

2-氟-5-溴吡啶分子振动光谱的密度泛函理论研究

郭 勇 谢代前* 薛 英 鄢国森*

(四川大学化学系 成都 610064)

摘要 用密度泛函理论方法 B3LYP 以及 $6-311++G(2df,2pd)$ 基组对 2-氟-5-溴吡啶分子的平衡几何构型进行了优化并计算了该分子的振动谱力场. 使用 Pulay 的标度方法对理论力场进行了标度. 采用 Wilson 的 GF 矩阵方法, 根据标度后的理论力场进行了简正坐标分析, 对 2-氟-5-溴吡啶分子的振动基频进行了理论研究, 得到了势能分布和红外振动频率. 与红外频率的实验值相比较, 理论频率的均方差为 24 cm^{-1} . 此外, 根据振动模式的势能分布对此分子的振动基频进行了理论归属, 并对前人的指认进行了修正和补充.

关键词 2-氟-5-溴吡啶, 密度泛函理论, 振动光谱, 简正坐标分析

Density Functional Theory Studies on Vibrational Spectra of 2-Fluoro-5-bromopyridine

GUO, Yong XIE, Dai-Qian* XUE, Ying YAN, Guo-Sen

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The optimized geometries, vibrational force fields and infrared intensities of 2-fluoro-5-bromopyridine molecule were calculated by using density functional theory B3LYP method with $6-311++G(2df,2pd)$ basis set. The theoretical force field was scaled using the scaled quantum mechanical force field. The root-mean-squares deviation was found to be 24 cm^{-1} for calculated frequencies. The assignment of the vibrational fundamentals for 2-fluoro-5-bromopyridine molecule was also performed according to the potential energy distributions.

Key words 2-fluoro-5-bromopyridine, DFT method, vibrational spectra, vibrational harmonic force field

由于吡啶及其众多的衍生物在生物学和药学等方面的重要性, 人们从实验和理论上对其振动光谱进行了广泛的研究^[1~8], 其中对吡啶及其甲基衍生物的振动谱性力场和振动光谱以及分子结构的研究已有许多报道^[1~6]. 这些研究主要是通过 Pulay^[9,10] 等的标度量子力学 (SQM) 方法, 对吡啶及其多种甲基衍生物的振动基频进行了归属. 但对于吡啶的卤代衍生物的振动谱性力场和振动光谱的理论研究较少. Medhi 等^[7,8] 测定了 2-氟-5-溴吡啶分子在稀溶液中的红外光谱, 并进行了振动分析和频率指认. 但是这类利用经验方法作出的指认和分析存在较多缺

陷, 比如, 对 C—F 和 C—Br 键伸缩的指认还存在不够明确的地方, 未给出环变形与环扭转对振动模式的贡献, 尤其是对于低频的指认不够完善. 本文用密度泛函理论 (DFT) 方法 B3LYP 和大基组 $6-311++G(2df,2pd)$ 对 2-氟-5-溴吡啶分子的结构参数, 力常数和振动基频等进行了理论研究, 并对振动基频进行了理论归属.

1 计算方法

2-氟-5-溴吡啶分子的几何结构优化是用 DFT

* E-mail: dqxie@scu.edu.cn

Received September 24, 2001; revised November 21, 2001; accepted December 28, 2001.

国家自然科学基金 (Nos. 29892162, 20173036) 和四川省应用基础研究资助项目.

方法 B3LYP 由 Gaussian-94 程序完成的. 为了获得较可靠的结果, 采用了包含极化函数和弥散函数的大基组 6-311++G(2df,2pd). 计算了 2-氟-5-溴吡啶的平衡几何结构、振动谐力场和红外光谱强度. 为了进行简正坐标分析, 用改编的分子振动计算程序组^[11]完成了从笛卡尔坐标力常数 F_x 到局域内坐标下力常数 F_r 的转换, 再由局域内坐标下力常数 F_r 转变为对称坐标力场数 F_s , 然后按照 Wilson^[12] 的 GF 矩阵方法得出振动频率和势能分布 (PEDs). 为了使计算的振动频率与实验值更吻合, 我们利用 Pulay 的标度量子力学 (SQM) 方法^[10]来标度从头算力场:

$$F_r^{\text{scaled}} = C^{1/2} F_r^{\text{ab}} C^{1/2}$$

这里, F_r^{ab} 和 F_r^{scaled} 分别是局域内坐标下的从头算力场和标度后的经验力场, 标度矩阵 C 为对角矩阵, 其对角元 C_{ii} 代表第 i 个局域内坐标的标度因子.

2 结果和讨论

2.1 2-氟-5-溴吡啶分子的平衡几何结构

吡啶分子^[2,6]及其甲基衍生物分子^[3,5]的平衡几何构型在文献中均有报道. 理论计算和实验结果均表明, 在吡啶及其甲基衍生物中, 环上原子以及同环上原子成键的原子在一个平面上. 我们采用 DFT 方法 B3LYP 和大基组 6-311++G(2df,2pd) 对 2-氟-5-溴吡啶分子的结构进行了优化, 结果表明该分子也是一个平面分子. 2-氟-5-溴吡啶分子的原子编号和由从头算得到的分子几何结构参数见图 1.

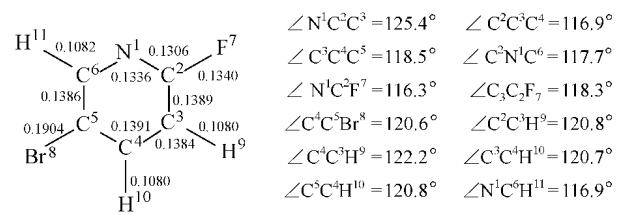


图 1 2-氟-5-溴吡啶分子的原子编号和几何结构及参数 (键长单位为 nm)

Figure 1 Geometry structure and parameters of 2-fluoro-5-bromopyridine (Bond lengths are given in nm)

2.2 振动频率和归属

2-氟-5-溴吡啶分子为平面型分子, 属于 C_s 点群, 共有 27 个振动模式, 分为两个对称块. 即 $19A + 8A$, 皆具有红外活性和拉曼活性. 为了进行简正

坐标计算, 我们根据 Pulay^[9] 的建议定义了该分子的对称内坐标 (s_i), 结果见表 1. 这里没有多余内坐标, 前 11 个内坐标代表键伸缩坐标, 第 12 至 14 个内坐标代表环上的对称变形和反对称变形, 第 15 至 19 个内坐标代表五个环外原子的面内弯曲, 而第 20 至 24 个内坐标为五个环外原子的面外弯曲, 第 25 至 27 个内坐标代表环对称扭转和反对称扭转.

表 1 2-氟-5-溴吡啶分子的对称内坐标 (s_i)

| Symmetrical coordinates ^a | Assign. ^b | Symm. |
|--|----------------------|-----------|
| $S_1 = r(1,2)$ | (CN) | A |
| $S_2 = r(2,3)$ | (CC) | |
| $S_3 = r(3,4)$ | (CC) | |
| $S_4 = r(4,5)$ | (CC) | |
| $S_5 = r(5,6)$ | (CC) | |
| $S_6 = r(6,1)$ | (CN) | |
| $S_7 = r(2,7)$ | (CF) | |
| $S_8 = r(5,8)$ | (CBr) | |
| $S_9 = r(3,9)$ | (CH) | |
| $S_{10} = r(4,10)$ | (CH) | |
| $S_{11} = r(6,11)$ | (CH) | |
| $S_{12} = [A(6,1,2) - A(1,2,3) + A(2,3,4) - A(3,4,5) + A(4,5,6) - A(5,6,1)]/\sqrt{6}$ | | s |
| $S_{13} = [2A(6,1,2) - A(1,2,3) - A(2,3,4) + 2A(3,4,5) - A(4,5,6) - A(5,6,1)]/\sqrt{12}$ | | a |
| $S_{14} = [A(1,2,3) - A(2,3,4) + A(4,5,6) - A(5,6,1)]/2$ | | a |
| $S_{15} = [A(3,2,7) - A(1,2,7)]/\sqrt{2}$ | (CF) | |
| $S_{16} = [A(4,3,9) - A(2,3,9)]/\sqrt{2}$ | (CH) | |
| $S_{17} = [A(5,4,10) - A(3,4,10)]/\sqrt{2}$ | (CH) | |
| $S_{18} = [A(6,5,8) - A(4,5,8)]/\sqrt{2}$ | (CBr) | |
| $S_{19} = [A(1,6,11) - A(5,6,11)]/\sqrt{2}$ | (CH) | |
| $S_{20} = (2,7,1,3)$ | (CF) | A |
| $S_{21} = (3,9,2,4)$ | (CH) | |
| $S_{22} = (4,10,3,5)$ | (CH) | |
| $S_{23} = (5,8,4,6)$ | (CBr) | |
| $S_{24} = (6,11,5,1)$ | (CH) | |
| $S_{25} = (1 - 2 + 3 - 4 + 5 - 6)/\sqrt{6}$ | | puckering |
| $S_{26} = (1 - 3 + 4 - 6)/2$ | | a |
| $S_{27} = (-1 + 2 - 3 - 4 + 5 - 6)/\sqrt{12}$ | | a |

^a For atom numbering see Figure 1; symmetry assignment are those based on a C_s geometry. ^b The abbreviations used are: , stretching; , torsion; , deformation; , rocking; , wagging; A, bond angles.

本文利用 DFT 方法计算出 2-氟-5-溴吡啶分子的二阶力常数(如需要,请与作者联系),再用 Wilson 的 GF 矩阵方法进行振动分析. 所得的理论振动频率及指认、红外光谱强度、势能分布和 Medhi 等测得的红外光谱频率^[8]列于表 2 中,表中所列出的红外光谱强度和势能分布构成了振动基频归属的基础.

通常用 Hartree-Fock 方法计算出的力常数会高估 10 % ~ 20 %,因此常用 Pulay 的 SQM 方法^[10]来标度从头算力场. Kangnian^[3]和 Arenas^[4]对 2-甲基吡啶和 4-甲基吡啶的不同振动模式分别采用了 8 个和 11 个 0.75 ~ 0.95 范围的标度因子. 表 2 的结果表明,由 B3LYP/6-311++G(2df,2pd) 所获得的理论频率与实验结果的均方差为 56 cm⁻¹,最大偏差为 139 cm⁻¹. 由于 DFT 方法不是一种变分法,其理论力常数并不总是高于实际值,在理论振动频率中出现负偏差也是正常的. 为了进一步改善理论值与实验值的一致性,我们对理论力场进行了小的调整. 对坐标 *s*₆ 和 *s*₁₇ 选取标度因子 1.08,对坐标 *s*₁₅, *s*₁₆, *s*₁₇, *s*₁₈, 和 *s*₁₉ 的标度因子取为 1.0,而对其余对称坐标选取标度因子 0.94. 利用标度后的 SQM 力场,计算的振动频率与实验值的均方差为 24 cm⁻¹,最大偏差为 64 cm⁻¹,平均偏差为 16 cm⁻¹.

由表 2 中可见,在 100 ~ 3100 cm⁻¹ 的范围内,有两个振动基频未被实验观测到,相应的理论计算预测值分别为 292 cm⁻¹ 和 988 cm⁻¹,其红外强度是 27 个振动基频中最低的,接近于零,因而在红外光谱中观测不到这两个峰. 此外,还可以看到,对于实验中出现了 8 个强峰,在计算结果中,在相应的位置均出现了一一对应的满意结果. 其中,极强峰对应的实验频率为 1471 cm⁻¹,而相应的理论频率值为 1498 cm⁻¹,红外强度为 190 km·mol⁻¹,同实验结果一致.

理论计算的振动频率和强度能较好地解释实验结果. 有较大差别的是对于 CH 摇摆振动,实验上测得为频率 1368 cm⁻¹ 的一个很强峰,但理论计算的红外强度相对略低. 这可能是由于 Medhi 等是在溶液中测得的红外光谱频率^[8]中,而我们的计算没有考虑溶剂分子的影响. 此外,在目前的量子化学计算中,对于红外强度的计算结果不如频率可靠,目前还不能定量地预测光谱强度.

Medhi 等^[8]对实验所测的部分红外光谱频率进行了归属,将 1587 和 1566 cm⁻¹ 归属为 C=C 键伸缩振动. 但正如我们前面指出的,对于 2-氟-5-溴吡啶分子这类具有较低对称性的分子,对于每一个正则振动模式,都有较多的对称内坐标做出贡献. 从 PED 分布可见,除了 C=C 键伸缩以外,其他振动(如 CN 键伸缩振动)对这两个频率也有显著的贡献. Medhi^[8]将 1247 cm⁻¹ 和 622 cm⁻¹ 归属为 C—F 键伸缩和 C—Br 键伸缩. 我们对 1247 cm⁻¹ 的指认同其一致,但对于 622 cm⁻¹,我们将其归属为环反对称变形和 C—Br 键伸缩. 实验中未观测到的 292.4 cm⁻¹,我们将其归属为 C—Br 键伸缩. 对于 3218,3204 和 3187 cm⁻¹ 等峰,由 PED 分布容易将其归属为 C—H 键伸缩振动. 我们把 827 cm⁻¹ 归属为 C—H 面外弯曲,这与文献结果^[8]一致. 对于强度最高的 1471 cm⁻¹ 和 1368 cm⁻¹,我们将其归属为 C—H 摇摆. 对于文献[8]未给出的其他频率的具体归属,本文将其补齐,并将归属结果列于表 2 中.

本文的研究结果表明,2-氟-5-溴吡啶分子是一个平面分子,本文采取的 B3LYP/6-311++G(2df,2pd) 方法,能够较好地解释实验振动频率和红外强度,并对振动基频的指认做了较为完善的修正和补充.

表 2 2-氟-5-溴吡啶分子的计算和实验振动频率的比较^a
Table 2 Comparison of observed and calculated vibrational frequencies (in cm⁻¹) of 2-fluoro-5-bromopyridine

| Sym | Assign. | Observed ^b | | Calculated/ B3LYP/ 6-311++G(2df,2pd) | | | | |
|-----|----------------|-----------------------|---------|--------------------------------------|--------|-----------------|--|--|
| | | Freq. | IR(rel) | Unscaled | Scaled | IR ^c | PED ^d | |
| A | CH 伸缩 | 3090 | (mw) | 3218 | 3087 | 0.59 | <i>s</i> ₉ (71), <i>s</i> ₁₀ (29) | |
| | CH 伸缩 | 3068 | (mw) | 3204 | 3073 | 0.26 | <i>s</i> ₉ (29), <i>s</i> ₁₀ (71) | |
| | CH 伸缩 | 3048 | (mw) | 3187 | 3057 | 3.00 | <i>s</i> ₁₁ (100) | |
| | 环上 NC 和 CC 键伸缩 | 1587 | (ms) | 1617 | 1599 | 32.08 | <i>s</i> ₁ (29), <i>s</i> ₂ (25), <i>s</i> ₄ (24), <i>s</i> ₅ (13), <i>s</i> ₁₃ (6), <i>s</i> ₁₅ (5) | |
| | 环上 CC 键伸缩 | 1566 | (ms) | 1611 | 1578 | 49.93 | <i>s</i> ₃ (36), <i>s</i> ₂ (11), <i>s</i> ₅ (10), <i>s</i> ₆ (19), <i>s</i> ₁₄ (9), <i>s</i> ₁₆ (9), <i>s</i> ₁₉ (7), <i>s</i> ₁₇ (7) | |
| | CH 摇摆 | 1471 | (sh) | 1498 | 1487 | 190.33 | <i>s</i> ₁₉ (30), <i>s</i> ₁ (17), <i>s</i> ₁₆ (19), <i>s</i> ₁₇ (12), <i>s</i> ₅ (8), <i>s</i> ₇ (8), <i>s</i> ₄ (7), <i>s</i> ₂ (5) | |

续表 2

| Sym | Assign. | Observed ^b | | Calculated/ B3LYP/ 6-311 + + G(2df ,2pd) | | | |
|-----|-----------------------|-----------------------|----------|--|--------|-----------------|--|
| | | Freq. | IR (rel) | Unscaled | Scaled | IR ^c | PED ^d |
| | 环上 CC 和 NC 键伸缩与 CH 摇摆 | 1464 | (vs) | 1399 | 1418 | 50.60 | $s_6(28)$, $s_{17}(22)$, $s_3(15)$, $s_{19}(13)$, $s_{18}(5)$, $s_5(6)$, $s_4(5)$, $s_{15}(3)$ |
| | CH 摇摆 | 1368 | (vs) | 1322 | 1329 | 8.1 | $s_{19}(43)$, $s_6(12)$, $s_{16}(12)$, $s_1(6)$, $s_2(6)$, $s_{15}(6)$, $s_{17}(5)$, $s_7(3)$, |
| | 环上 CC 键伸缩 | 1261 | (s) | 1289 | 1266 | 35.9 | $s_5(30)$, $s_6(29)$, $s_4(28)$, $s_2(26)$, $s_1(24)$ |
| | CF 伸缩 | 1240 | (s) | 1279 | 1247 | 125.9 | $s_7(40)$, $s_3(19)$, $s_5(12)$, $s_{12}(10)$, $s_{16}(11)$, $s_{17}(8)$ |
| | CH 摇摆 | 1121 | (mw) | 1145 | 1148 | 7.36 | $s_{17}(31)$, $s_{16}(30)$, $s_3(15)$, $s_6(5)$, $s_5(5)$, $s_4(4)$ |
| | 环上 CC 键伸缩 | 1090 | (s) | 1101 | 1076 | 31.71 | $s_4(26)$, $s_5(21)$, $s_8(16)$, $s_{16}(12)$, $s_3(9)$ |
| | 环对称变形 | 1009 | (s) | 1025 | 1000 | 33.65 | $s_{12}(62)$, $s_1(13)$, $s_2(12)$, $s_6(8)$, $s_8(5)$ |
| | CF 伸缩 + 环反对称变形 | 834 | (mw) | 857 | 833 | 3.59 | $s_7(24)$, $s_{14}(24)$, $s_2(16)$, $s_{12}(13)$ |
| | 环反对称变形 | 633 | (mw) | 644 | 628 | 4.79 | $s_{13}(58)$, $s_{14}(17)$, $s_{15}(9)$ |
| | 环反对称变形 + CBr 伸缩 | 622 | (s) | 625 | 607 | 36.69 | $s_{14}(33)$, $s_8(24)$, $s_7(14)$ |
| | CBr 伸缩 | | | 292 | 284 | 0.29 | $s_8(51)$, $s_{14}(15)$ |
| | CBr 摇摆 | 221 | (w) | 217 | 217 | 1.36 | $s_{18}(84)$, $s_{15}(7)$ |
| A | CH 面外弯曲 | | | 988 | 958 | 0.0496 | $s_3(60)$, $s_1(30)$, $s_7(16)$ |
| | CH 面外弯曲 | 919 | (mw) | 955 | 929 | 3.95 | $s_5(90)$, $s_6(7)$ |
| | CH 面外弯曲 | 827 | (s) | 851 | 826 | 37.78 | $s_2(54)$, $s_3(26)$, $s_1(15)$, |
| | 环对称扭转 + CF 面外弯曲 | 733 | (mw) | 763 | 740 | 1.82 | $s_6(42)$, $s_1(40)$, $s_4(11)$ |
| | CF 面外弯曲 CBr 面外弯曲 | 448 | (w) | 525 | 509 | 5.68 | $s_1(41)$, $s_4(35)$, $s_8(13)$ |
| | 环反对称扭转 | 424 | (w) | 436 | 423 | 2.43 | $s_7(64)$, $s_8(8)$ |
| | CBr 面外弯曲 | 318 | (w) | 318 | 309 | 0.88 | $s_4(37)$, $s_6(30)$ |
| | 环反对称扭转 | 145 | (w) | 110 | 107 | 0.95 | $s_8(59)$, $s_7(21)$, $s_4(12)$ |

^a Frequencies are given in cm⁻¹. ^b The experimental spectrum of 2-fluoro-5-bromopyridine was taken from reference [8]. ^c Predicted infrared intensities in km · mol⁻¹ from B3LYP/ 6-311 + + G(2df ,2pd) calculations. ^d Potential energy distribution. See table 1 for the defination of the symmetry coordinates.

References

1 Draeger, J. A. *Spectrochim. Acta* **1983** , 39 , 809.

2 Wiberg, K. B. ; Walters, V. A. ; Wrong, K. N. ; Colson, S. D. *J. Phys. Chem.* **1984** , 88 , 6067.

3 Fan, K. N. ; Boggs, J. E. *Tetrahedron* **1986** , 42 , 1265.

4 Arenas, J. F. ; Tocon, I. L. ; Otero, J. C. ; Marcos, J. I. *J. Mol. Struct.* **1997** , 410 , 443.

5 Tocon, I. L. ; Woolley, M. S. ; Otero, J. C. ; Marcos, J. I. *J. Mol. Struct.* **1998** , 470 , 241.

6 Pongor, G. ; Pulay, P. ; Fograsi, G. ; Boggs, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1984** , 106 , 2765.

7 Medhi, K. C. ; Medhi, R. N. *Spectrochim. Acta* **1993** , 49 , 1024.

8 Medhi, R. N. ; Barman, R. ; Medhi, K. C. ; Jois, S. S.

Spectrochim. Acta **2000** , 56 , 1523.

9 Pulay, P. ; Forgarsi, G. ; Frank, P. ; Boggs, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979** , 101 , 2550.

10 Pulay, P. ; Forgarsi, G. ; Ponger, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983** , 405 , 7037.

11 XUE, Y. ; XIE D.-Q. ; YAN G.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **1999** , 20 , 1102 (in Chinese).

(薛英, 谢代前, 鄢国森, 高等化学学报 **1999** , 20 , 1102)

12 Willson, E. B. ; Decius, J. C. ; Cross, P. C. *Molecular Vibration* , McGraw-Hill , New York , **1955**.

13 Sorensen, G. O. ; Mohler, L. ; Andersen, N. R. *J. Mol. Struct.* **1974** , 20 , 119.

QSPR Studies on Solubilities of Some Given Solutes in Pure Solvents Using Frontier Orbital Energies and Theoretical Descriptors Derived from Electrostatic Potentials on Molecular Surface

SHANG, Zhi-Cai; ZOU, Jian-Wei; HUANG, Mei-Lan; YU, Qing-Sen

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 647

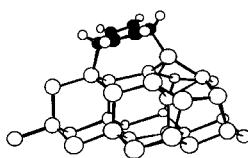
$$\log X_2 = aV_{s,\min} + bV_{s,\max} + c + d + e_{\text{HOMO}} + f_{\text{LUMO}} + g$$

Solubilities of given solutes in pure solvents can be well expressed in terms of four theoretical descriptors derived from electrostatic potentials on molecular surface V_{\min} , $V_{s,\max}$, μ , and the frontier orbit energies

Theoretical Study of the Chemisorption of Benzene on Si(111)-7 × 7 Surface

LI, Yan-Cha; WANG, Wei-Ning; CAO, Yong; FAN, Kang-Nian

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 653

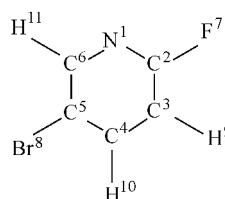


A theoretical modeling approach using small and large silicon clusters respectively has been employed in the investigation of the chemisorption state of benzene on the Si(111)-7 × 7 surface. 1,4-Di- state was found to be the energetically more preferred state than the other two mono- binding states. The adsorption mechanism was proposed that firstly benzene molecules are weakly trapped into a mono- bonding precursor state, which subsequently decay into a stable di- bonded chemisorbed state.

Density Functional Theory Studies on Vibrational Spectra of 2-Fluoro-5-bromopyridine

GUO, Yong; XIE, Dai-Qian; XUE, Ying; YAN, Guo-Sen

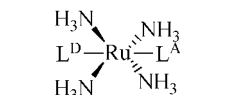
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 660



TDDFT and ab initio Study on the Quadratic Hyperpolarizabilities of trans-Tetraammine-ruthenium (II) Complexes

LIN, Chen-Sheng; WU, Ke-Chen; Snijders, Jaap G.; SA, Rong-Jian; CHEN, Xi-Hua

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 664



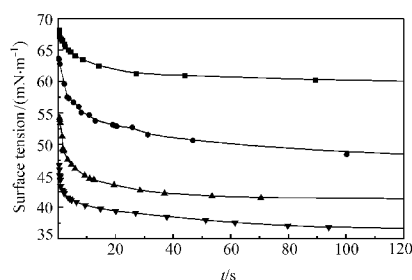
D: donor substituted
A: acceptor substituted

The hyperpolarizabilities values of *trans*-tetraammineruthenium (II) complexes with different donor/accepter substituted were studied by using the TDDFT and *ab initio* HF method.

Study on the Dynamic Surface Tension and Adsorption Kinetics of C₁₈DAC

CHEN, Wei-Jun; LI, Guo-Zuo; CHAI, Jir-Ling; LI, Ying; ZHANG, Zhi-Guo

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 669



The dynamic surface tension (DST) of octadecyldimethylammonium chloride (C₁₈DAC) was measured using the maximum bubble pressure method. The effects of (C₁₈DAC) concentration and temperature of DST have been investigated systematically and the parameters

$(n, t_1, t^*, t_m, \gamma_m, R_{1/2})$ have also been calculated out. Combined with Word-Tordai equation, the effective diffusion coefficient D_a and the adsorption barrier E_a were obtained. The adsorption mechanism was studied and the physical meaning of DST parameters was also discussed.