

N-萘基氨基甲酸甲酯振动光谱的理论研究

马晓华 郭勇 薛英 谢代前* 鄢国森

(四川大学化学系 成都 610064)

摘要 采用 HF 和 DFT(B3LYP)方法及 6-31G** 基组对 *N*-萘基氨基甲酸甲酯的几何构型、振动谐性力场和红外光谱进行了研究,使用 Pulay 标度法对 HF/6-31G** 和 B3LYP/6-31G** 的理论力场进行标度. 根据标度后的理论力场进行了简正坐标分析,得到势能分布和红外振动频率. 与红外频率实验值相比较, HF 方法和 DFT(B3LYP)方法的误差分别为 37.8 cm^{-1} 和 8.68 cm^{-1} . 此外,还根据 B3LYP 方法得到的势能分布和红外光谱强度对 *N*-萘基氨基甲酸甲酯的振动基频进行了理论归属,并对前人的频率指认进行了修正和补充.

关键词 *N*-萘基氨基甲酸甲酯, HF 方法, DFT(B3LYP)方法, 振动光谱, 振动谐力场, 简正坐标分析

Theretical Studies of the Vibrational Spectra of Methyl - *N* - (1 - Naphthyl) - Urethane

MA Xiao - hua GUO Yong XUE Ying XIE Dai - Qian* YAN Guo - Sen

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064)

Abstract Optimized geometries, vibrational force fields and infrared intensities of methyl - *N* - (1 - naphthyl) - urethane were calculated by HF and DFT(B3LYP) methods with 6 - 31G** basis set. The theoretical force fields were scaled using the scaled quantum mechanical method of Pulay. Then normal mode analysis of the two vibrational force fields was carried out. The calculated infrared spectra were compared with the experimental results of Zavodov in dilute solutions. The average deviations between the experimental and computed frequencies were 37.8 and 8.68 cm^{-1} for HF/6 - 31G** and B3LYP/6 - 31G** methods, respectively. In addition, the whole vibrations modes were assigned according to the calculated potential energy distribution and the infrared intensities.

Keywords methyl - *N* - (1 - naphthyl) - urethane, HF method, DFT(B3LYP) method, vibrational spectra, vibrational harmonic force field, normal coordinate analysis

尿烷化合物在分子结构上和光谱性质上都与酰胺有密切的联系. 由于酰胺在生物方面的重要性^[1,2],人们已经从理论上和实验上对它的振动光

谱进行了广泛的研究. 虽然对聚氨基甲酸乙酯已有许多研究报道^[3,4],但对低碳尿烷的研究较少,只是把重点放在了氢键和分子取向的研究,其中只用到

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

收稿日期: 2000-06-27, 修回日期: 2000-09-30, 定稿日期: 2000-11-30, 国家自然科学基金(29892162 和 29873030), 高等学校博士点专项基金和四川省青年科技基金资助课题

(Received June 27, 2000. Revised September 30, 2000. Accepted November 30, 2000)

NH 和 C=O 等特殊基团的振动分析,而尿烷分子的红外光谱、拉曼光谱以及简正坐标方面的工作却很少. Randhawa^[5]等对 *N*-甲基氨基甲酸甲酯以及 *N*-氘代物的红外光谱进行了测定,并用 U-B 力场进行了简正坐标分析. 最近, Zavodov 等^[6]测定了 *N*-萘基氨基甲酸甲酯在晶态和稀溶液中的红外光谱,并用经验力场进行了振动分析和频率指认.

近年来,我们用分子轨道计算和 SQM 力场相结合的方法,研究了 XSO_2CNO ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)^[7], 9-甲基腺嘌呤^[8]和 $\text{Si}_2\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)^[9]等一系列分子的振动光谱. 本文我们用 HF 和 DFT 两种方法采用 6-31G** 基组对 *N*-萘基氨基甲酸甲酯的电子基态的结构参数、力常数、振动基频和红外振动强度等进行了理论研究.

1 计算方法

对 *N*-萘基氨基甲酸甲酯分子采用 HF 和 DFT (B3LYP)两种方法,运用标准的 6-31G** 基组由程序 Gaussian 94^[10]完成几何结构优化给出分子的能量和平衡几何构型. 由优化好的几何构型计算了分子的直角坐标体系下的力常数,红外光谱强度和拉曼活性并进行简正坐标分析. 在进行简正坐标分析过程中,先将所得的直角坐标力常数 F_X 通过程序转变为局域内坐标下的力常数 F_R ,然后再变换为对称坐标力常数,最后由 Wilson 的 GF 矩阵方法^[11]计算分子的振动频率和势能分布 (PED). 但是由于基组的限制和非谐性因素的影响使得理论计算的振动频率比相应的实验观察值高很多. 因此,理论力常数不能直接应用,需要对其进行经验标度以消除误差. 本文采用 Pulay 的 SQM 力场方法^[12]对 HF 和 DFT 力场进行标度. 对 HF 方法标度因子^[13]采用伸缩坐标为 0.9,键角弯曲为 0.8,面外弯曲和扭转均为 1.0. 对 DFT(B3LYP)结果采用单一标度因子 0.97^[14]. 在得到 SQM 力场后再进行简正坐标分析,计算出 *N*-萘基氨基甲酸甲酯的振动频率和势能分布 (PED).

2 结果和讨论

2.1 *N*-萘基氨基甲酸甲酯分子的两种优化结构参数和计算能量

分子的几何结构如图1所示. 我们采用HF和

DFT(B3LYP)方法并用 6-31G** 对分子的几何构型进行了优化. 在 Zavodov 等^[6]的振动分析中,他们假定该分子的平面几何构型为一个平面 (CH_3 的 H 原子除外)分子. 而从头计算结果表明,在设定该分子的萘环与 O—C(O)—NH 处于同一平面下,优化得到的驻点有一个虚频,其频率为 24i (DFT 结果),主要贡献为 N 上 H 原子的面外弯曲振动.

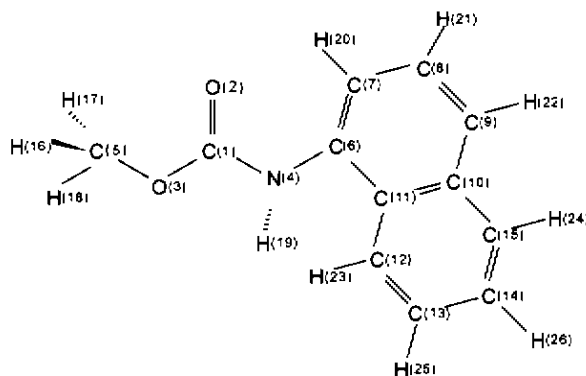


图1 *N*-萘基氨基甲酸甲酯分子的几何结构

Fig.1 Geometry for methyl-*N*(1-naphthyl)-urethane

本工作实际找到的稳定构型中萘环与 O—C(O)—NH 不在同一平面上,其两面角为 -37° (HF 方法)和 -9° (DFT 方法). 优化得到的结构参数和计算能量列于表1中. 由于 N 原子为 sp^3 杂化,且有 1 对孤对电子,因此萘环和 O—C(O)—NH 不应在同一平面上. 由表1可以明显看出,除了这个两面角外,由 HF 和 DFT 方法得到的其他所有结构参数都十分接近. 由于 N 原子上的孤对电子是决定该两面角的主要因素,而孤对电子通常有较强的相关能效应,所以由不考虑相关能效应的 HF 方法和包含相关能效应的 DFT 方法确定的该两面角有显著差异.

2.2 振动频率和理论归属

N-萘基氨基甲酸甲酯分子属于 C_1 对称点群, 72 个振动正则模式皆有红外和拉曼活性. 为了进行简正坐标计算,我们根据 Pulay 的建议^[15]定义了它的局域内坐标 (q_i) 和对称内坐标 (S_i), 结果见表2. 表3给出了 *N*-萘基氨基甲酸甲酯分子的振动光谱的计算值和实验值,以及两种方法所得频率波数和强度与实验结果的对比. 该表中 PED 是由标度后的力场经 Wilson 的 GF 矩阵方法进行简正坐标分析得到的势能分布. 它和计算的红外光谱强度一起构成了频率归属的基础.

表 1 *N*-萘基氨基甲酸甲酯分子的优化结构参数*Table 1 Optimized geometric parameters of methyl-*N*-(1-naphthyl)-urethane

Parameter	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	Parameter	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**
R1[C(1)—O(2)]	1.192	1.216	A11[C(13)C(12)C(11)]	121.1	121.4
R2[C(1)—O(3)]	1.330	1.363	A12[C(14)C(13)C(12)]	120.5	120.4
R3[C(1)—N(4)]	1.356	1.372	A13[C(15)C(10)C(11)]	119.2	119.0
R4[O(3)—C(5)]	1.417	1.434	A14[H(16)C(5)O(3)]	110.6	110.8
R5[N(4)—C(6)]	1.413	1.408	A15[H(17)C(5)O(3)]	110.6	110.8
R6[C(6)—C(7)]	1.360	1.384	A16[H(18)C(5)O(3)]	105.7	105.5
R7[C(7)—C(8)]	1.413	1.412	A17[H(19)N(4)C(1)]	115.2	114.0
R8[C(8)—C(9)]	1.355	1.374	A18[H(20)C(7)C(6)]	119.8	119.3
R9[C(9)—C(10)]	1.419	1.419	A19[H(21)C(8)C(7)]	118.8	118.6
R10[C(6)—C(11)]	1.432	1.438	A20[H(22)C(9)C(8)]	120.8	121.0
R11[C(11)—C(12)]	1.422	1.422	A21[H(23)C(12)C(11)]	120.1	120.7
R12[C(12)—C(13)]	1.359	1.378	A22[H(24)C(15)C(10)]	118.5	118.2
R13[C(13)—C(14)]	1.413	1.413	A23[H(25)C(13)C(12)]	119.9	119.8
R14[C(10)—C(15)]	1.420	1.421	A24[H(26)C(14)C(15)]	120.4	120.4
R15[C(5)—H(16)]	1.081	1.093	T1[N(4)C(1)O(2)O(3)]	180.1	180.2
R16[C(5)—H(17)]	1.081	1.093	T2[C(5)O(3)C(1)O(2)]	-0.2	-0.1
R17[C(5)—H(18)]	1.079	1.090	T3[C(6)N(4)C(1)O(2)]	-0.4	-1.9
R18[N(4)—H(19)]	0.992	1.008	T4[C(7)C(6)N(4)C(1)]	-37.7	-9.8
R19[C(7)—H(20)]	1.072	1.081	T5[C(8)C(7)C(6)N(4)]	180.0	181.6
R20[C(8)—H(21)]	1.075	1.086	T6[C(9)C(8)C(7)C(6)]	0.0	0.6
R21[C(9)—H(22)]	1.076	1.086	T7[C(10)C(9)C(8)C(7)]	0.0	-1.1
R22[C(12)—H(23)]	1.074	1.086	T8[C(11)C(6)C(7)C(8)]	0.0	1.0
R23[C(15)—H(24)]	1.076	1.087	T9[C(12)C(11)C(10)C(9)]	180.0	181.9
R24[C(13)—H(25)]	1.076	1.086	T10[C(13)C(12)C(11)C(10)]	0.0	-1.2
R25[C(14)—H(26)]	1.076	1.086	T11[C(14)C(13)C(12)C(11)]	0.0	0.1
R26[C(14)—C(15)]	1.357	1.375	T12[C(15)C(10)C(11)C(6)]	180.0	181.1
R27[C(10)—C(11)]	1.411	1.435	T13[H(16)C(5)O(3)C(1)]	60.3168	60.8
A1[O(3)C(1)O(2)]	123.9	124.1	T14[H(17)C(5)O(3)C(1)]	-60.833	-60.1
A2[N(4)C(1)O(2)]	126.8	127.7	T15[H(18)C(5)O(3)C(1)]	179.7406	180.3
A3[C(5)O(3)C(1)]	116.4	114.6	T16[H(19)N(4)C(1)O(2)]	182.2552	181.8
A4[C(6)N(4)C(1)]	126.3	128.3	T17[H(20)C(7)C(6)N(4)]	180.0	181.0
A5[C(7)C(6)N(4)]	121.4	122.2	T18[H(21)C(8)C(7)H(20)]	0.0	-0.1
A6[C(8)C(7)C(6)]	120.5	120.3	T19[H(22)C(9)C(8)H(21)]	0.0	-0.1
A7[C(9)C(8)C(7)]	120.8	121.2	T20[H(23)C(12)C(11)C(10)]	180.0	177.0
A8[C(10)C(9)C(8)]	120.2	120.1	T21[H(24)C(15)C(10)C(11)]	180.0	179.6
A9[C(11)C(6)C(7)]	120.4	120.3	T22[H(25)C(13)C(12)C(11)]	180.0	179.7
A10[C(12)C(11)C(10)]	118.4	118.0	T23[H(26)C(14)C(15)C(10)]	180.0	180.1

$E(\text{HF}) = -665.059096156$ Hartree, $E(\text{DFT}) = -669.149658374$ Hartree. 键长: 10^{-1} nm, 键角: ($^{\circ}$).

表 2 *N*-萘基氨基甲酸甲酯分子的对称坐标Table 2 The symmetry coordinates of methyl-*N*-(1-naphthyl)-urethane

$S(1) = r(1,2)$	$S(37) = 6^{-1/2}[2a(1,4,6) - a(1,4,19) - a(6,4,19)]$
$S(2) = r(1,3)$	$S(38) = 2^{-1/2}[a(1,4,19) - a(6,4,19)]$
$S(3) = r(1,4)$	$S(39) = 2^{-1/2}[a(4,6,11) - a(4,6,7)]$
$S(4) = r(3,5)$	$S(40) = 2^{-1/2}[a(6,7,20) - a(8,7,20)]$
$S(5) = r(4,6)$	$S(41) = 2^{-1/2}[a(7,8,21) - a(9,8,21)]$
$S(6) = r(6,7)$	$S(42) = 2^{-1/2}[a(8,9,22) - a(10,9,22)]$
$S(7) = r(7,8)$	$S(43) = 2^{-1/2}[a(10,15,24) - a(14,15,24)]$
$S(8) = r(8,9)$	$S(44) = 2^{-1/2}[a(15,14,26) - a(13,14,26)]$
$S(9) = r(9,10)$	$S(45) = 2^{-1/2}[a(14,13,25) - a(12,13,25)]$
$S(10) = r(6,11)$	$S(46) = 2^{-1/2}[a(13,12,23) - a(11,12,23)]$
$S(11) = r(10,11)$	$S(47) = 6^{-1/2}[a(6,11,10) - a(11,6,7) + a(6,7,8) -$ $a(7,8,9) + a(8,9,10) - a(9,10,11)]$
$S(12) = r(10,15)$	$S(48) = 12^{-1/2}[2a(11,6,7) - a(6,7,8) - a(7,8,9) +$ $2a(8,9,10) - a(9,10,11) - a(6,11,10)]$
$S(13) = r(14,15)$	$S(49) = 1/2[a(6,7,8) - a(7,8,9) + a(9,10,11) - a(6,11,10)]$
$S(14) = r(13,14)$	$S(50) = 6^{-1/2}[a(10,11,12) - a(11,12,13) + a(12,13,14) -$ $a(13,14,15) + a(14,15,10) - a(11,10,15)]$
$S(15) = r(12,13)$	$S(51) = 12^{-1/2}[2a(10,11,12) - a(11,12,13) - a(12,13,14) +$ $2a(13,14,15) - a(14,15,10) - a(11,10,15)]$
$S(16) = r(11,12)$	$S(52) = 1/2[a(11,12,13) - a(12,13,14) + a(14,15,10) -$ $a(11,10,15)]$
$S(17) = r(4,19)$	$S(53) = \delta(1,2,3,4)$
$S(18) = 3^{-1/2}[r(5,16) + r(5,17) + r(5,18)]$	$S(54) = \delta(7,8,20,6)$
$S(19) = 6^{-1/2}[2r(5,18) - r(5,16) - r(5,17)]$	$S(55) = \delta(8,7,21,9)$
$S(20) = 2^{-1/2}[r(5,16) - r(5,17)]$	$S(56) = \delta(9,8,22,10)$
$S(21) = r(7,20)$	$S(57) = \delta(15,10,24,14)$
$S(22) = r(8,21)$	$S(58) = \delta(14,15,26,13)$
$S(23) = r(9,22)$	$S(59) = \delta(13,25,14,12)$
$S(24) = r(15,24)$	$S(60) = \delta(12,23,13,11)$
$S(25) = r(14,26)$	$S(61) = \delta(6,4,11,7)$
$S(26) = r(13,25)$	$S(62) = r(5,3)$
$S(27) = r(12,23)$	$S(63) = r(3,1)$
$S(28) = 6^{-1/2}[2a(3,1,4) - a(2,1,3) - a(2,1,4)]$	$S(64) = r(1,4)$
$S(29) = 2^{-1/2}[a(2,1,3) - a(2,1,4)]$	$S(65) = r(4,6)$
$S(30) = a(1,3,5)$	$S(66) = 6^{-1/2}[\tau(6,7) - \tau(7,8) + \tau(8,9) -$ $\tau(9,10) + \tau(10,11) - \tau(6,11)]$
$S(31) = 6^{-1/2}[a(3,5,16) + a(3,5,17) + a(3,5,18) -$ $a(16,5,17) - a(17,5,18) - a(16,5,18)]$	$S(67) = 2^{-1/2}[2\tau(6,7) - \tau(7,8) - \tau(8,9) + 2\tau(9,10) -$ $\tau(10,11) - \tau(6,11)]$
$S(32) = 6^{-1/2}[2a(3,5,18) - a(3,5,16) - a(3,5,17)]$	$S(68) = 1/2[\tau(7,8) - \tau(8,9) + \tau(10,11) - \tau(6,11)]$
$S(33) = 2^{-1/2}[a(3,5,16) - a(3,5,17)]$	$S(69) = 6^{-1/2}[\tau(10,11) - \tau(11,12) + \tau(12,13) -$ $\tau(13,14) + \tau(14,15) - \tau(15,10)]$
$S(34) = 6^{-1/2}[2a(16,5,17) - a(17,5,18) - a(16,5,18)]$	$S(70) = 12^{-1/2}[2\tau(10,11) - \tau(11,12) -$ $\tau(12,13) + 2\tau(13,14) - \tau(14,15) - \tau(15,10)]$
$S(35) = 2^{-1/2}[a(17,5,18) - a(16,5,18)]$	$S(71) = 1/2[\tau(11,12) - \tau(12,13) + \tau(14,15) - \tau(15,10)]$
$S(36) = 3^{-1/2}[a(1,4,6) + a(1,4,19) + a(6,4,19)]$	$S(72) = 2^{-1/2}[\tau(11,10,6,15) - \tau(11,10,12,9)]$

由表 3 可见,由未经标度的从头算 B3LYP/6-31G** 振动力场求得的振动频率与实验值比较,平均偏差为 37.84 cm^{-1} . 我们用 Pulay 标度量子力学的方法标度后获得的振动频率见表 3“标度”一栏,经标度后的基频计算值与实验值比较,HF 方法误差降为 47.48 cm^{-1} ,B3LYP 方法误差降为 8.68 cm^{-1} . B3LYP 方法标度后所得频率的计算值与实验值较好地吻合,大多数频率的计算值仅与实验值相差几个波数,

最大偏差为 91 cm^{-1} (对频率最高的基频, 3464 cm^{-1}), 其相对误差仅为 2.6%. 表 3 还给出了 Zavodov 等^[6]用氨基甲酸甲酯的经验力场得到的该基团的振动频率. Zavodov 等^[6]并没有对整个分子作振动分析,仅仅利用前人已有的氨基和氨基甲酸酯两个基团的振动力场对这两个基团分别进行振动分析,而没有考虑它们间的相互作用.

表 3 *N*-萘基氨基甲酸甲酯分子的计算和实验振动频率的比较*

Table 3 Calculated and observed vibrational frequencies for methyl-*N*-(1-naphthyl)-urathane

编号	实验值 (IR) ^b		计算值 ^b	计算值 (HF/6-31G**)		计算值 (B3LYP/6-31G**)				归属
	稀溶液	强度		标度 ^d	强度 (IR)	未标度 ^c	标度 ^e	强度 (IR)	PEIX (%) ^f	
v1	3464	m	3457	3495	51.89	3665	3555	31.61	S17(100)	N—H 伸缩
v2				3051	2.56	3259	3161	3.03	S21(99)	环上 C—H 伸缩
v3				3023	21.07	3207	3110	21.31	S25(45), S26(39)	环上 C—H 伸缩
v4				3012	46.31	3200	3104	31.73	S22(60), S23(37)	环上 C—H 伸缩
v5				3011	28.50	3193	3097	30.95	S26(35), S25(30)	环上 C—H 伸缩
v6				2998	8.94	3182	3087	1.14	S23(52), S22(35)	环上 C—H 伸缩
v7				2992	2.31	3179	3084	2.16	S24(49), S27(26)	环上 C—H 伸缩
v8				2987	0.24	3175	3079	8.40	S27(47), S26(22)	环上 C—H 伸缩
v9				2974	28.21	3171	3076	17.28	S19(99)	CH ₃ 对称伸缩
v10				2963	28.80	3140	3046	21.85	S20(100)	CH ₃ 反对称伸缩
v11				2886	48.44	3063	2971	46.15	S18(99)	CH ₃ 对称伸缩
v12	1752	vs	1745	1799	371.2	1825	1770	270.6	S1(89)	C=O 伸缩
v13				1682	2.25	1681	1631	4.63	S13(14), S15(12)	环伸缩
v14	1600	m	1607	1651	17.07	1655	1605	7.61	S8(23), S13(18)	环伸缩
v15	1580	m	1575	1629	15.08	1633	1584	29.75	S7(16), S11(15)	环伸缩
v16	1534	vs	1520	1601	692.7	1586	1538	511.4	S38(31), S5(13)	N—H 摇摆
v17	1498	vs		1552	128.5	1549	1502	285.5	S38(20), S14(14)	N—H 摇摆, 环伸缩
v18				1547	30.30	1513	1468	53.32	S34(81), S32(11)	CH ₃ 摇摆
v19			1487	1540	1.99	1506	1460	0.25	S41(17), S4(14)	环上 C—H 摇摆
v20				1529	4.59	1495	1451	5.57	S35(95)	CH ₃ 摇摆
v21	1444	m	1423	1512	1.15	1487	1442	7.54	S31(29), S43(12)	CH ₃ 对称变形
v22				1488	34.52	1474	1429	24.28	S31(56), S38(8)	CH ₃ 对称变形
v23	1400	m	1416	1445	1.53	1444	1400	25.74	S46(17), S44(13)	环上 C—H 摇摆
v24				1358	48.30	1406	1364	16.17	S11(47), S16(12)	环伸缩
v25	1348	m	1348	1331	35.20	1389	1347	88.18	S6(17), S10(15)	环伸缩
v26				1304	365.5	1304	1265	17.55	S47(17), S5(16)	环对称变形, N(4)—C(6) 伸缩
v27	1258	m	1248	1282	311.9	1291	1252	49.00	S43(14), S46(13)	环上 C—H 摇摆
v28			1237	1274	89.87	1246	1209	109.4	S9(24), S16(16)	环伸缩
v29	1206	vs	1203	1268	4.26	1242	1205	364.2	S2(21), S3(20)	C—O 伸缩, C—N 伸缩
v30				1226	0.30	1218	1181	119.6	S32(45), S2(13)	CH ₃ 摇摆
v31				1216	0.74	1209	1173	5.05	S32(27), S41(13)	CH ₃ 摇摆
v32				1207	3.04	1201	1164	0.27	S45(34), S41(13)	环上 C—H 摇摆
v33				1186	0.20	1182	1147	0.62	S33(92)	CH ₃ 摇摆
v34				1133	17.05	1177	1141	1.71	S44(28), S43(19)	环上 C—H 摇摆

续表 3

编号	实验值(IR) ^b		计算值 ^b	计算值(HF/6-31G ⁺)			计算值(B3LYP/6-31G ⁺)				归属
	稀溶液	强度		标度 ^d	强度(IR)		未标度 ^e	标度 ^f	强度(IR)	PED(%) ^g	
v35	1104	m	1111	1121	3.47		1139	1104	28.05	S4(21), S50(13)	O—CH ₃ 伸缩, 环对称变形
v36	1072	m	1081	1114	26.83		1105	1071	32.82	S7(29), S4(12)	环伸缩
v37	1032	m		1108	22.38		1066	1034	12.06	S14(42), S4(9)	环伸缩
v38	1012	m	953	1087	0.70		1042	1011	37.15	S4(30), S50(21)	O—CH ₃ 伸缩, 环对称变形
v39				1049	1.58		991	961	0.97	S58(43), S57(28)	环上 C—H 面外振动
v40			950	1039	0.86		982	952	0.69	S55(53), S54(25)	环上 C—H 面外振动
v41	948	w	927	1033	8.97		971	942	8.82	S2(21), S4(15)	C—O 伸缩, O—CH ₃ 伸缩
v42				990	7.37		945	917	0.84	S59(54), S57(34)	环上 C—H 面外振动
v43				976	1.55		915	888	1.39	S54(71), S56(41)	环上 C—H 面外振动
v44				965	4.24		887	861	3.62	S50(28), S47(22)	环对称变形
v45				896	3.63		868	842	7.67	S60(39), S57(31)	环上 C—H 面外振动
v46	788	s	777	888	66.23		808	783	39.25	S56(44), S55(21)	环上 C—H 面外振动
v47				869	44.10		802	778	5.39	S47(23), S50(18)	环对称变形
v48	768	s	811	864	43.80		789	765	30.75	S66(41), S58(22)	环对称扭转
v49				823	5.78		780	756	6.30	S37(11), S66(11)	N—H 剪摆, 环对称扭转
v50				798	7.64		751	728	11.89	S53(94)	C=O 面外振动
v51				790	1.71		742	720	13.26	S59(27), S60(21)	环上 C—H 面外振动
v52			661	735	0.63		720	698	2.82	S29(30), S30(15)	C=O 摇摆, C—O—C 弯曲
v53				696	2.17		646	627	0.81	S69(89), S61(41)	环对称扭转
v54	621	w		647	8.54		640	620	8.32	S52(32), S48(32)	环对称变形, 环反对称变形
v55	564	m	450	622	7.56		577	560	8.23	S61(31), S67(30)	环上 C—H 面外振动, 环对称扭转
v56				532	1.33		529	513	0.34	S49(40), S52(32)	环反对称变形
v57				528	1.71		524	509	2.19	S48(25), S51(24)	环对称变形
v58	504	m	438	522	104.5		508	492	71.48	S36(43), S64(39)	N—H 面外振动, C—N 扭转
v59				516	0.86		479	464	0.25	S68(71), S69(45)	环反对称扭转
v60	420	w		468	3.03		438	424	1.94	S39(23), S49(19)	环上 C—H 摇摆, 环反对称变形
v61				445	2.09		423	410	0.29	S71(95), S72(16)	环反对称扭转
v62	378	m	339	384	25.34		369	358	16.65	S30(32), S29(18)	C—O—C 弯曲振动
v63	304	w	332	321	6.49		299	290	13.16	S30(21), S28(20)	C—O—C 弯曲振动 C—O 剪摆
v64	277	w		285	8.41		277	269	1.98	S67(51), S70(19)	环对称扭转
v65				254	0.42		243	235	0.67	S39(19), S30(14)	环上 C—H 摇摆
v66				191	2.56		176	170	1.08	S67(42), S72(36)	环对称扭转 C—O—C 弯曲振动
v67				182	1.43		168	163	2.62	S63(55), S70(39)	C—O 扭转
v68				162	1.11		132	128	1.44	S70(54), S68(43)	环对称扭转
v69				133	2.84		106	102	0.67	S62(22), S70(18)	O—CH ₃ 扭转环对称扭转
v70				90	0.85		101	98	1.78	S62(60), S63(33)	O—CH ₃ 扭转
v71				56	6.71		49	48	2.30	S36(64), S64(34)	N—H 面外振动
v72				30	1.49		30	29	3.07	S65(190), S68(24)	N—C(环)扭转

(a) 频率单位为 cm^{-1} , 光谱强度单位为 $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$; (b) 取自文献[6]; (c) 标度因子为: 伸缩 0.9, 弯曲 0.8, 面外和扭转 1.0; (d) 采用单一标度因子 0.97; (e) 由标度后的 B3LYP/6-31G⁺ 力场计算得到。

图 2 给出了由从头算得到的红外光谱强度及实验结果^[6]。从强度图的对比中可以看出在 $400 \text{ cm}^{-1} \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 HF 方法, B3LYP 方法和实验结果所示的图中都出现了 4 个强峰, 但 3 个图形中的最强峰却不相同, HF 方法为 1601 cm^{-1} , B3LYP 方法为 1538 cm^{-1} , 而实验结果却为 1206 cm^{-1} 。除

HF 图中较强的 1304 cm^{-1} 峰无实验对应外, 其余从头算得到的较强峰都与实验结果一一对应。此外, B3LYP 图中的其它峰与实验结果图中剩下强度比较弱的峰对的也很整齐。由此可见 B3LYP 方法由于包含了部分相关能的修正使得计算频率和红外强度与实验值吻合得较好。在 B3LYP 方法中, 一个较强的

1181 cm^{-1} 峰在实验上没有找到对应峰,这可能是由两方面原因造成的.一方面,在量子化学计算中,通常计算频率要比计算的 IR 强度更可靠,目前尚不能定量预测光谱强度.另一方面,实验上测得的光谱强度的精度和可靠性也低于观测频率.此外,在计算中只考虑了单个气相分子,而实验^[6]是在 CCl_4 溶液中进行的,因而溶剂效应和分子间相互作用也可能影响 IR 强度.

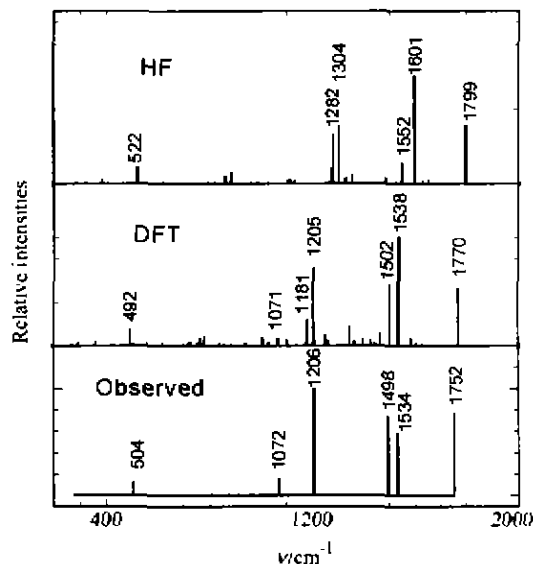


图2 N -萘基氨基甲酸甲酯分子的计算和实验红外光谱

Fig. 2 Calculated and observed IR for methyl- N -(1-naphthyl)-urethane

根据振动分析得到的 PED 和红外强度,还对振动基频进行了指认.根据表 3 所示结果,3464 cm^{-1} 处的峰归属为 N—H 伸缩,1752 cm^{-1} 的峰归属为 C=O 伸缩,这与 Zavodov 等^[6]所作的归属是一致的,在 1500~1300 cm^{-1} 范围内,有两个强峰 1534 cm^{-1} 和 1498 cm^{-1} ,我们指认 1534 cm^{-1} 峰为 N—H 摇摆 (PED = 31) 和 N(4)—C(6)(环)伸缩 (PED = 13),1498 cm^{-1} 峰为 N—H 摇摆 (PED = 20) 和环伸缩 (PED = 14). 这与文献^[6]中指认 1534 cm^{-1} 由 N—C(环)伸缩 (PED = 39), C—O 伸缩 (PED = 14) 贡献,1498 cm^{-1} 峰由环伸缩 (PED = 40) 和环变形 (29) 所贡献有所偏差.文献^[6]列出一些萘环结构的峰,与我们标度后的频率比较,除 1444 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} , 304 cm^{-1} 峰外,其余都归属为萘环上峰.但我们计算

结果显示 1444 cm^{-1} 峰主要是 CH_3 对称变形 (PED = 29), 环上 C—H 摇摆 (PED = 12), 1104 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} 峰以 O— CH_3 伸缩为主 (PED = 21), (PED = 30), 兼有环反对称变形 (PED = 13), (PED = 21), 304 cm^{-1} 峰则主要是 C—O—C 弯曲振动.文献^[6]未给出萘环上峰的具体归属,本文将它们补齐列于表 3 之中.

本文研究表明, N -萘基氨基甲酸甲酯分子的平衡几何构型不是一个平面分子,且新的振动力场能较好地解释实验振动频率和红外光谱强度等,并由此对振动基频的指认作了修正和补充.

References

- 1 Noda, I.; Lin, Y. L.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 8665.
- 2 Minkin, N. J.; Krimm, S. *J. Mol. Struct.*, **1996**, *377*, 219.
- 3 Srichatrapimuk, V. W.; Cooper, S. L. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1978**, *15B*, 267.
- 4 Bandekar, J.; Okazumi, Y. *J. Mol. Struct.*, **1993**, *100*, 113.
- 5 Randhawa, H. S.; Gurudath Rao, K.; Rao, C. N. R. *Spectrochim. Acta*, **1974**, *30A*, 1915.
- 6 Zavodov, I. A.; Maklakov, L. I.; Atovmyan, E. G. *Spectrochim. Acta*, **1999**, *55A*, 923.
- 7 Yan, G. S.; Xue, Y.; Xie, D. - Q. *Science in China, (Ser. B)*, **1998**, *41*, 91.
- 8 Xue, Y.; Xie, D. - Q.; Yan, G. - S. *Inter. J. Quant. Chem.*, **2000**, *76*, 686.
- 9 Xie, D. - Q.; XU, X. - J.; Xue, Y.; Yan, G. - S. *J. Phys. Chem.*, **1999**, *103*, 7437.
- 10 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Pople, J. A. *Gaussian 94*, Pittsburgh PA, Gaussian Inc., **1995**.
- 11 Wilson, E. B.; Keesom, J. C.; Crodd, P. C. *Molecular Vibration*, McGraw-Hill, New York, **1955**.
- 12 Fogarasi, G.; Play, P. *Vibrational Spectra and Structure*, Durig J. Eds., Elsevier, Amsterdam, **1985**, *14*, 125.
- 13 Durig, J. R.; Guirgis, G. A.; Krutules, K. A. *J. Mol. Struct.*, **1994**, *328*, 55-75.
- 14 Nowak, M. J.; Lapinski, L.; Kowalkowski, J. S.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 3527.
- 15 Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2550.

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua-Zhen)