

## 2-吡啶甲醇红外光谱的密度泛函理论研究

李晓明, 张来斌, 周留柱, 孔祥和\*

曲阜师范大学物理工程学院, 山东 曲阜 273165

**摘要** 利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)在B3LYP/6-311G(d, p)水平上对2-吡啶甲醇分子进行了结构优化和频率计算,得到了该分子的稳定构型和全部振动模式。通过与吡啶分子的结构参数以及相关文献数据的对比,发现理论值与实验值相吻合。理论计算和实验测得的红外光谱数据的比较分析表明,理论计算与实验测量结果符合得较好,并对2-吡啶甲醇分子的振动模式进行了归属。

**关键词** 红外光谱; 密度泛函理论; 2-吡啶甲醇

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)09-2358-04

### 引言

吡啶是含有一个氮原子的六元杂环化合物,与苯有很多相似的特征,2-吡啶甲醇是吡啶的一种重要衍生物,它不仅是很重要药物,如非甾体抗炎药吡啶甲醇布洛芬酯、缓泻药比沙可啶<sup>[1, 2]</sup>等的中间体,而且还是一种新开发的治疗心血管疾病药物的中间体,因此,研究它的光谱性质具有重要意义。另外,红外光谱是研究分子振动光谱和分子结构的重要手段<sup>[3, 4]</sup>,研究2-吡啶甲醇的红外振动光谱可以在分子水平上提供一些相关的有用信息。Kline<sup>[5]</sup>等通过实验测得了吡啶分子的红外与拉曼光谱,并分析了各吸收峰对应的振动模式,Long<sup>[6]</sup>等通过实验测得了吡啶及 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ -甲基吡啶的红外和拉曼光谱;但是,关于2-吡啶甲醇的振动光谱方面以及结构和性质的研究报道比较少。

密度泛函理论(DFT)考虑了电子交换和电子相关能量,使理论计算的结果更加精确<sup>[4]</sup>,从而在计算分子振动光谱方面得到了广泛的应用<sup>[7, 8]</sup>。本文利用密度泛函的方法从理论上研究了2-吡啶甲醇的红外光谱,和前人的实验结果以及相关文献资料进行了比较。计算结果表明:所得结果与相关实验结果吻合较好,可以为进一步研究吡啶衍生物的性质和结构等提供一定的参考依据。

### 1 计算方法

首先在HF/3-21G水平上对2-吡啶甲醇分子进行初步的

优化计算,将优化结果作为初始结构在密度泛函B3LYP/6-311G(d, p)理论水平上进行精确的优化计算和频率分析,得到2-吡啶甲醇分子的稳定构型和全部振动模式,由于模拟计算没有考虑非谐效应,所以要对计算得到的振动频率进行修正,根据所采用的计算函数和基组组合,频率计算采用0.9613<sup>[4]</sup>的修正因子进行矫正,所有的计算都应用在Gaussian03程序包<sup>[9]</sup>完成。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 分子构型

图1给出了在B3LYP/6-311G(d, p)基组水平上优化得到的2-吡啶甲醇分子的稳定几何构型,表1中给出了计算得到的部分几何参数,为了说明计算结果的好坏,将计算结果

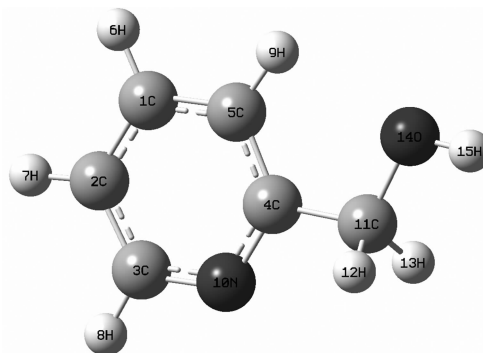


Fig. 1 Optimized molecular structure of 2-pyridinemethanol at B3LYP/6-311G(d, p) level

收稿日期: 2012-02-23, 修订日期: 2012-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(11004120)资助

作者简介: 李晓明, 1977年生, 曲阜师范大学物理工程学院教师

e-mail: gh1058@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: xhkong@126.com

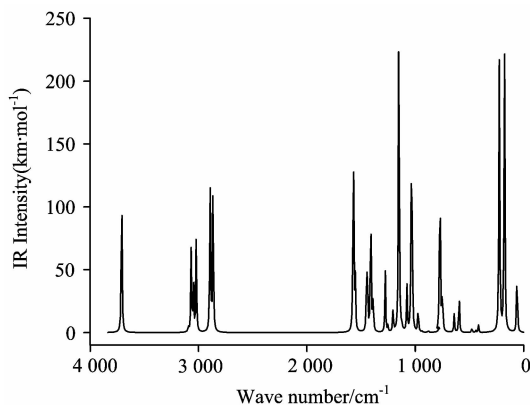
与吡啶分子结构参数的实验值进行了比较,从表中可以看到,虽然  $\alpha$  位的氢原子被取代,吡啶环上的各键长与键角基本上没有发生变化,与吡啶分子结构参数的实验值符合的很好,这也从侧面说明采用考虑了电子相关的杂化密度泛函理论 B3LYP/6-311G(d, p) 对 2-吡啶甲醇进行计算时得到的信息是可靠的。

**Table 1** Some geometrical parameters obtained for 2-pyridinemethanol at B3LYP/6-311G(d, p) level

| 键长      | B3LYP/6-311G(d,p)/Å | 吡啶实验值 <sup>[10, 11]</sup> /Å |
|---------|---------------------|------------------------------|
| C1C2    | 1.391               | 1.392                        |
| C1C5    | 1.392               | 1.392                        |
| C1C6    | 1.085               | 1.09                         |
| C2C3    | 1.393               | 1.394                        |
| C2H7    | 1.083               | 1.09                         |
| C3H8    | 1.087               | 1.09                         |
| C3N10   | 1.334               | 1.338                        |
| C4C5    | 1.394               | 1.394                        |
| C4N10   | 1.339               | 1.338                        |
| C4C11   | 1.510               | 1.54                         |
| C5H9    | 1.081               | 1.09                         |
| C11O14  | 1.421               | 1.43                         |
| C2C1C5  | 119.0               | 118.4                        |
| C1C2C3  | 118.1               | 118.5                        |
| C2C3N10 | 123.6               | 123.8                        |
| C5C4N10 | 123.1               | 123.8                        |
| C1C5C4  | 118.4               | 118.5                        |
| C3N10C4 | 117.9               | 116.9                        |

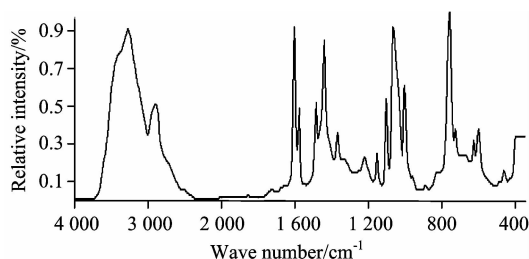
## 2.2 红外光谱分析

图 2 给出 B3LYP/6-311G(d, p) 水平计算得到的 2-吡啶甲醇的红外光谱图,图 3 为实验测得的 2-吡啶甲醇的红外光谱图。从图 2 中可以看到,红外光谱的吸收峰主要分布在波数为 3 750~3 500, 3 250~3 000, 3 000~2 750, 1 700~900, 900~50  $\text{cm}^{-1}$  的五个区域内,经分析:在 3 750~3 500, 3 250~3 000, 3 000~2 750  $\text{cm}^{-1}$  区间内的吸收峰主要是与 H 原子相关的键的伸缩振动,而且这些振动相对独立,与其他振动形式没有耦合;其他两区域内的吸收峰所对应的振动



**Fig. 2** Calculated infrared spectrum of 2-pyridinemethanol at B3LYP/6-311G(d, p) level

模式都比较复杂,每条谱峰基本上都是由多个振动模式叠加而成的。



**Fig. 3** Experimental infrared spectrum of 2-pyridinemethanol<sup>[12]</sup>

通过模拟单个分子振动模式的理论图形分析并结合实验测量结果和相关资料,对理论计算中得到的 2-吡啶甲醇分子的振动模式进行了详细指认:位于 3 709.6  $\text{cm}^{-1}$  峰归属为 O—H 伸缩振动;在理论计算中得到的 3 094.2, 3 067.7, 3 046.9 和 3 021.4  $\text{cm}^{-1}$  峰对应于与吡啶环上 C—H 伸缩振动,这与参考文献[13]给出的结论(吡啶环上 C—H 伸缩振动频率范围为 3 100~3 000  $\text{cm}^{-1}$ )相一致;计算结果的 2 893.3 和 2 866.6  $\text{cm}^{-1}$  峰归属为亚甲基 C—H(11C-12H, 11C-13H)反对称伸缩振动和对称伸缩振动,与参考文献[14]给出的结论(烷基的伸缩振动频率范围为 2 960~2 850  $\text{cm}^{-1}$ )相一致,这与测量结果(2 902  $\text{cm}^{-1}$ )也相吻合;计算得到的 1 571.4, 1 554.6, 1 453.0 和 1 442.7 峰归属于吡啶环的呼吸振动并伴随 12H-11C-13H 剪切振动,文献[13]中给出的结果(吡啶环振动频率在 1 650~1 350  $\text{cm}^{-1}$  之间)相一致,同时,实验测得的 1 604, 1 577, 1 485 和 1 441  $\text{cm}^{-1}$  峰也与理论计算相符合;位于 939.3, 879.0 和 741.8  $\text{cm}^{-1}$  峰归属为吡啶环 C—H 面外摇摆振动,文献[13]中给出的结果(C—H 面外摇摆振动频率在 920~700  $\text{cm}^{-1}$ )相一致,同时,750  $\text{cm}^{-1}$  由实验测得的频率也与理论计算值吻合;计算得到的 719.8  $\text{cm}^{-1}$  峰归属为吡啶环扭曲振动并伴随亚甲基面外摇摆振动,文献[13]中给出的结果(环扭曲振动频率为 715  $\text{cm}^{-1}$ )相一致,也与实验测量结果(728  $\text{cm}^{-1}$ )相吻合。其他红外吸收峰的详细指认如表 2 所示。

## 3 结论

采用密度泛函理论方法在 B3LYP/6-311G(d, p) 基组水平上计算了 2-吡啶甲醇的红外振动光谱,对理论计算及实验结果的分析表明:虽然个别频率的计算结果和实验值之间存在一定差异,但整体上,理论计算的振动频率与实验结果以及相关资料的报道吻合度较好。引起这些差别的主要原因是理论计算时仅仅模拟了单个分子的状态,没有考虑分子间存在的相互作用力,而实际测量时分子之间是存在相互作用的;另外,由于计算中得到的每个频率基本上都对多个振动模式的叠加,也会使理论计算结果与实验值之间产生一定偏差;因此,在合理的误差范围内,对计算结果的分析合理,计算结果可以为进一步研究吡啶衍生物的性质和结构等提供一定的参考依据。

Table 2 Comparison of the theoretical vibrational modes and experimental IR for 2-pyridinemethanol and its assignment

| 序号 | 理论值/cm <sup>-1</sup> | 理论修正值/cm <sup>-1</sup> | 实验值/cm <sup>-1</sup> | 振动指认                                                        |
|----|----------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1  | 61.0                 | 58.7                   |                      | 吡啶环面外摇摆+CH <sub>2</sub> O 扭转振动                              |
| 2  | 177.1                | 170.2                  |                      | 吡啶环面外摇摆+CH <sub>2</sub> 面外摇摆+O14-H15 面外摇摆                   |
| 3  | 223.5                | 214.8                  |                      | 吡啶环面外摇摆+CH <sub>2</sub> 面外摇摆+O14-H15 面外摇摆                   |
| 4  | 228.5                | 219.7                  |                      | C5-C4-C11 剪切振动                                              |
| 5  | 416.6                | 400.4                  |                      | 吡啶环扭曲振动+CH <sub>2</sub> 面外摇摆+O14-H15 面外摇摆                   |
| 6  | 441.2                | 424.1                  |                      | 吡啶环呼吸振动+C5-C11-O11 剪切振动                                     |
| 7  | 476.8                | 458.3                  | 467                  | 吡啶环折叠振动+CH <sub>2</sub> 面外摇摆                                |
| 8  | 594.6                | 571.6                  | 601                  | 吡啶环呼吸振动+C4-C11-O11 剪切振动                                     |
| 9  | 640.9                | 616.1                  | 627                  | 吡啶环呼吸振动                                                     |
| 10 | 748.8                | 719.8                  | 728                  | 吡啶环扭曲振动+CH <sub>2</sub> 面外摇摆                                |
| 11 | 771.7                | 741.8                  | 758                  | 吡啶环上 C-H 面外摇摆                                               |
| 12 | 814.2                | 782.7                  |                      | 吡啶环呼吸振动+O14-H15 面内摇摆+C4-C11 伸缩振动                            |
| 13 | 914.4                | 879.0                  |                      | 吡啶环上 C-H 面外摇摆+CH <sub>2</sub> 面外摇摆                          |
| 14 | 977.1                | 939.3                  |                      | 吡啶环上 C-H 面外摇摆+CH <sub>2</sub> 面外摇摆                          |
| 15 | 1 012.6              | 973.4                  | 1 006                | 吡啶环呼吸振动                                                     |
| 16 | 1 016.2              | 976.9                  |                      | 吡啶环上 C-H 面外摇摆                                               |
| 17 | 1 040.8              | 1 000.5                |                      | C4-C11 面外摇摆+C5-H9, C3-H8 面外摇摆+CH <sub>2</sub> 面外摇摆          |
| 18 | 1 067.3              | 1 025.9                |                      | 吡啶环呼吸振动+C11-O14 伸缩振动+C5-H9, C3-H8, C1-H6 面内摇摆               |
| 19 | 1 076.5              | 1 034.8                | 1 065                | C11-O14 伸缩振动+C5-H9, C3-H8, C2-H7 面内摇摆+C4-C11 面内摇摆           |
| 20 | 1 120.3              | 1 076.9                | 1 103                | 吡啶环上 C-H 面内摇摆+C11-O14 伸缩振动+C4-C11 面内摇摆                      |
| 21 | 1 170.1              | 1 124.8                |                      | 吡啶环上 C-H 面内摇摆+O14-H15 面内摇摆+CH <sub>2</sub> 面内摇摆             |
| 22 | 1 197.6              | 1 151.2                | 1 154                | 吡啶环上 C-H 面内摇摆+O14-H15 面内摇摆+CH <sub>2</sub> 面内摇摆+C4-C11 伸缩振动 |
| 23 | 1 248.0              | 1 199.7                |                      | CH <sub>2</sub> 面外扭曲振动                                      |
| 24 | 1 254.3              | 1 205.7                | 1 223                | 吡啶环呼吸振动+O14-H15 面内摇摆+CH <sub>2</sub> 面内摇摆+C4-C11 伸缩振动       |
| 25 | 1 302.6              | 1 252.2                |                      | 吡啶环呼吸振动+O14-H15 面内摇摆+CH <sub>2</sub> 面内摇摆                   |
| 26 | 1 328.5              | 1 277.1                |                      | C4-C11 面内摇摆+C5-H9, C3-H8, C1-H6 面内摇摆+O14-H15 面内摇摆           |
| 27 | 1 445.2              | 1 389.3                | 1 369                | C4-C11 伸缩振动+C5-H9, C3-H8, CH <sub>2</sub> , O14-H15 面内摇摆    |
| 28 | 1 467.3              | 1 410.5                |                      | 吡啶环上 C-H 面内摇摆+O14-H15 面内摇摆+CH <sub>2</sub> 面内摇摆+C4-C11 面内摇摆 |
| 29 | 1 500.8              | 1 442.7                | 1 441                | 吡啶环呼吸振动+12H-11C-13H 剪切振动                                    |
| 30 | 1 511.5              | 1 453.0                | 1 485                | 吡啶环呼吸振动+12H-11C-13H 剪切振动                                    |
| 31 | 1 617.2              | 1 554.6                | 1 577                | 吡啶环呼吸振动+12H-11C-13H 剪切振动                                    |
| 32 | 1 634.7              | 1 571.4                | 1 604                | 吡啶环呼吸振动+12H-11C-13H 剪切振动                                    |
| 33 | 2 982.0              | 2 866.611              |                      | C-12H, 11C-13H 对称伸缩振动                                       |
| 34 | 3 009.8              | 2 893.3                | 2 902                | 11C-12H, 11C-13H 反对称伸缩振动                                    |
| 35 | 3 143.0              | 3 021.4                |                      | 吡啶环上 C-H 伸缩振动                                               |
| 36 | 3 169.6              | 3 046.9                |                      | 吡啶环上 C-H 伸缩振动                                               |
| 37 | 3 191.2              | 3 067.7                |                      | 吡啶环上 C-H 伸缩振动                                               |
| 38 | 3 218.8              | 3 094.2                |                      | C5-H9, C1-H6, C2-H7 伸缩振动                                    |
| 39 | 3 859.0              | 3 709.6                | 3 275                | O14-H15 伸缩振动                                                |

## References

- [1] XIANG Ling, WU Bei, DENG Yong(向玲, 吴贝, 邓勇). West China Journal of Pharmaceutical Sciences(华西药科学杂志), 2006, 21(2): 178.
- [2] XIA Ze-kuan, ZUO Jin-fu(夏泽宽, 左金福). Shandong Journal of Pharmaceuticals(山东医药工业), 2002, 21(3): 1.
- [3] Mo Yujun, Jiang Donglin, Uyemura Makoto, et al. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 10020.
- [4] JIA Ting-jian, LI Peng-wei, SHANG Zhi-guo, et al(贾廷见, 李朋伟, 尚治国, 等). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2007, 19(1): 1.
- [5] Kline C H J R, Turkevich J. J. Chem. Phys., 1944, 12(7): 300.
- [6] Long D A, Murfin F S, Hales J L, et al. Trans. Faraday Soc., 1957, 53: 1171.
- [7] Yamaguchi Y, Frisch M J, Gaw J, et al. J. Chem. Phys., 1986, 84: 2262.
- [8] Frisch J J, Yamaguchi Y, Schaefer H F, et al. J. Chem. Phys., 1986, 84: 531.

- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh P A, 2003.
- [10] GAO Hong-bin(高鸿宾). Organic Chemistry(有机化学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2005. 10.
- [11] HU Hong-wen(胡宏纹). Organic Chemistry(有机化学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2005. 415.
- [12] Chemistry Database of Chinese Academy of Science(中国科学院化学专业数据库). <http://202.127.145.134/scdb/default.htm>.
- [13] LU Nang-quan, DENG Zhen-hua(卢灏泉, 邓振华). The Analysis of Practical Infrared Spectrum(实用红外光谱解析). Beijing: Publishing House of Electronics Industry(北京: 电子工业出版社), 1989. 190.
- [14] JING Xu-ying, CHEN Shi-di, YAO En-yun(荆煦瑛, 陈式棣, 么恩云). The Practical Introduction to Infrared Spectrum(红外光谱实用指南). Tianjin: Tianjin Science and Technology Press(天津: 天津科学技术出版社), 1992. 1.

## The Study of Infrared Spectra of 2-Pyridinemethanol by Density Functional Theory

LI Xiao-ming, ZHANG Lai-bin, ZHOU Liu-zhu, KONG Xiang-he\*

College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China

**Abstract** Using density functional theory (DFT), geometry optimizations and frequencies calculation of 2-pyridinemethanol were performed at B3LYP/6-311G(d,p) level, the stable structure and complete vibrational modes of 2-pyridinemethanol were attained. The calculated geometric parameters are in good agreement with the reported experimental measurement of pyridine and the reported data of pertinent literature. When comparing the calculated IR data with those reported by experiments, it was found that the calculated results are in good agreement with the experimental results. Finally, the vibrational modes of 2-pyridinemethanol molecule were assigned.

**Keywords** Infrared spectrum; Density functional theory; 2-pyridinemethanol

(Received Feb. 23, 2012; accepted May 26, 2012)

\* Corresponding author