

乙酰苯胺分子的拉曼、红外光谱和简正振动分析

梁会琴¹, 陶亚萍¹, 韩礼刚¹, 韩运侠¹, 莫育俊^{1,2}

1. 洛阳师范学院物理与电子信息学院, 河南 洛阳 471022
2. 河南大学物理与电子学院, 光学与光电子技术研究所, 河南 开封 475004

摘要 分别在 3 500~50 和 3 500~600 cm^{-1} 范围内实验测量了乙酰苯胺(ACN)分子的拉曼和红外光谱。运用密度泛函理论(DFT)采用 B3LYP 混合泛函和 6-311G(d, p)基函数组, 计算了该分子的平衡构型和振动频率。结果表明: 理论计算的分子最优化构型参数与以往文献报道的实验数据吻合, 优于以往由 6-31G(d)基函数组计算得到的参数; 理论计算的振动频率值和本实验的观测值吻合得较好。运用简正振动分析方法得到了 ACN 分子各振动频率的势能分布(PED), 对 ACN 分子的振动频率归属做出了全面、准确指认。

关键词 乙酰苯胺; 拉曼和红外光谱; 简正振动分析; 频率归属

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)10-2706-04

引言

乙酰苯胺(Acetanilide, ACN, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$)是磺胺类药物的原料, 常用作止痛剂、退热剂、防腐剂和染料中间体。ACN 及其衍生物还是研究除草剂、多肽甚至自然蛋白质的物理化学性质常用的模型体系^[1-4]。不少早期的文章报道了 ACN 分子的结构、性质和振动光谱^[3-5], 但在这些报道中没有关于 ACN 分子振动光谱全面的归属和指认。

密度泛函理论(density functional theory, DFT)近年来在计算分子几何构型和振动光谱方面得到了广泛的应用^[6,7]。Caminati 等和 Binoy 等分别用 DFT 方法计算了 ACN 分子的几何构型和振动频率^[6,7], 但是仅靠 DFT 计算难以对振动频率做出准确地指认。本工作用 DFT 计算了 ACN 分子的几何构型和简正振动频率, 并与实验测得的振动光谱频率(拉曼和红外)进行了对比, 运用简正振动分析方法采用 GAR2PED 程序^[8]得到了各振动频率的势能分布(potential energy distribution, PED), 从而对 ACN 分子的振动频率归属做出了全面、准确地指认。研究结果可以提供 ACN 分子新的信息, 对于深入研究与 ACN 相关的药物、与生物学问题以及 ACN 类化合物除草剂等方面具有重要意义。

1 实验部分

实验所用的 ACN 粉末为分析纯试剂, 纯度 99%。拉曼

光谱测量用法国 Jobin-Yvon 公司生产的 LabRam HR800 型共焦显微拉曼光谱仪, 50 倍物镜, 激发波长为氩离子激光器的 514.5 nm, 到达样品表面的功率为 3 mW, 衍射光栅为 $1\,800\text{ gr}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的闪耀光栅, 针孔直径 300 μm , 数据采集时间为 30 s, 数据采集范围为 3 500~50 cm^{-1} 。红外光谱是在美国 Nicolet 公司生产的 NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪上完成的, 采用 KBr 压片方法, 光谱分辨率约为 2 cm^{-1} , 数据采集范围 3 500~600 cm^{-1} 。图 1 和图 2 分别为实验测得的 ACN 分子的拉曼和红外光谱。

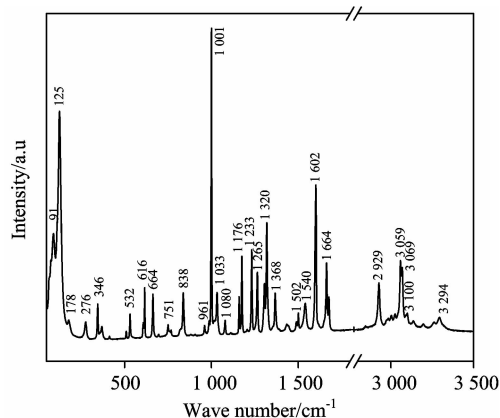


Fig. 1 Experimental Raman spectrum of ACN powder

收稿日期: 2011-09-12, 修订日期: 2011-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(10674041)和洛阳市科技发展计划项目(1101041A)资助

作者简介: 梁会琴, 1956 年生, 洛阳师范学院物理与电子信息学院教授 e-mail: huiqinliang@yeah.net

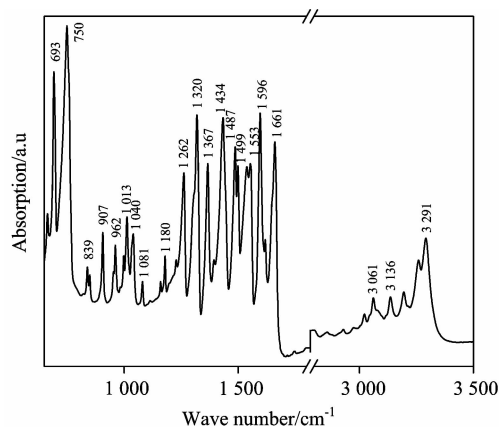


Fig. 2 Experimental IR spectrum of ACN powder

2 理论计算

利用 Gaussian 03 程序^[9]包, 采用密度泛函 B3LYP 和 6-311G(d, p) 基组, 计算得到 ACN 分子能量最低的平衡构型 (图 3)。基于此构型, 计算出该分子的简正振动频率。以实验测量的拉曼频率为基准对计算出的频率用 Chruszcz 等

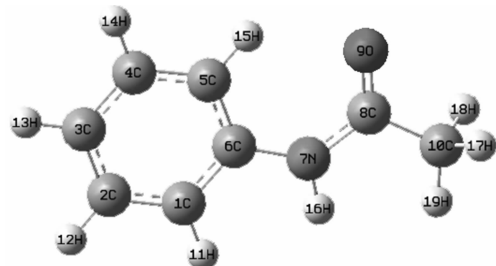


Fig. 3 Optimized equilibrium geometry and atom labeling of ACN

提出的方法^[10]计算出拟合频率。并将计算所得的拉曼活性转换^[11]为拉曼光谱的谱峰强度。

ACN 分子共有 19 个原子, 51 个简正频率。选择了该分子的 66 个内坐标, 基于这 66 个内坐标并根据分子的对称性和 Pulay 等提出的方法^[12], 构造出了一套共 51 个独立、完备的局域对称坐标 $S_1 \sim S_{51}$ 。最后由 GAR2PED 程序得到每个简正频率在各个对称坐标 S_i 上的势能分布百分比, 从而完成各简正频率的归属指认。

3 结果与讨论

3.1 ACN 分子的平衡构型

计算结果显示, 除了 CH_3 基团的 H_{17} 和 H_{18} 以外, ACN 分子的其他所有原子都位于同一平面内, 而 H_{17} 和 H_{18} 分别位于该平面的两侧, 到该平面的距离为 0.088 00 和 0.087 63 nm, 这与中子散射实验^[1]所得的结果基本一致。计算的 ACN 分子的所有键长和键角与实验数据^[1]的平均偏差分别为 0.000 71 nm 和 0.8° , 最大偏差分别为 0.002 40 nm 和 2.5° 。以上分析表明, 所得优化后的几何构型参数可靠。进一步比较显示, 采用 6-311G(d, p) 基函数组要比采用 6-31G*^[8]和 6-31G(d)^[9]计算的结果与实验数据吻合的更好。

3.2 振动频率和归属

表 1 给出了红外、拉曼实验频率以及计算得到的频率和势能分布 (仅给出了能量占比大于 10% 的振动模)。将拉曼、红外频率的实验值分别与拟合频率值进行了对比, 得到拉曼、红外频率实验值与拟合频率的比值分别在 0.96~1.04 和 0.97~1.01 之间, 显示计算得到的结果与实验结果吻合的较好。存在的少许差别可能来自于实际测量样品分子之间存在有相互作用, 而理论模拟的是单分子理想化模型。根据计算和实验结果, 将 ACN 分子的振动频率分为以下几个部分进行归属和讨论。

Table 1 Calculated and observed frequencies (cm^{-1}), PED and assignments

计算值		实验值		势能分布	归属
拟合前	拟合后	红外	拉曼		
3 626w	3 445	3 291w	3 294w	S_{14} (100)	N_7H_{16} 伸缩
3 247sh	3 089	3 136sh	3 100sh	S_{11} (98)	C_5H_{15} 伸缩
3 191s	3 036	3 061sh	3 069m	S_7 (58) S_5 (25) S_9 (14)	C_3H_{13} , C_2H_{12} , C_4H_{14} 伸缩
3 176w	3 022		3 059m	S_5 (53) S_9 (37)	C_2H_{12} , C_4H_{14} 伸缩
3 167w	3 013	3 022vw	3 026sh	S_9 (46) S_7 (37) S_5 (12)	C_4H_{14} , C_3H_{13} , C_2H_{12} 伸缩
3 147w	2 995		3 003sh	S_3 (89)	C_1H_{11} 伸缩
3 116m	2 965	2 975vw	2 985vw	S_{18} (52) S_{17} (47)	CH_3 反对称伸缩 A、对称伸缩
3 115m	2 965			S_{19} (56) S_{17} (25) S_{18} (19)	CH_3 反对称伸缩 B、对称伸缩、反对称伸缩 A
3 042s	2 896	2 929vw	2 929 m	S_{19} (44) S_{17} (28) S_{18} (18)	CH_3 反对称伸缩 B、对称伸缩、反对称伸缩 A
1 771m	1 700	1 661s	1 664s	S_{15} (76)	C_8O_9 伸缩
1 646s	1 583	1 596s	1 602s	S_1 (23) S_8 (20)	C_1C_2 , C_4C_5 伸缩
1 636m	1 573	1 553s	1 540w	S_{10} (16) S_4 (16) S_2 (15) S_6 (14)	C_5C_6 , C_2C_3 , C_1C_6 , C_3C_4 伸缩
1 558m	1 500	1 499m	1 502sh	S_{35} (39) S_{13} (13)	H_{16}N_7 摇摆 N_7C_8 伸缩
1 529sh	1 473	1 487m	1 489sh	S_{43} (18) S_{37} (17) S_{39} (12)	H_{14}C_4 , H_{11}C_1 , H_{12}C_2 面内弯曲
1 491sh	1 437			S_{21} (81)	CH_3 反对称变形 A
1 469m	1 416	1 434s	1 435vw	S_{22} (91)	CH_3 反对称变形 B

续表 1

1 467w	1 414			$S_{41}(18)S_{39}(16)S_8(12)S_{35}(12)$	$H_{13}C_3, H_{12}C_2$ 面内弯曲 C_4C_5 伸缩 $H_{16}N_7$ 摇摆
1 401m	1 352	1 367m	1 368 m	$S_{20}(86)$	CH_3 对称变形
1 357s	1 311	1 320s	1 320s	$S_{45}(22)S_{37}(21)S_{41}(11)$	$H_{15}C_5, H_{11}C_1, H_{13}C_3$ 面内弯曲
1 338vw	1 293	1 262m	1 265m	$S_{10}(17)S_2(11)$	C_5C_6 伸缩 C_1C_6 伸缩
1 266s	1 225	1 228w	1 233s	$S_{12}(21)S_{35}(15)S_2(15)$	C_6N_7 伸缩 $H_{16}N_7$ 摇摆 C_1C_6 伸缩
1 237vw	1 198		1 206m	$S_{13}(19)S_{12}(14)S_{16}(14)S_{50}(13)$	$N_7C_8, C_6N_7, C_8C_{10}$ 伸缩 O_9C_8 摇摆
1 204w	1 167	1 180w	1 176s	$S_{37}(23)S_{45}(20)S_{43}(17)S_{39}(16)$	$H_{11}C_1, H_{15}C_5, H_{14}C_4, H_{12}C_2$ 面内弯曲
1 183sh	1 147	1 160sh	1 160m	$S_{41}(34)S_{39}(21)S_{43}(19)$	$H_{13}C_3, H_{12}C_2, H_{14}C_4$ 面内弯曲
1 113vw	1 082	1 081sh	1 080sh	$S_1(16)S_{41}(15)S_8(14)S_{45}(13)$	C_1C_2 伸缩 $H_{13}C_3$ 面内弯曲 C_4C_5 伸缩 $H_{15}C_5$ 面内弯曲
1 054sh	1 026			$S_6(28)S_4(28)$	C_3C_4, C_2C_3 伸缩
1 052w	1 024	1 040w	1 033m	$S_{23}(55)S_{24}(19)S_{51}(16)$	CH_3 摇摆 A CH_3 摇摆 B O_9C_8 面外弯曲
1 015m	989	1 013m		$S_{25}(52)S_{24}(21)$	环呼吸 CH_3 摇摆 B
1 011s	986	998w	1 001s	$S_{24}(26)S_{25}(18)$	CH_3 摇摆 B 环呼吸
1 008m	983		988sh	$S_{44}(39)S_{46}(30)S_{42}(13)S_{28}(12)$	$H_{14}C_4, H_{15}C_5, H_{13}C_3$ 面外弯曲环折叠
974vw	951	962w	961sh	$S_{40}(47)S_{42}(18)S_{46}(13)S_{38}(11)$	$H_{12}C_2, H_{13}C_3, H_{15}C_5, H_{11}C_1$ 面外弯曲
961vw	939			$S_{16}(29)S_{13}(17)S_{34}(16)S_{50}(12)$	C_8C_{10}, N_7C_8 伸缩 $C_6N_7C_8$ 变形 O_9C_8 摇摆
918vw	898	907w	907vw	$S_{46}(26)S_{38}(23)S_{42}(19)$	$H_{15}C_5, H_{11}C_1, H_{13}C_3$ 面外弯曲
846w	830	839sh	838m	$S_{10}(17)S_{12}(15)S_{34}(15)S_{25}(11)$	C_5C_6, C_6N_7 伸缩 $C_6N_7C_8$ 变形环呼吸
842vw	827			$S_{38}(46)S_{44}(25)S_{46}(13)$	$H_{11}C_1, H_{14}C_4, H_{15}C_5$ 面外弯曲
771vw	760	750s	751sh	$S_{28}(30)S_{42}(26)S_{48}(18)$	环折叠 $H_{13}C_3, N_7C_6$ 面外弯曲
708vw	701	693s	697vw	$S_{28}(64)S_{40}(15)S_{44}(12)$	环折叠 $H_{12}C_2, H_{14}C_4$ 面外弯曲
672w	667	664m	664m	$S_{27}(27)S_{16}(22)S_{50}(13)S_{26}(11)$	环反对称变形 B C_8C_{10} 伸缩 O_9C_8 摇摆环反对称变形 A
633vw	630			$S_{26}(56)S_{27}(31)$	环反对称变形 A, B
629w	626		616m	$S_{51}(57)S_{32}(15)S_{23}(12)$	O_9C_8 面外弯曲 N_7C_8 扭转 CH_3 摇摆 A
541sh	544			$S_{36}(40)S_{48}(15)S_{32}(13)$	$H_{16}N_7, N_7C_6$ 面外弯曲 N_7C_8 扭转
536w	539		532w	$S_{50}(36)S_{27}(16)S_{49}(14)S_{26}(11)$	O_9C_8 摇摆环反对称变形 B $N_7C_8C_{10}$ 变形环反对称变形 A
514vw	518		510vw	$S_{48}(28)S_{30}(26)$	N_7C_6 面外弯曲、环反对称扭曲 B
419vw	429		413vw	$S_{29}(63)S_{30}(18)$	环反对称扭曲 A 环反对称扭曲 B
354vw	368		369sh	$S_{47}(44)S_{49}(29)$	C_6N_7 面内弯曲 $N_7C_8C_{10}$ 变形
339m	354		346m	$S_{49}(19)S_{50}(16)S_{12}(12)$	$N_7C_8C_{10}$ 变形 O_9C_8 摇摆 C_6N_7 伸缩
258m	277		276sh	$S_{30}(47)S_{29}(13)$	环反对称扭曲 B 环反对称扭曲 A
175sh	199		178sh	$S_{34}(52)S_{47}(26)S_{49}(15)$	$C_6N_7C_8$ 变形 C_6N_7 面内弯曲 $N_7C_8C_{10}$ 变形
92s	121		125s	$S_{32}(33)S_{36}(26)S_{48}(12)$	N_7C_8 扭转 $H_{16}N_7$ 面外弯曲 N_7C_6 面外弯曲
57s	88		91s	$S_{31}(78)$	C_6N_7 扭转
29s	62			$S_{33}(57)S_{51}(19)$	C_8C_{10} 扭转 O_9C_8 面外弯曲

s: strong, m: medium, w: weak, sh: shoulder, vw: very weak

位于 $3\ 445\text{ cm}^{-1}$ (理论计算频率, 下同) 处的峰是频率最高的峰, 它是与分子中 NH 键伸缩有关的振动, 这与以往文献报道的 NH 伸缩振动位于 $3\ 500\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 吻合^[13]。 $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于 NH 摇摆振动, 同时掺杂少量的 CN 伸缩振动。 544 cm^{-1} 的峰对应 NH 面外弯曲振动, 并伴有 CN 面外弯曲振动。

位于 $3\ 089, 3\ 036, 3\ 022, 3\ 013, 2\ 995\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于与六元环相连的 5 个 CH 键的伸缩振动, 这与以往文献报道的芳香烃的 CH 伸缩振动一般在 $3\ 150\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ ^[2] 范围内基本一致。而与六元环相连的 5 个 CH 键的面内弯曲振动对应频率为 $1\ 473, 1\ 414, 1\ 311, 1\ 167, 1\ 147\text{ cm}^{-1}$ 。与六元环相连的 5 个 CH 键的面外弯曲振动对应频率为 $983, 951, 898, 827\text{ cm}^{-1}$ 。

位于 $2\ 965, 2\ 964, 2\ 896\text{ cm}^{-1}$ 的峰归属于甲基中的 CH 伸缩振动, 这与以往文献中指出的甲基中的 CH 伸缩振动频率比环中低^[2] 的报道相符。位于 $1\ 437, 1\ 416, 1\ 352\text{ cm}^{-1}$ 处

的峰均属于甲基的变形振动。位于 $1\ 024, 989, 986\text{ cm}^{-1}$ 处的峰均是与甲基摇摆有关的振动。其中 989 cm^{-1} 处的峰是拉曼实验强度最大的峰, 是环的呼吸振动和甲基面外摇摆振动强烈耦合的振动模式。文献[1, 14]也报道了这个峰, 频率非常相近, 只是他们把这个峰归属为单纯的环呼吸振动, 而计算结果显示, 甲基摇摆振动也有 21% 的势能贡献。

位于 $1\ 583, 1\ 573, 1\ 293, 1\ 082, 1\ 026$ 和 830 cm^{-1} 的峰主要归属于六元环的 CC 伸缩振动。

701 cm^{-1} 的峰归属于六元环的折叠和环上 CH 面外运动。 630 cm^{-1} 处的峰主要归属于环变形振动。 429 cm^{-1} 处的峰归属于环扭曲振动。

位于 $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于 CO 伸缩振动。 539 cm^{-1} 处的峰主要归属于 CO 摇摆振动。 626 cm^{-1} 处的峰归属于 CO 面外弯曲振动。

位于 $1\ 225\text{ cm}^{-1}$ 的峰是 $N_7C_8, C_6N_7, C_8C_{10}$ 伸缩等振动耦合的模式, 951 cm^{-1} 处的峰是 N_7C_8, C_8C_{10} 伸缩、 $C_6N_7C_8$

变形等振动耦合的模式, 121 cm^{-1} 处的峰是 N_7C_8 扭转、 H_{16} N_7 面外弯曲和 N_7C_6 面外弯曲振动强烈耦合的振动模式, 它们的特点是简正频率振动不典型, 耦合情况复杂。这种情况在低频部分经常出现。其中 121 cm^{-1} (拉曼实验频率为 125 cm^{-1}) 处的峰与 Johnson 等报道的 ACN 分子在室温下位于 126 cm^{-1} 处有 1 个强峰^[3] 非常吻合, 而以往的计算^[6, 7] 没有关于这个峰的报道。其他峰的归属详见表 1, 不再列举。

4 结 论

实验测量了 ACN 分子的拉曼和红外光谱, 用密度泛函

理论计算了其平衡构型和简正振动频率。结果表明: 理论计算的分子最优化构型参数与以往文献报道的实验数据吻合, 并且优于以往由计算得到的参数。理论计算出的振动频率值和本实验的观测值吻合得较好。运用简正振动分析方法得到了 ACN 分子各振动频率的势能分布 (PED), 从而对 ACN 分子的振动频率归属做出了全面、准确地指认。本工作提供了 ACN 分子新的信息, 对于深入研究与 ACN 相关的药物、与 ACN 相关的生物学问题以及 ACN 类化合物除草剂等方面具有重要意义。

References

- [1] Arjunan V, Mohan S, Subramanian S, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, 60(5): 1141.
- [2] Arjunan V, Ravindran P, Subhalakshmi K, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 2009, 74(3): 607.
- [3] Johnson C T, Agnew S F, Eckert J, et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, 95: 5281.
- [4] Edler J, Hamm P, Scott A C. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88(6): 067403.
- [5] Johnson S, Eckert J, Barthes M R, et al. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 16253.
- [6] Caminati W, Maris A, Millemaggi A. *New J. Chem.*, 2000, 24: 821.
- [7] Binoy J, Prathima N B, Murali Krishna C, et al. *Laser Phys.*, 2006, 16(8): 1253.
- [8] Martin J M L, Van Alsenoy C. *GAR2PED*, Computer Software, University of Antwerp, 1995.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, 2003.
- [10] Chruszcz K, Baranska M, Lewinski K, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, 32: 199.
- [11] Krishnakumar V, Surumbarkuzhali N, Muthunatesan S. *Spectrochimica Acta Part A*, 2009, 71(5): 1810.
- [12] Pulay P, Fogarasi G, Pang G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101: 2550.
- [13] Sundaraganesan N, Saleem H, Mohan S, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, 61(3): 377.

Raman, FTIR Spectra and Normal Mode Analysis of Acetanilide

LIANG Hui-qin¹, TAO Ya-ping¹, HAN Li-gang¹, HAN Yun-xia¹, MO Yu-jun^{1, 2}

1. College of Physics and Electronic Information, Luoyang Normal College, Luoyang 471022, China
2. Institute of Optics & Photoelectronic Technology, College of Physics and Electronics of Henan University, Kaifeng 475004, China

Abstract The Raman and FTIR spectra of acetanilide (ACN) were measured experimentally in the regions of 3 500~50 and 3 500~600 cm^{-1} respectively. The equilibrium geometry and vibration frequencies of ACN were calculated based on density functional theory (DFT) method (B3LYP/6-311G(d,p)). The results showed that the theoretical calculation of molecular structure parameters are in good agreement with previous report and better than the ones calculated based on 6-31G(d), and the calculated frequencies agree well with the experimental ones. Potential energy distribution of each frequency was worked out by normal mode analysis, and based on this, a detailed and accurate vibration frequency assignment of ACN was obtained.

Keywords Acetanilide; Raman and FTIR spectra; Normal mode analysis; Frequencies assignments

(Received Sep. 12, 2011; accepted Nov. 16, 2011)