进行检测时选择中心为 3100 cm^{-1} 的一段进行扫描，每个样品的拉曼光谱由积分时间为 4 s 时 25 次静态扫描累加所得。这些样品均在在 60 °C 下密闭反应 4 个小时后再进行拉曼光谱扫描。

表 4-1 不同浓度配比的混合样

样品序号	哌嗪 (g)	对甲酚 (g)	氯仿 (g)
1	0.042	0.539	2.386
2	0.083	0.552	2.413
3	0.128	0.551	2.389
4	0.171	0.532	2.386
5	0.213	0.544	2.403
6	0.255	0.534	2.388
7	0.304	0.545	2.379
8	0.344	0.544	2.398

因为实验中需要在加热样品使其反应的同时对样品进行监测，所以设计了一套装置与拉曼光谱仪连用。装置的结构简图如图 4-1 所示。

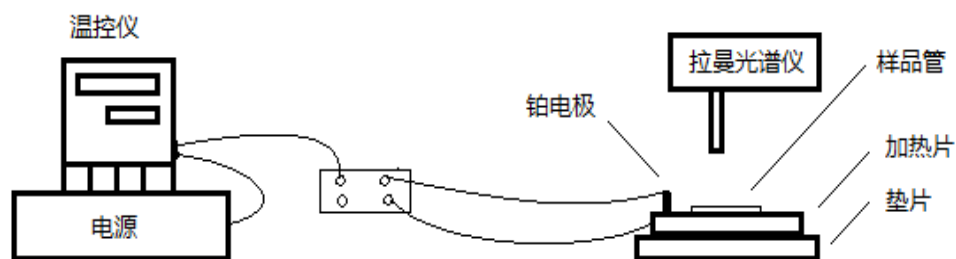


图 4-1 拉曼实时在线检测装置简图

由于本课题研究的酚类物质的气味比较大，所选用的溶剂氯仿又容易挥发，所以要求反应在密闭的反应器中进行。实验中使用法兰装置将不锈钢盒和玻璃片连接而得到密封性很好的反应器。但较多样品在升温阶段需要磁力搅拌实现受热均匀，反应器、加热器和磁力搅拌器组成的一套装置尺寸较大，在空间有限的拉曼光谱仪样品台上无法连用。所以，实验中最终选用了毛细管来作为反应器进行实时监测。

为了研究反应物浓度对反应的影响，本文配制了哌嗪与对甲酚摩尔比分别为 0.2、0.4、0.6、0.8 的混合溶液在 55 °C 下进行反应。为了研究温度对反应的影响，本文配制了哌嗪与对甲酚摩尔比为 0.6 的混合溶液分别在 50 °C、55 °C、60 °C、65 °C 下进行反应。每次配制样品前先将拉曼光谱仪开启预热一段时间使其稳定同时将加热片升到所需反应温度。配制好混合溶液后将其一部分封入毛细管，然后迅速把毛细管放在已经升至所需反应温度的加热片上进行反应并实时监测。反应的前一段时间每隔 3 分钟对样品进行一次拉曼光谱扫描，后一段时间每隔 5 分钟扫描一次。每次扫描时选择去除宇宙线（cosmic ray），扫描的中心选在 3100 cm^{-1} 处。

4.3 结果和讨论

4.4.1 反应机理探索

实验得到哌嗪与氯仿混合样在不同温度下的拉曼光谱，如图 4-2 所示。从图 4-2 可以看出，不同温度下 N-H 伸缩振动峰的峰形没有明显变化，表明哌嗪自缔合平衡没有发生较大的移动。

实验得到各样品的拉曼光谱后，用 Renishaw WIRE 2.0 进行峰拟合，得到各个峰的拉曼强度变化情况。然而在 3200 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 范围内的这几个峰的位置离得很近，峰与峰之间有部分重叠，而使用 Renishaw WIRE 2.0 软件进行峰拟合时不能精确地将这几个峰分开。在峰拟合时单个峰的位置、强度等就会受到附近峰的影响，所以拟合得到的峰强度有一定的误差。为了确认哌嗪与对甲酚反应的最佳摩尔比，本文先对这几个峰的总面积变化进行了分析。

本文先对哌嗪与对甲酚摩尔比为 0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0、1.2、1.5、2.0、3.0 的 10 个样品进行了拉曼光谱扫描，扫描范围为 10~4000 cm^{-1} 。对各个样品的拉曼光谱进行处理后，得到苯环伸缩振动峰（1613 cm^{-1} ）和 N-H 伸缩振动峰（3200 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 范围内的几个峰）的强

度变化情况。建立两者相对拉曼强度比与相对摩尔比的关系图，如图 4-3 所示。从图 4-3 可以发现两者并不是线性关系，而是在摩尔比为 0.6 时出现了一个折点。为了进一步研究该折点的情况，本文以 3100 cm^{-1} 为中心对摩尔比为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 的 8 个样品进行更细致的扫描。将各样品的实验拉曼光谱用软件处理后，获得所需数据。以该范围内几个峰的总峰面积与氯仿 C-H 伸缩振动峰的峰面积的比值 $I_{\text{tot}} / I_{3014\text{cm}^{-1}}$ 为纵坐标，以哌嗪与氯仿的摩尔比 $N_{\text{tot}} / N_{3014\text{cm}^{-1}}$ 为横坐标作图，如图 4-4 所示。

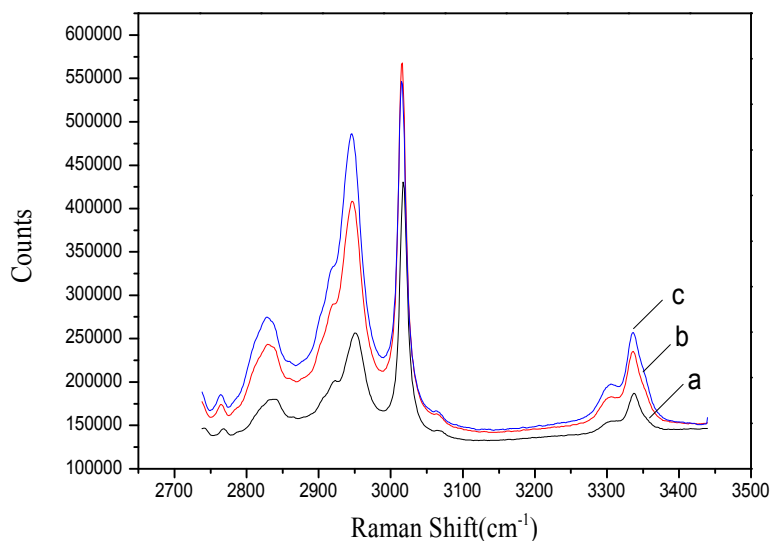


图 4-2 室温 (a)、55 °C (b)、65 °C (c) 时哌嗪与氯仿混合样拉曼光谱

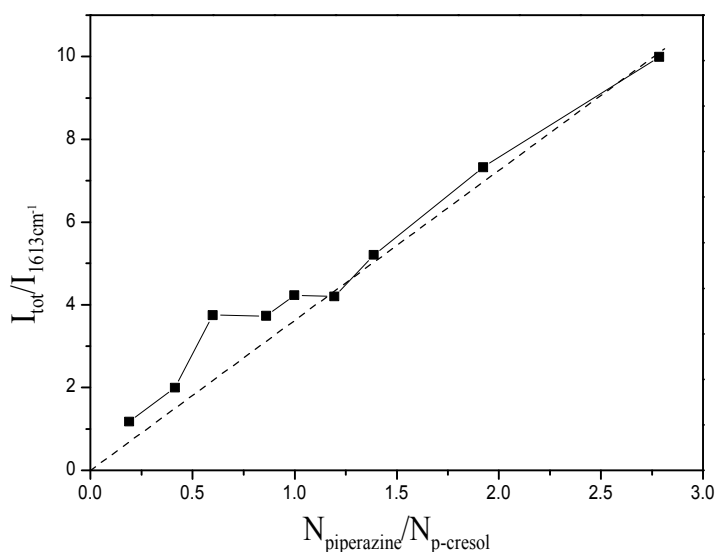


图 4-3 相对拉曼强度比与哌嗪、对甲酚摩尔比关系图

装 订 线

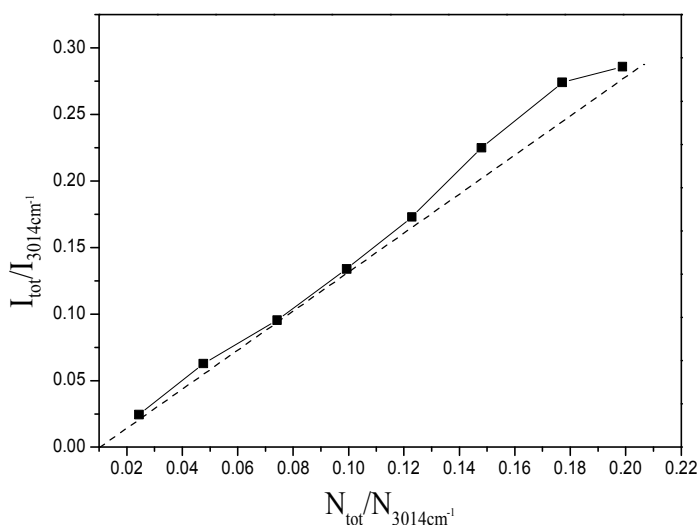


图 4-4 相对拉曼强度比与哌嗪、氯仿摩尔比关系图

在第 3 章对哌嗪与氯仿混合样研究时发现，哌嗪 N-H 伸缩振动峰的总峰面积与氯仿 C-H 伸缩振动峰的峰面积的比值和哌嗪与氯仿的摩尔比呈线性关系（图 3-6）。而从图 4-4 可以看出 $I_{tot} / I_{3014cm^{-1}}$ 与 $N_{tot} / N_{3014cm^{-1}}$ 并不是线性关系，这是因为在加入对甲酚后，在 3200 cm^{-1} 至 3400 cm^{-1} 范围内多出了缔合物的 N-H 伸缩振动峰，此时的总峰面积包括了该新峰的峰面积。由公式 (3-2) 有：

$$\begin{aligned} \frac{I_{tot}}{I_{3014cm^{-1}}} &= \frac{I_{3320cm^{-1}} + I_{3337cm^{-1}}}{I_{3014cm^{-1}}} \\ &= \frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3320cm^{-1}} \cdot N_{3320cm^{-1}} + (\partial\sigma/\partial\Omega)_{3337cm^{-1}} \cdot N_{3337cm^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3014cm^{-1}} \cdot N_{3014cm^{-1}}} \end{aligned} \quad (4-1)$$

令 $(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3320cm^{-1}} = \beta \cdot (\partial\sigma/\partial\Omega)_{3337cm^{-1}}$ ，代入 (4-1) 可得：

$$\frac{I_{tot}}{I_{3014cm^{-1}}} = \frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3337cm^{-1}} \cdot (\beta \cdot N_{3320cm^{-1}} + N_{3337cm^{-1}})}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3014cm^{-1}} \cdot N_{3014cm^{-1}}} \quad (4-2)$$

将 $N_{3337cm^{-1}} = N_{tot} - N_{3320cm^{-1}}$ 代入 (4-2) 得：

$$\frac{I_{tot}}{I_{3014cm^{-1}}} = \frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3337cm^{-1}} \cdot N_{tot}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3014cm^{-1}} \cdot N_{3014cm^{-1}}} + \frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3337cm^{-1}} \cdot (\beta - 1) \cdot N_{3320cm^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3014cm^{-1}} \cdot N_{3014cm^{-1}}} \quad (4-3)$$

令 $\frac{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3337cm^{-1}}}{(\partial\sigma/\partial\Omega)_{3014cm^{-1}}} = k$ ，代入 (4-3) 可得：

$$\frac{I_{tot}}{I_{3014cm^{-1}}} = k \frac{N_{tot}}{N_{3014cm^{-1}}} + k \frac{(\beta - 1) \cdot N_{3320cm^{-1}}}{N_{3014cm^{-1}}} \quad (4-4)$$

令 $N_{3320cm^{-1}} = \alpha \cdot N_{tot}$ ，代入 (4-4) 可得：

装 订 线

$$\frac{I_{\text{tot}}}{I_{3014\text{cm}^{-1}}} = k[1 + \alpha \cdot (\beta - 1)] \frac{N_{\text{tot}}}{N_{3014\text{cm}^{-1}}} \quad (4-5)$$

由于 α 是随着哌嗪与对甲酚摩尔比的改变而发生变化的，从式(4-5)也可以得出 $I_{\text{tot}} / I_{3014\text{cm}^{-1}}$ 与 $N_{\text{tot}} / N_{3014\text{cm}^{-1}}$ 不是线性关系。这就解释了为何出现图 4-4 所示的情况，并确定了哌嗪与对甲酚反应的最佳摩尔比约为 0.6:1。

通过对各个样品的峰拟合结果进行对比分析，进一步确认了 3320cm^{-1} 处出现的峰为哌嗪与对甲酚缩合物中的 N-H 伸缩振动特征峰。以缩合物的特征峰与氯仿的特征峰的拉曼强度比 $I_{3320\text{cm}^{-1}} / I_{3014\text{cm}^{-1}}$ 为纵坐标，以哌嗪与对甲酚的摩尔比 $N_{\text{piperazine}} / N_{\text{p-cresol}}$ 为横坐标作图，如图 4-5 所示。从图 4-5 中可以看出：在哌嗪与对甲酚的摩尔比小于 0.6 时，缩合物产量随着摩尔比变大而明显增加；当哌嗪与对甲酚的摩尔比大于 0.6 时，随着摩尔比的改变缩合物产量变化不大。由此可得，在使用哌嗪分离甲酚混合物时，加入的哌嗪与甲酚混合物中对甲酚的最佳摩尔比约为 0.6:1。同时确认了缩合物中对甲酚与哌嗪的分子数之比为 2:1，这与文献结果吻合。

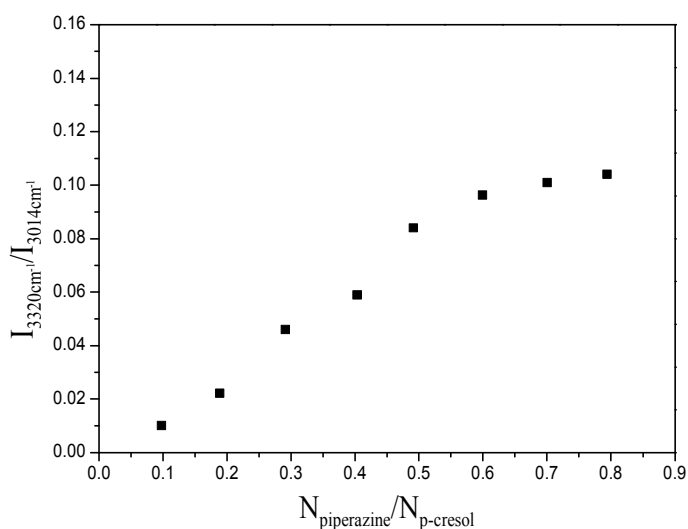


图 4-5 缩合物产量与哌嗪、对甲酚摩尔比关系图

摩尔比为 0.5、0.6、0.7 及 0.8 的样品在室温下结晶，得到的晶体如图 4-6 所示，晶体的拉曼光谱如图 4-7 所示。说明本文的研究对使用哌嗪结晶法分离甲酚异构体的工艺具有指导意义。

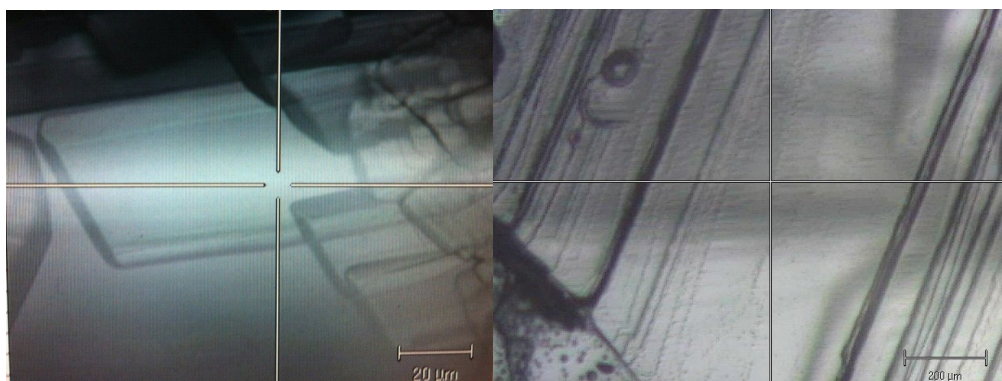


图 4-6 哌嗪-对甲酚晶体图

装 订 线

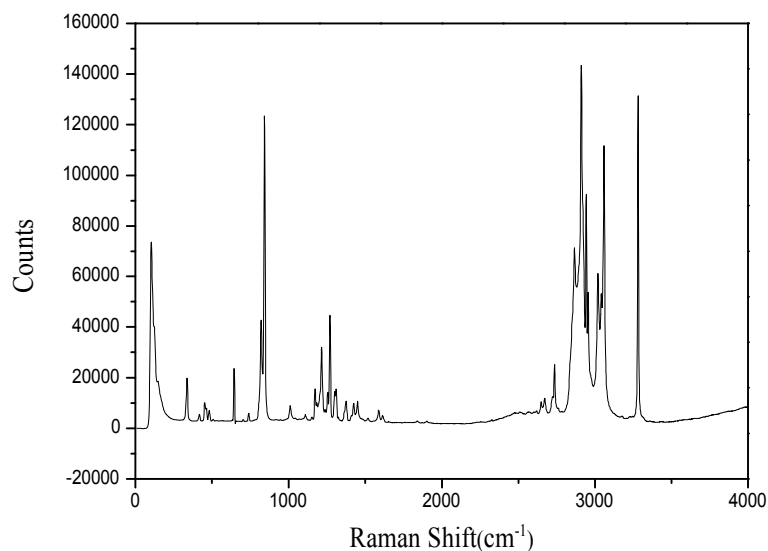
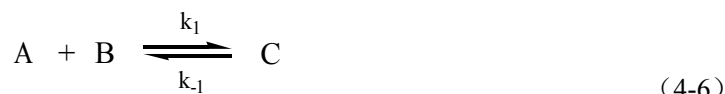


图 4-7 哌嗪-对甲酚缔合物晶体拉曼光谱

由以上结论推测哌嗪与对甲酚反应的具体过程如下所示：



其中A 为哌嗪，B 为对甲酚，C 为对甲酚-哌嗪1:1 缔合物，R 为对甲酚-哌嗪2:1 缔合物。并且假设第一步反应很快，能迅速达到平衡，而第二步反应速率较慢。所以反应的速率为

$$\frac{dC_R}{dt} = k_2 C_C C_B \quad (4-8)$$

而由第一步反应有

$$C_C = \frac{k_1}{k_{-1}} C_A C_B \quad (4-9)$$

将式（4-9）代入式（4-8）中，得

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_A C_B^2 = k C_A C_B^2 \quad (4-10)$$

Polymath 软件是Michael B. Cutlip 等人为化工类专业学生开发的一种用于工程计算和数值分析领域的软件包。应用该软件处理化工计算具有处理数据速度快，能灵活选择和修改参数的特点。根据哌嗪与对甲酚反应的可能机理和特征峰拉曼强度随时间的变化情况，结合该软件进行模拟计算，可以求得反应速率常数进而验证反应机理。

4.4.2 反应物浓度的影响

由于多数有机物中都有 C-H 伸缩振动，而且 C-H 振动有倍频峰存在，所以一般不作为内标。

装订线

此系统中氯仿的 C-H 峰与哌嗪及对甲酚的 C-H 峰的位置离得较开，且此峰在波数较大的位置，权衡考虑本文选用氯仿 C-H 伸缩振动峰作为内标，研究缔合物 N-H 伸缩振动峰与该峰的拉曼强度比随时间的变化情况。利用实时在线拉曼光谱获得实时反应情况。拉曼图谱经拟合处理后，得到不同反应物浓度下特征峰相对拉曼强度随反应时间的变化情况，如图 4-8 至 4-11 所示。

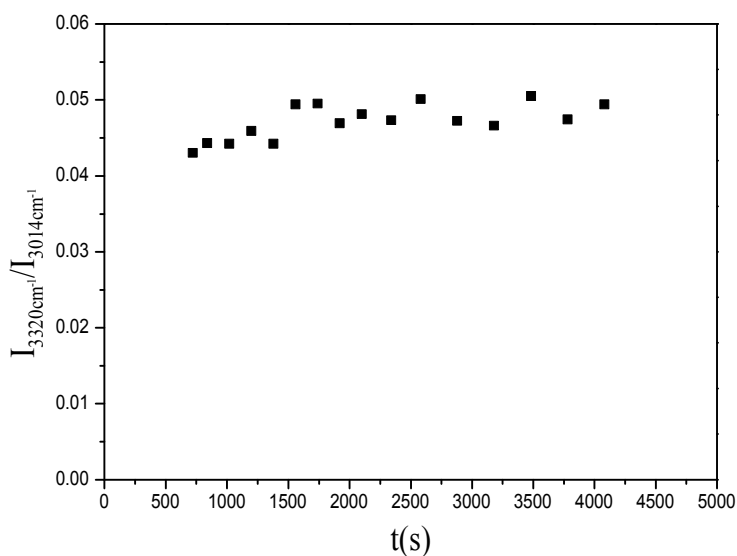


图 4-8 摩尔比为 0.2 时相对拉曼强度随时间变化

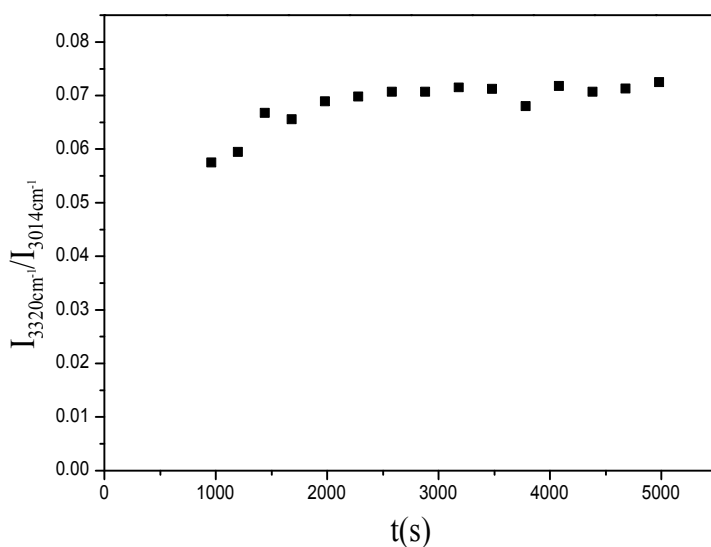


图 4-9 摩尔比为 0.4 时相对拉曼强度随时间变化

装
订
线

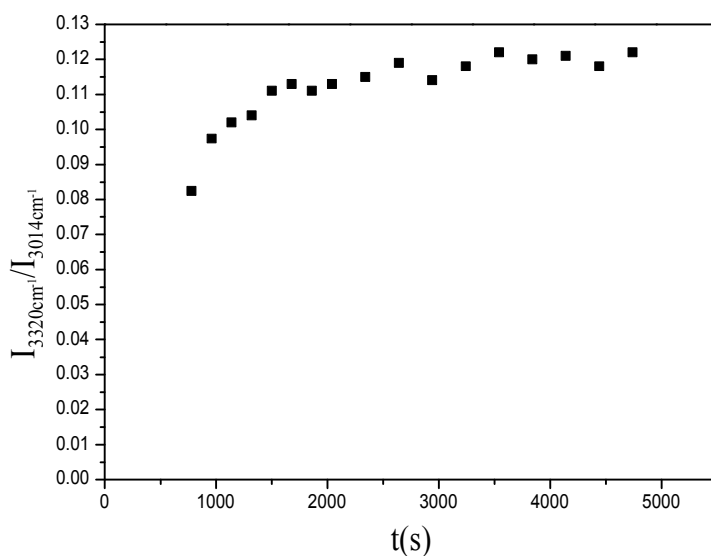


图 4-10 摩尔比为 0.6 时相对拉曼强度随时间变化

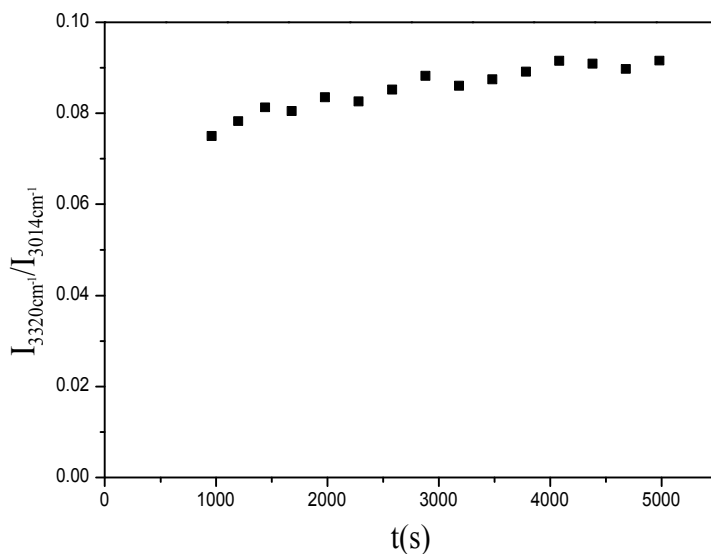


图 4-11 摩尔比为 0.8 时相对拉曼强度随时间变化

从图 4-8 至 4-11 可以看出，在哌嗪浓度较低时，达到相对拉曼强度最大值的时间减少。但因为本课题研究的最终目的是用于甲酚结晶分离，所以浓度的选择主要决定于固液相图及前面不同摩尔比下反应情况的讨论。为优化液相及晶体中 2:1 的缔合物生成，在使用哌嗪分离甲酚混合物时，加入的哌嗪与甲酚混合物中对甲酚的摩尔比以 0.6:1 为佳。

装 订 线

4.4.3 反应温度的影响

实验得到不同反应温度下特征峰相对拉曼强度随反应时间的变化情况，如图 4-10 及 4-12 至 4-14 所示。

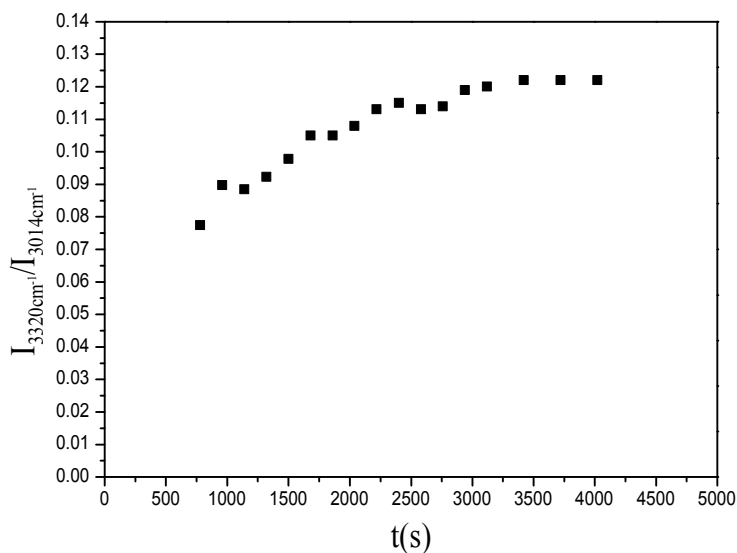


图 4-12 反应温度为 50 °C 时相对拉曼强度随时间变化

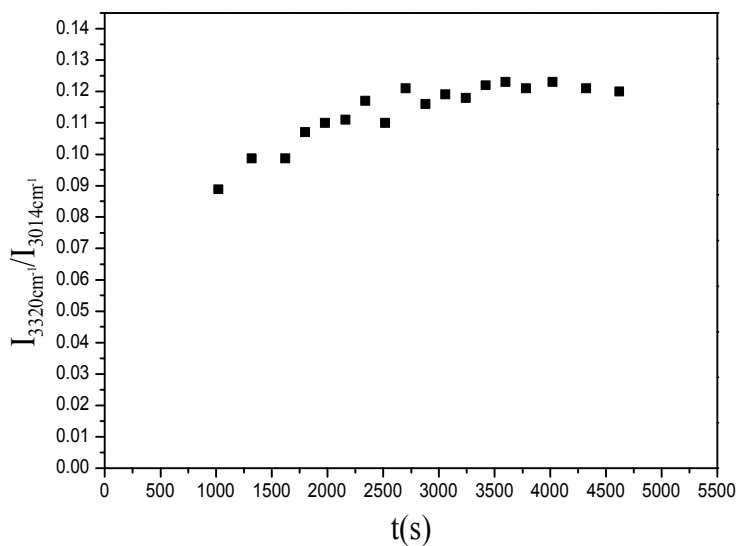


图 4-13 反应温度为 60 °C 时相对拉曼强度随时间变化

装 订 线

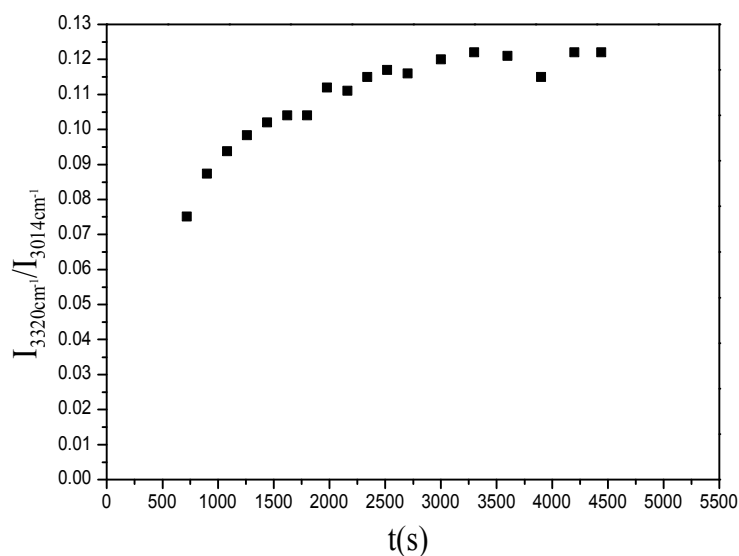


图 4-14 反应温度为 65 °C 时相对拉曼强度随时间变化

从图 4-10、4-12、4-13、4-14 中可以看出，随着反应温度的升高，达到相对拉曼强度最大值的时间减少，说明反应速率随温度升高而增加。在 55 °C 至 65 °C 的温度范围内该缔合反应达到平衡所需时间约为 50 min，这与余慧英^[21]硕士论文中尿素与间甲酚缔合反应所需时间接近。

反应速率方程式，阿伦尼乌兹方程式，是一阶微分方程式。本实验所使用的反应器应属于理想间歇式，其积分形式应符合一阶积分模型的特征曲线，即，其时间常数为积分值达到最终值 63% 的时间，且总反应时间达到 5 倍时间常数时积分值达到最终值的 99%。因此，取样时间小于 3 至 5 个时间常数，既是有效实验值，模型唯一性可以得到保证。

4.4 本章小结

本章研究了不同温度下哌嗪自缔合的情况，发现温度对哌嗪自缔合平衡的影响不大。通过对不同配比的混合样进行研究，确定了哌嗪与对甲酚反应的最佳摩尔比约为 0.6:1，同时确认了缔合物中对甲酚与哌嗪的分子数之比为 2:1。本章通过实时在线拉曼光谱法得到了不同反应物浓度和不同反应温度下缔合物特征峰的相对拉曼强度随时间的变化情况。

5 结论和展望

5.1 结论

本论文通过密度泛函理论计算和拉曼光谱实验对对甲酚与哌嗪的反应进行研究。运用密度泛函理论对对甲酚、哌嗪及其缔合物分子的结构进行了优化，并利用高斯软件计算了各自的分子理论振动，得到其理论拉曼光谱。利用拉曼光谱实时在线对对甲酚与哌嗪的反应过程进行研究，建立了一种利用拉曼光谱连续实时在线监测反应的方法。本文主要得到如下结论：

(1) 采用DFT(B3LYP)方法对对甲酚、哌嗪及其缔合物分子的结构进行优化，并对各自的分子振动频率进行了理论计算，然后运用Gaussian View5.0 软件对计算结果中的简正振动模式进行可视化处理。将理论计算结果乘上一个校正因子0.9378 后得到的结果与实验值基本一致。

(2) 哌嗪与对甲酚是通过氢键 O-H \cdots N 缔合在一起的，在该氢键中哌嗪分子的 N 是质子受体而对甲酚给出质子。该氢键的形成使得对甲酚 O-H 伸缩振动和哌嗪 N-H 伸缩振动的频率发生了改变，在拉曼光谱中表现为相应的特征峰位置发生了移动。理论计算表明 O-H 伸缩特征峰从 3694 cm⁻¹ 的位置移到了 3074 cm⁻¹ 的位置，N-H 伸缩特征峰从 3314 cm⁻¹ 的位置移到了 3289 cm⁻¹ 的位置。

(3) 通过对哌嗪与氯仿混合样的研究，建立了哌嗪、氯仿摩尔比与其特征峰拉曼强度比的定量关系，得到其相对拉曼截面比为 2.826。通过对氯仿中哌嗪与对甲酚摩尔比不同的样品进行研究，结合理论计算的结果，确定 3320 cm⁻¹ 处的峰为哌嗪与对甲酚形成的缔合物中 N-H 伸缩振动峰。

(4) 通过对不同浓度配比下哌嗪与对甲酚反应的研究，初步确定了哌嗪与对甲酚反应的最佳摩尔比约为 0.6:1，缔合物中对甲酚与哌嗪的分子数之比为 2:1。运用实时在线拉曼光谱监测了不同反应物浓度和不同反应温度下哌嗪与对甲酚的反应过程，得到了缔合物特征峰的相对拉曼强度随时间的变化情况。

5.2 展望

本课题进一步的工作将从以下方面开展：

(1) 根据逆命题理论框架对反应动力学系数进行回归，得到相应的指前因子与活化能等动力学参数。

(2) 通过 N-H 伸缩振动特征峰的拉曼强度与浓度的关联验证推测的反应机理。

参考文献

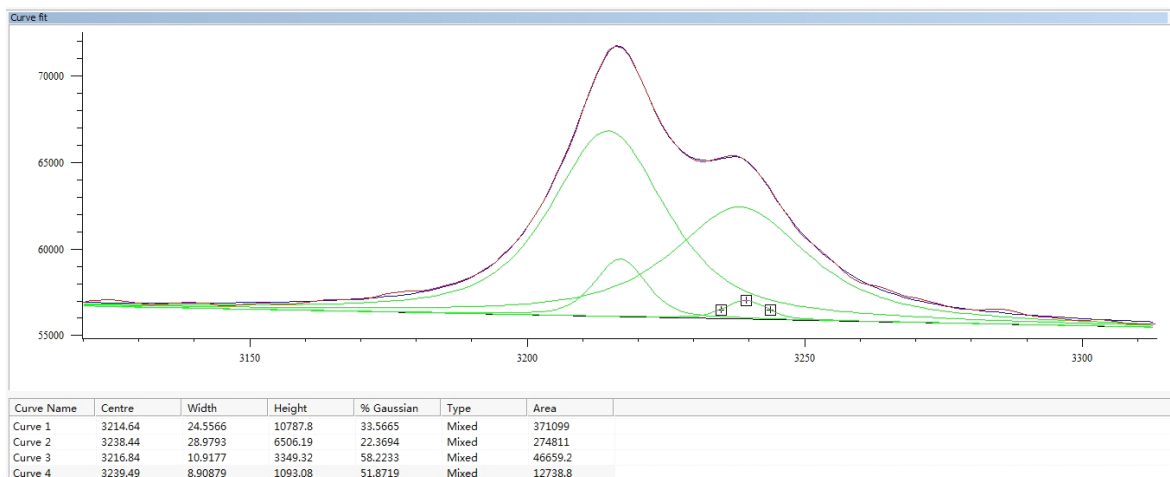
- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [2] 王延吉, 赵新强. 化工产品手册: 有机化工原料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 于庆勇, 丑晓玉, 徐春辉, 等. 邻甲酚的合成与应用[J]. 辽宁化工, 2008, 37(2): 113-117.
- [4] 顾伟. 热点有机中间体生产与市场评析(一)[J]. 化工中间体, 2002, 20: 4-6.
- [5] 吕咏梅. 甲酚生产现状与发展趋势[J]. 四川化工, 2003, 6(6): 32-38.
- [6] 中国化工产品大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [7] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology[M]. New York, John Wiley & Son Inc, 1997.
- [8] 杨华. 甲酚的开发与市场前景[J]. 精细化工原料及中间体, 2005, 8: 25-29.
- [9] 吕京鹏, 曹祖宾. 中低温煤焦油馏分油的酚抽提精制工艺研究[J]. 煤化工, 2007, 1: 55-57.
- [10] 刘建华. 低温焦油中二甲酚的提取[J]. 煤炭技术, 2003, 22(3): 101-102.
- [11] Kharlam G D, Churkin Y V. Phenols (in Russian)[J]. Khimiya, Moscow, 1974.
- [12] Markus G A, Antonova A N, Grigoriev S M, et al. A method for the separation of m- and p-cresol[J]. Otkrytiya Izobreteniya, 1970, 31: 29-30.
- [13] Walker C A. Separation of m- and p-cresols by liquid-liquid extraction[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1950, 42: 1226-1229.
- [14] Grigoriev S M, Kostyuk V A, Mikhailova G S, et al. A method for the extractive separation of a mixture containing m- and p-cresols[J]. Otkrytiya Izobreteniya, 1967, 8: 24-25.
- [15] Kiseleva E N, Belyaeva V A, GelPerin N I, et al. A method for the separation of mixture containing m- and p-cresols. [J]. Otkrytiya Izobreteniya, 1970, 4: 25.
- [16] 邓国才, 崔春需, 马之福, 等. 对甲酚与间甲酚的分离[J]. 天津化工, 1995, 4: 12-15.
- [17] Richard W N, Donald H R. Process for the separation of cresol isomers[P]. US 3969422, 1976-07-13.
- [18] Tasaka A, Hosaka H. Method for separation of m- or p-cresol[P]. US 4032581, 1977-06-28.
- [19] 宋晓敏, 陈源光. 间甲酚的分离精制[J]. 现代化工, 1997, 17(6): 28.
- [20] Hosaka H, Ebara K, Suda H, et al. Method for producing pure m-cresol[P]. US 3855195, 1974-12-17.
- [21] 余慧莺. 工业混合间、对甲酚结晶分离的研究[D]. 上海: 同济大学, 2012.
- [22] 包铁竹, 曾凡礼等. 络合萃取结晶法分离提纯对甲酚工艺[P]. CN 1127241A, 1996-07-24.
- [23] Donald R S, Wilkinsbury, et al. Separation of phenols and alkylated products thereof[P]. US 2297588, 1942-09-29.
- [24] Hubert S D, Hans B D. Process of the separation of mixtures containing cresols and xylenols [P]. DE 1153027, 1963-08-22.
- [25] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Phys. Rev. B, 1964, 136: 864-871.
- [26] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review A, 1965, 140: 1133-1138.
- [27] Sham L J, Kohn W. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas[J]. Physical Review A, 1966, 145: 561-567.
- [28] Foresman J B, Frisch E. Exploring chemistry with electronic structure methods[J]. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1993.
- [29] Becke A D. Density functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. Physical Review A, 1988, 38: 3098-3104.
- [30] Ruchita S D, Agrawal Y K. Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications[J]. Vibrational spectroscopy, 2011, 57: 163-176.
- [31] Das R S, Agrawal Y K. Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications[J]. Vibrational Spectroscopy, 2011, 57: 163-176.
- [32] Hobza P, Zahradnik R. Intermolecular interactions between medium-sized systems[J]. chemical reviews, 1988, 88: 871-897.
- [33] 杨华, 汪成, 王冰. 晶体结构中的氢键类型[J]. 化学与粘合, 2003, 4: 186-189.
- [34] Kalinsak F, Pongor G. Extension of the density functional derived scaled quantum mechanical force field

- procedure[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy. 2002, 38: 999-1011.
- [35] Carvalho E M, Velloso M H, et al. Formation of p-cresol:piperazine complex in solution monitored by spin-lattice relaxation times and pulsed field gradient NMR diffusion measurements[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2003, 164: 197-204.
- [36] Jin Z M, Xu D J, et al. 2:1 Complex of 4-methylphenol with piperazine, structure in the solid and solution state[J]. Journal of Molecular Structure 2001, 559: 1-5.
- [37] 高小玲. 应用拉曼光谱法进行定量分析的几个关键性技术问题[J]. 分析试验室. 1995,14(4): 52.
- [38] Huang M. Study of TMGa-NH₃-N₂ system using in situ Raman spectroscopy[D]. Gainesville: University of Florida, 2003
- [39] 李绍芬. 反应工程（第二版）[M]. 北京：化学工业出版社, 2000.
- [40] Trueba A T, Radovic I R, Zevenbergen J F. Kinetics measurements and in situ Raman spectroscopy of formation of hydrogen-tetrabutyl ammonium bromide semi-hydrates[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 5790-5787.
- [41] Parnell S, Min K, Cakmak M. Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy[J]. Polymer, 2003, 44: 5137-5144.
- [42] 刘东风, 杜为民, 周赫田. 乙酸乙酯合成反应的实时在线拉曼光谱测量[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(3): 301-303.
- [43] Isakov V. Uniqueness and stability in multi-dimensional inverse problem[J]. Inverse Problems, 1993, 9(6): 579.
- [44] Tikhonov A N, Aresnin V Y. Solutions of Ill-posed Problems. Washington[M]. Win ston and Sons, 1977.
- [45] Khaidarov A. A class of inverse problems for elliptic equations[J]. Siberian Mathematical Journal, 1990, 31(4): 657-666.
- [46] 黄民, 吴倩, 李佟茗. 实时在线拉曼光谱气相均相反应动力学研究中的逆命题 [J]. 化工学报. 2006, 57(3): 571-576.

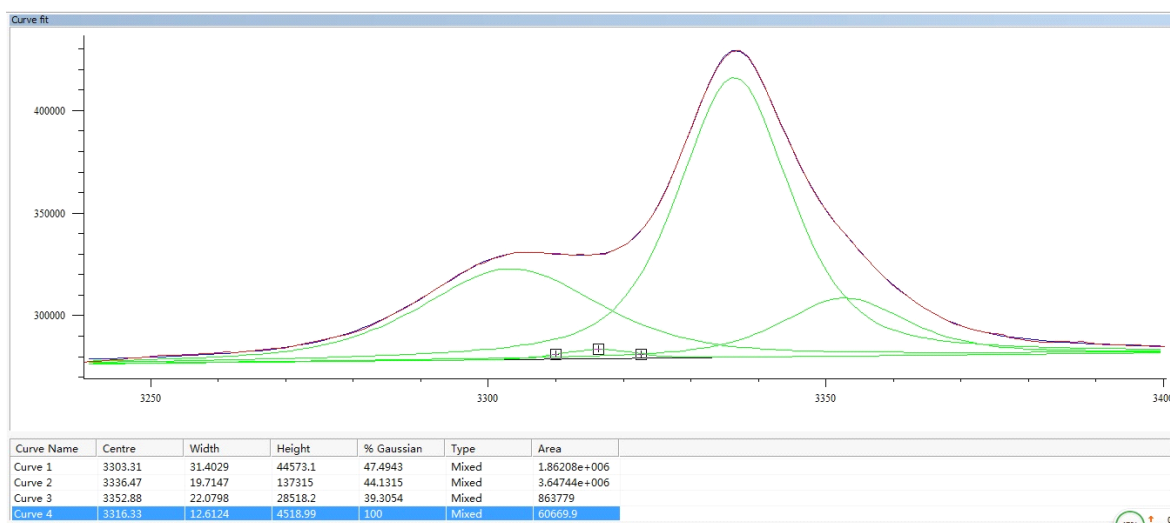
装
订
线

附录

哌嗪样品拉曼光谱中 N-H 伸缩振动峰拟合:



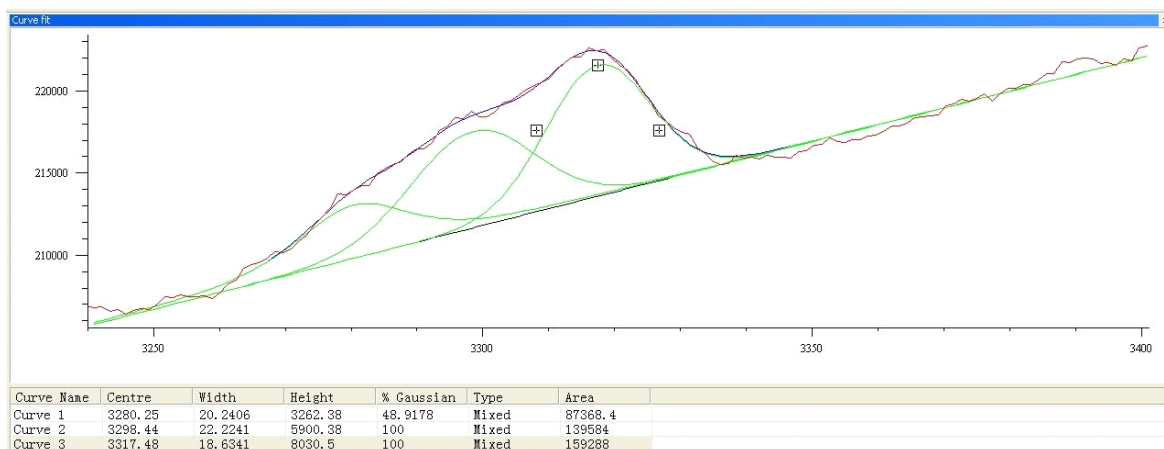
氯仿与哌嗪混合样:



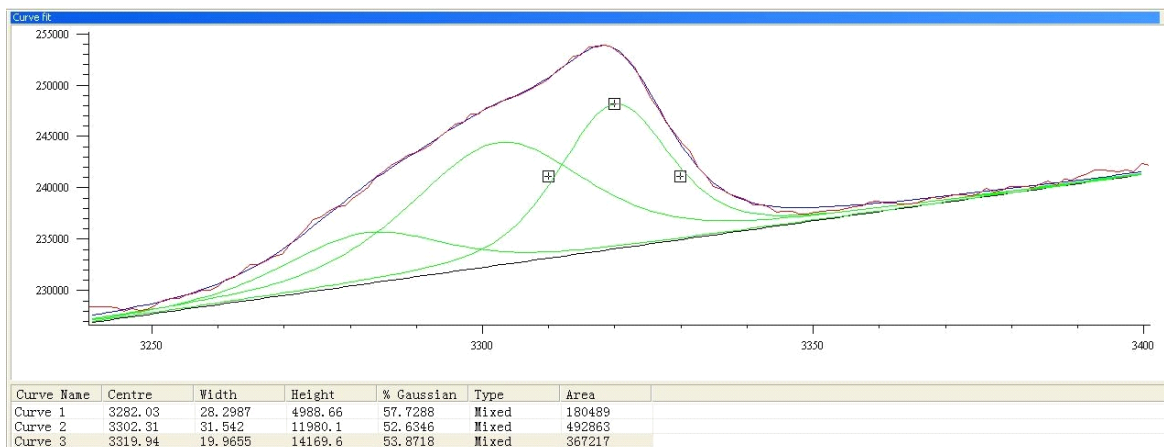
装订线

不同浓度配比下各样品的特征峰拟合（扫描中心在 3100 cm^{-1} 处）

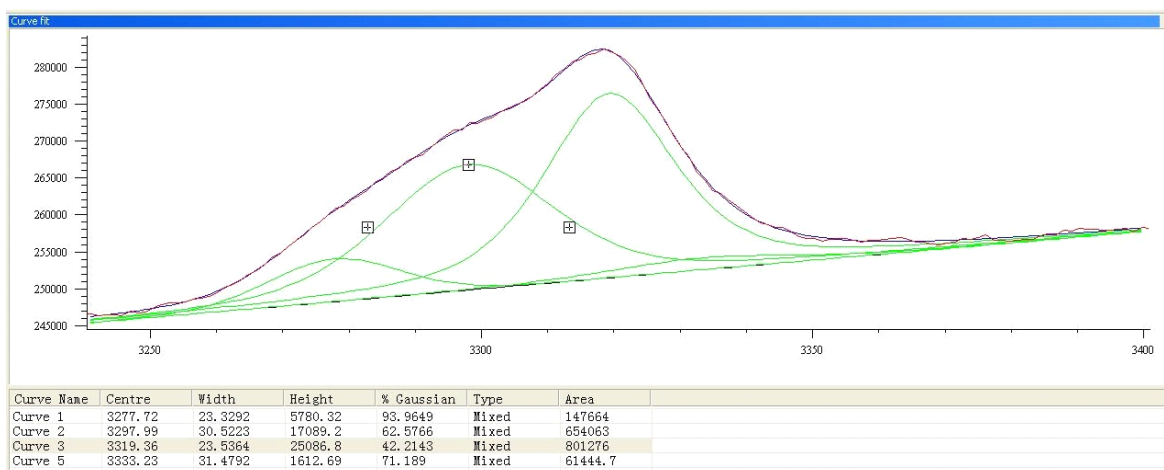
1 号样:



2 号样:

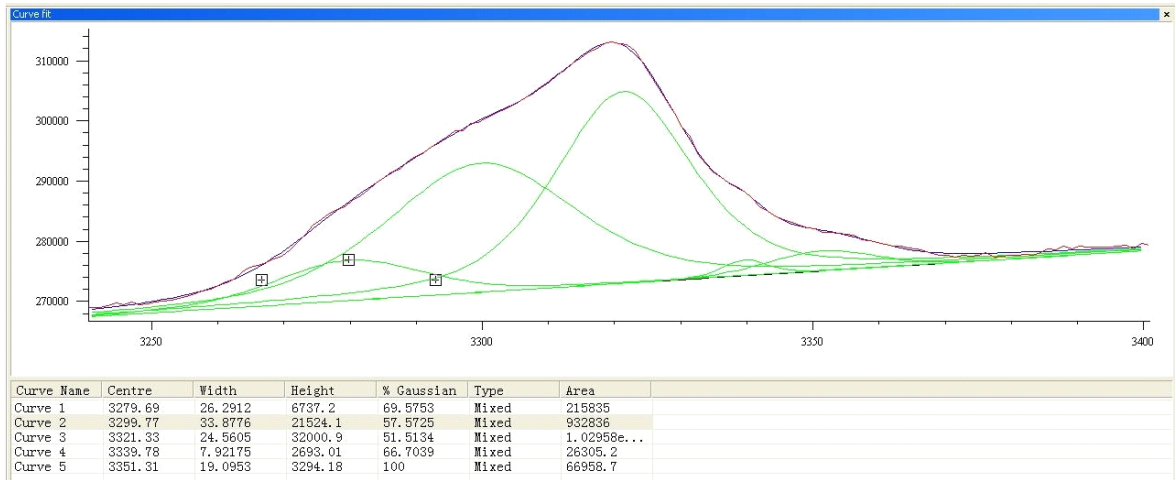


3 号样:

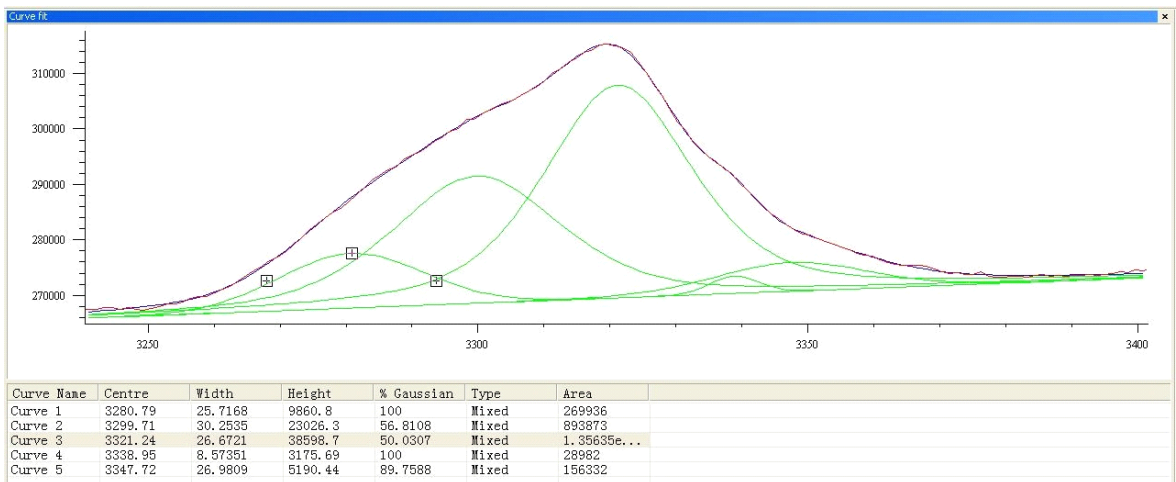


装订线

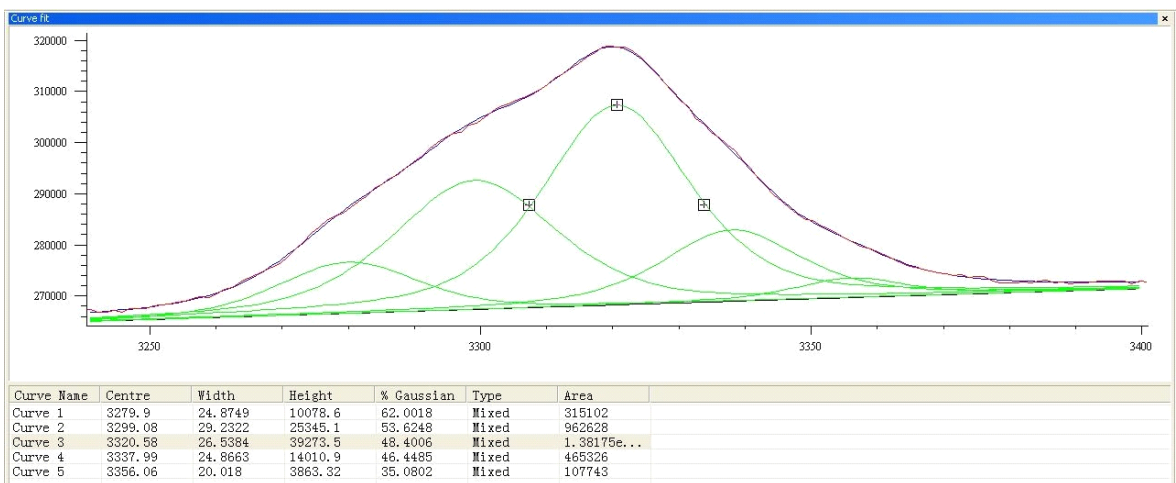
4 号样:



5 号样:

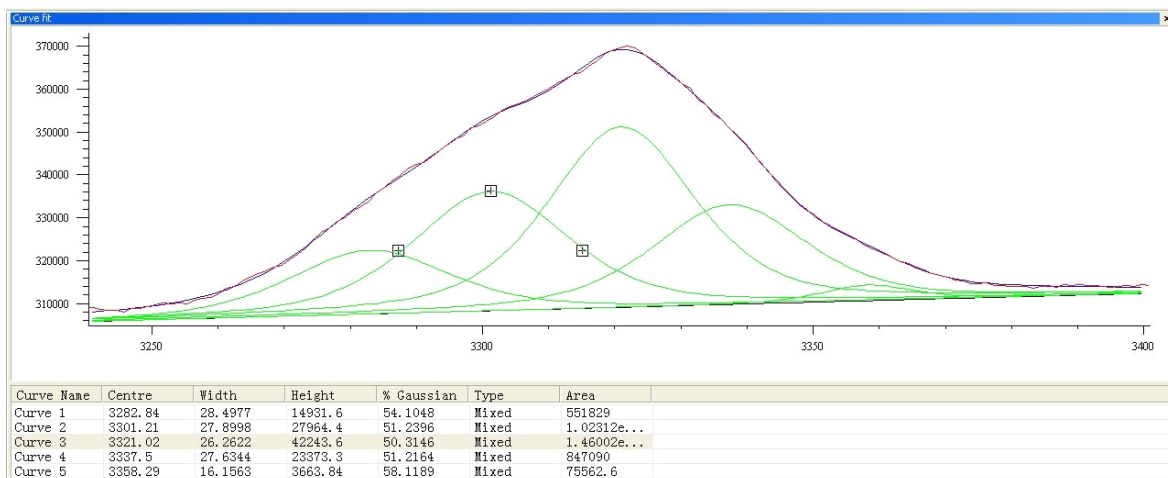


6 号样:

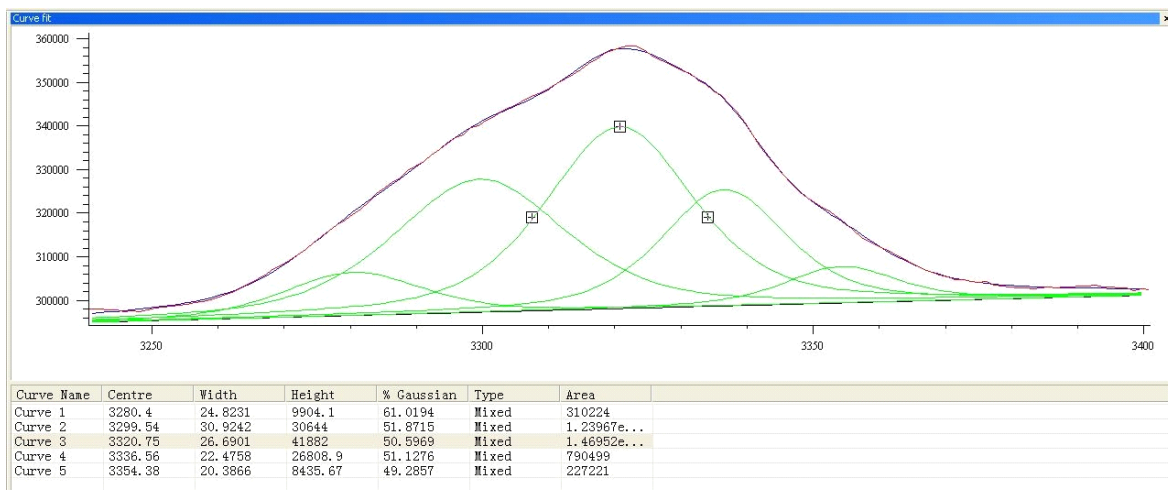


装订线

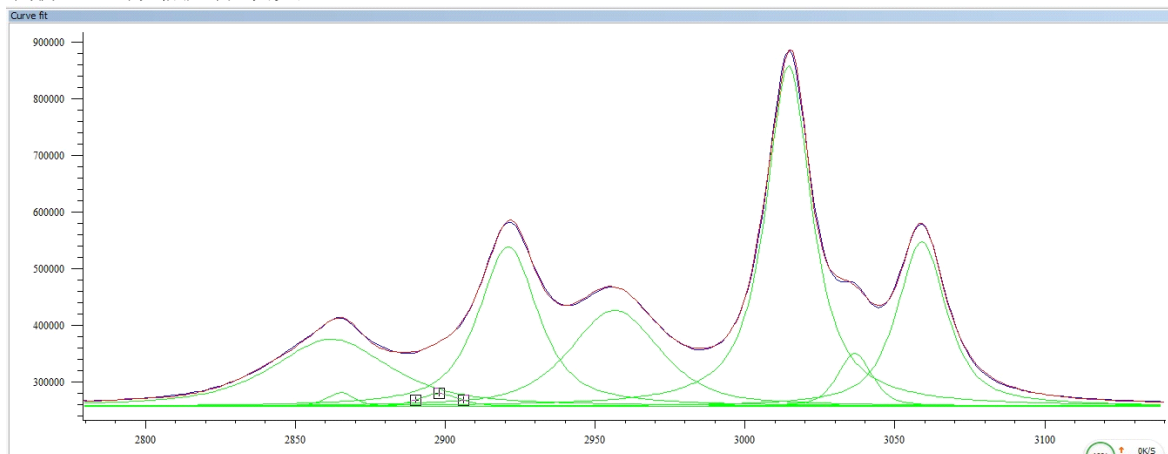
7号样:



8号样:



氯仿 C-H 伸缩振动峰拟合:



装 订 线

附表 1 反应温度为 55 °C 摩尔比为 0.2 时相对拉曼强度变化情况

时间 t (s)	$I_{3014\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}/I_{3014\text{cm}^{-1}}$
720	1.39E+07	5.97E+05	4.30E-02
840	1.41E+07	6.25E+05	4.43E-02
1020	1.36E+07	6.02E+05	4.42E-02
1200	1.45E+07	6.65E+05	4.59E-02
1380	1.38E+07	6.10E+05	4.42E-02
1560	1.38E+07	6.79E+05	4.94E-02
1740	1.38E+07	6.84E+05	4.95E-02
1920	1.44E+07	6.77E+05	4.69E-02
2100	1.12E+07	5.41E+05	4.81E-02
2340	1.05E+07	4.97E+05	4.73E-02
2580	9.62E+06	4.82E+05	5.01E-02
2880	9.30E+06	4.39E+05	4.72E-02
3180	9.65E+06	4.50E+05	4.66E-02
3480	1.12E+07	5.65E+05	5.05E-02
3780	1.08E+07	5.11E+05	4.74E-02

附表 2 反应温度为 55 °C 摩尔比为 0.4 时相对拉曼强度变化情况

时间 t (s)	$I_{3014\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}/I_{3014\text{cm}^{-1}}$
960	1.30E+07	7.46E+05	5.75E-02
1200	1.35E+07	8.01E+05	5.95E-02
1440	1.26E+07	8.41E+05	6.68E-02
1680	1.38E+07	9.04E+05	6.56E-02
1980	1.35E+07	9.27E+05	6.89E-02
2280	1.30E+07	9.08E+05	6.98E-02
2580	1.32E+07	9.32E+05	7.07E-02
2880	1.26E+07	8.88E+05	7.07E-02
3180	1.25E+07	8.93E+05	7.15E-02
3480	1.30E+07	9.26E+05	7.12E-02
3780	1.22E+07	8.31E+05	6.80E-02
4080	1.22E+07	8.75E+05	7.18E-02
4380	1.22E+07	8.62E+05	7.07E-02
4680	1.16E+07	8.30E+05	7.13E-02
4980	1.24E+07	8.99E+05	7.25E-02

附表 3 反应温度为 55 °C 摩尔比为 0.8 时相对拉曼强度变化情况

时间 t (s)	$I_{3014\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}/I_{3014\text{cm}^{-1}}$
960	1.25E+07	9.39E+05	7.50E-02
1200	1.26E+07	9.85E+05	7.83E-02
1440	1.15E+07	9.36E+05	8.13E-02
1680	1.27E+07	1.02E+06	8.05E-02
1980	1.19E+07	9.94E+05	8.35E-02
2280	1.25E+07	1.03E+06	8.26E-02
2580	1.28E+07	1.09E+06	8.52E-02
2880	1.33E+07	1.17E+06	8.82E-02
3180	1.30E+07	1.12E+06	8.61E-02

装 订 线

3480	1.28E+07	1.12E+06	8.74E-02
3780	1.25E+07	1.12E+06	8.91E-02
4080	1.20E+07	1.10E+06	9.15E-02
4380	1.25E+07	1.14E+06	9.09E-02
4680	1.26E+07	1.13E+06	8.98E-02
4980	1.29E+07	1.18E+06	9.16E-02

附表 4 反应温度为 50 °C 摩尔比为 0.6 时相对拉曼强度变化情况

时间 t (s)	$I_{3014\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}/I_{3014\text{cm}^{-1}}$
780	1.16E+07	895306	7.74E-02
960	1.16E+07	1.04E+06	8.98E-02
1140	1.16E+07	1.02E+06	8.84E-02
1320	1.12E+07	1.03E+06	9.23E-02
1500	1.13E+07	1.11E+06	9.78E-02
1680	1.17E+07	1.22E+06	1.05E-01
1860	1.14E+07	1.20E+06	1.05E-01
2040	1.17E+07	1.26E+06	1.08E-01
2220	1.11E+07	1.25E+06	1.13E-01
2400	1.15E+07	1.32E+06	1.15E-01
2580	1.19E+07	1.35E+06	1.13E-01
2760	1.14E+07	1.30E+06	1.14E-01
2940	1.13E+07	1.35E+06	1.19E-01
3120	1.14E+07	1.37E+06	1.20E-01
3420	1.14E+07	1.40E+06	1.22E-01
3720	1.07E+07	1.30E+06	1.22E-01
4020	1.16E+07	1.41E+06	1.22E-01

附表 5 反应温度为 55 °C 摩尔比为 0.6 时相对拉曼强度变化情况

时间 t (s)	$I_{3014\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}/I_{3014\text{cm}^{-1}}$
780	1.09E+07	8.95E+05	8.24E-02
960	1.15E+07	1.12E+06	9.74E-02
1140	1.08E+07	1.10E+06	1.02E-01
1320	1.11E+07	1.15E+06	1.04E-01
1500	1.13E+07	1.25E+06	1.11E-01
1680	1.06E+07	1.19E+06	1.13E-01
1860	1.13E+07	1.25E+06	1.11E-01
2040	1.13E+07	1.28E+06	1.13E-01
2340	1.09E+07	1.25E+06	1.15E-01
2640	1.03E+07	1.23E+06	1.19E-01
2940	1.09E+07	1.24E+06	1.14E-01
3240	1.08E+07	1.28E+06	1.18E-01
3540	1.08E+07	1.32E+06	1.22E-01
3840	1.09E+07	1.31E+06	1.20E-01
4140	1.07E+07	1.30E+06	1.21E-01
4440	1.08E+07	1.27E+06	1.18E-01
4740	1.05E+07	1.28E+06	1.22E-01

附表 6 反应温度为 60 °C 摩尔比为 0.6 时相对拉曼强度变化情况

时间 t (s)	$I_{3014\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}/I_{3014\text{cm}^{-1}}$
1020	1.26E+07	1.12E+06	8.88E-02
1320	1.29E+07	1.27E+06	9.87E-02
1620	1.17E+07	1.16E+06	9.87E-02
1800	1.19E+07	1.27E+06	1.07E-01
1980	1.18E+07	1.30E+06	1.10E-01
2160	1.27E+07	1.40E+06	1.11E-01
2340	1.26E+07	1.47E+06	1.17E-01
2520	1.24E+07	1.37E+06	1.10E-01
2700	1.25E+07	1.51E+06	1.21E-01
2880	1.25E+07	1.45E+06	1.16E-01
3060	1.19E+07	1.42E+06	1.19E-01
3240	1.25E+07	1.48E+06	1.18E-01
3420	1.22E+07	1.49E+06	1.22E-01
3600	1.18E+07	1.44E+06	1.23E-01
3780	1.25E+07	1.52E+06	1.21E-01
4020	1.16E+07	1.43E+06	1.23E-01
4320	1.17E+07	1.42E+06	1.21E-01
4620	1.26E+07	1.52E+06	1.20E-01

附表 7 反应温度为 65 °C 摩尔比为 0.6 时相对拉曼强度变化情况

时间 t (s)	$I_{3014\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}$ (峰面积)	$I_{3320\text{cm}^{-1}}/I_{3014\text{cm}^{-1}}$
720	1.16E+07	8.73E+05	7.51E-02
900	1.09E+07	9.54E+05	8.74E-02
1080	1.23E+07	1.15E+06	9.37E-02
1260	1.23E+07	1.21E+06	9.83E-02
1440	1.22E+07	1.25E+06	1.02E-01
1620	1.15E+07	1.20E+06	1.04E-01
1800	1.21E+07	1.26E+06	1.04E-01
1980	1.13E+07	1.26E+06	1.12E-01
2160	1.16E+07	1.29E+06	1.11E-01
2340	1.14E+07	1.32E+06	1.15E-01
2520	1.14E+07	1.34E+06	1.17E-01
2700	1.11E+07	1.28E+06	1.16E-01
3000	1.16E+07	1.39E+06	1.20E-01
3300	1.16E+07	1.41E+06	1.22E-01
3600	1.14E+07	1.38E+06	1.21E-01
3900	1.17E+07	1.36E+06	1.15E-01
4200	1.18E+07	1.44E+06	1.22E-01
4440	1.14E+07	1.39E+06	1.22E-01

装订线

谢辞

时光匆匆，转眼便是大学毕业时节，回首往昔，奋斗和辛劳已成为丝丝的记忆，甜美与欢笑也都尘埃落定。同济大学以其优良的学习风气、严谨的科研氛围教我求学，以其同舟共济自强不息的精神、浪漫充实的校园生活育我成人。值此毕业论文完成之际，我谨向所有关心、帮助的人们表示最诚挚的感谢与最美好的祝愿。

本文是在导师黄民博士的亲切关怀和悉心指导下完成的，从课题的选题立项到最终完成，整个过程中的每个环节都凝聚着导师的大量心血。导师渊博的专业知识、严谨的治学态度，精益求精的工作作风，诲人不倦的高尚师德，平易近人的人格魅力对我影响深远。不仅让我更加明确了学习目标、掌握了基本的研究方法，还使我明白了许多为人处事的道理。黄老师循循善诱的教导和不拘一格的思路给予我无尽的启迪。在此向我的导师致以最诚挚的敬意和感谢。

大学四年的成长，还离不开系里很多老师的关心和帮助。感谢所有授课老师的孜孜教导，让我学到了很多专业知识，受益匪浅。感谢班主任乌东北老师、母朝静老师和教务办公室的高英老师、李伟捷老师对我的关心与帮助。各位老师道德与学术并重，宽容博大的胸襟、谦逊朴素的为人令我如沐春风，倍感温馨。

真诚感谢课题组的师姐崔贤羨、刘满华、曹琳和师兄刘适，他们不仅在学术上给我指引，而且在生活上予以帮助，从他们身上我学到了很多知识。感谢于已航同学在我做毕业论文期间对我的鼓励与帮助。感谢学妹袁志超在我做实验时给予的帮助。感谢我的室友及班级里其他所有同学对我学习、生活等各方面的帮助。

在此我还想向亲爱的父母和家人表示诚挚的谢意。他们是我生命中永远的依靠和支持，他们无微不至的关怀是我前行的动力。

本论文的完成远非终点，文中的不足和浅显之处则是我新的征程上一个个新的起点。我将继续前行！