

异丙醇的 O-H 伸缩振动泛频光谱和分子构像*

许树成 张磊 解金春** 戴东旭 姜波 沙国河 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室 大连 116023)

摘要: 使用高灵敏的光腔衰荡光谱(Cavity Ring Down Spectroscopy)技术测出了异丙醇的 O-H 伸缩 $\nu=4, 5$ 振动泛频光谱, 每个振动能级都有三个吸收峰, 被归属为分子构像的 O-H 伸缩泛频吸收, 给出了光腔衰荡光谱的振动泛频吸收的谱带强度公式, 并求得分子不同构像在不同振动能级的 O-H 伸缩泛频吸收的谱带强度; 同时利用局域模理论, 求得分子各 O-H 伸缩局域模振子的机械频率(X_1)、非谐性(X_2)以及解离能(D), 用密度泛函(DFT)B3LYP/6-31+G* 理论方法优化了分子的各种可能构像, 验证了分子存在反式(*trans*)和偏转(*gauche*)两种稳定构像, 计算的分子的 O-H 伸缩频率及构像稳定性同实验结果是一致的。

关键词: 光腔衰荡光谱; 异丙醇; O-H 伸缩泛频光谱; 局域模理论; 密度泛函方法; 分子构像
中图分类号: O644 **文献标识码:** A

1 前言

分子构像是立体化学研究的重要组成部分, 了解分子的构像以及构像在不同条件下的转变是微观化学反应的重要问题。异丙醇是典型的具有立体结构的醇类分子, 由于它的构像彼此能量比较接近, 在一般实验条件下很难区分不同的构像, 从分子的核磁共振(NMR)标准谱^[1]来看, 它的 O-H 键在室温下是单一峰。微波是确定分子构像的传统方法之一^[2], 异丙醇通过此方法已被确认有反式(*trans*)和偏转(*gauche*)两种构像存在^[3], 分子的红外和拉曼光谱也是研究分子构像的常规手段, Tanaka 通过对不同同位素取代的异丙醇的红外和拉曼光谱的分析^[4], 发现它在气态下有反式和偏转两种构像存在, 在液态下只表现为偏转构像。另外, 分子结构的量化计算是研究分子构像的必不可少的手段^[5], Pople 等人用分子轨道(MO)方法计算了分子的偏转构像比反式构像稳定^[6]。但分子的泛频光谱在研究分子构像方面具有更大的优势, 因为包含 X-H 振子(X=C, N, O)的分子的泛频振动对其振子的局域环境是非常敏感的^[7]。乙醇和丙烷的构像都是通过分子的 O-H 或 C-H 伸缩的泛频光谱得以很好的研究^[8, 9]。分子的高振动泛频是相对较弱的吸收, 必须用灵敏度很高的光谱装置去检测, 以前已有光声光谱、内腔光谱、调频光谱等技术^[10], 前者不容易定量测量吸收强度, 后两种对于难以分辨的光谱带很难得到较好的光谱; 而用光腔衰荡光谱(CRDS)技术作分子构像研究有其独特的优势, 因为 CRDS 既有较高的灵敏度又能直接测量吸收强度^[11], 这样就能定量地测得分子各个构

* 国家自然科学基金资助项目(No. 29503023)。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1999-05; 修回日期: 1999-12-28。

像所占的百分含量,从而更有效地研究分子构像。

2 实验

光腔衰荡光谱实验的细节以前的工作已作了报道^[12],这里只作简要描述。我们使用的光源是由 Continuum 公司生产的“Precision” YAG 激光器泵浦“Sunlite” OPO 激光器,激光线宽小于 0.1 cm^{-1} ,重复频率为 10 Hz ,激光能量为 $1 \sim 10 \text{ mJ}$,工作波段从可见到近红外。由激光器出来的脉冲激光,经望远镜($f_1=26.5 \text{ cm}$, $f_2=10 \text{ cm}$)加 Pinhole 系统进行缩束和空间滤波后通过光腔轴心进入光腔。光腔是由两片高反射率腔镜(一般反射率大于 99.9%)组成,腔长为 1 m 。激光在光腔内可以多次反射,并且激光从另一端腔镜漏出的光由光电倍增管(C31034, RCA)检测并送入高速数字化仪(7612D, 200 MHz , Tektronix),数据再送入计算机处理,光腔衰荡波形是 e 指数衰减曲线,经线性模拟可求出衰荡时间 τ ,而 $1/\tau$ 就是光谱的绝对吸收系数。我们这里使用两对中心波长在 810 和 620 nm 的高反镜(约 99.99%),扫描异丙醇的 O-H 伸缩的 $\nu=4, 5$ 泛频光谱的波长范围分别是 $725 \sim 740$ 、 $595 \sim 610 \text{ nm}$,扫描步长为 0.005 nm 每步。分子样品的气体压力为 $2.7 \sim 6.7 \text{ kPa}$ 。

红外光谱实验使用的是 Nicolet 公司生产的“Impact 410”红外傅利叶光谱仪,分辨率为 1 cm^{-1} ,扫描异丙醇的 O-H 伸缩模频率范围为 $3500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,扫描累加次数为 32 ,分子样品气体压力为 $0.7 \sim 2.7 \text{ kPa}$ 。

3 结果与讨论

异丙醇的 O-H 伸缩的 $\nu=4, 5$ 的泛频光谱如图 1 所示。从图可以看出分子在两个振动能级都有三个分立的振动峰,通过峰型拟合可以得到每个峰的带原点(即跃迁频率位置)。使用局域模理论,对分子的三个泛频吸收峰进行分析归属,其中吸收强度最大的主峰,没有任何怀疑它就是纯的 O-H 伸缩模的泛频吸收,我们把 O-H 伸缩看成是非谐性振子,它的泛频跃迁频率满足“Berge-Sponer”关系^[13]:

$$\gamma = Av + Bv^2 \quad (1)$$

其中, $A-B$ 是机械频率(X_1), B 是非谐性(X_2), v 是振动量子数。非谐性振子的解离能是

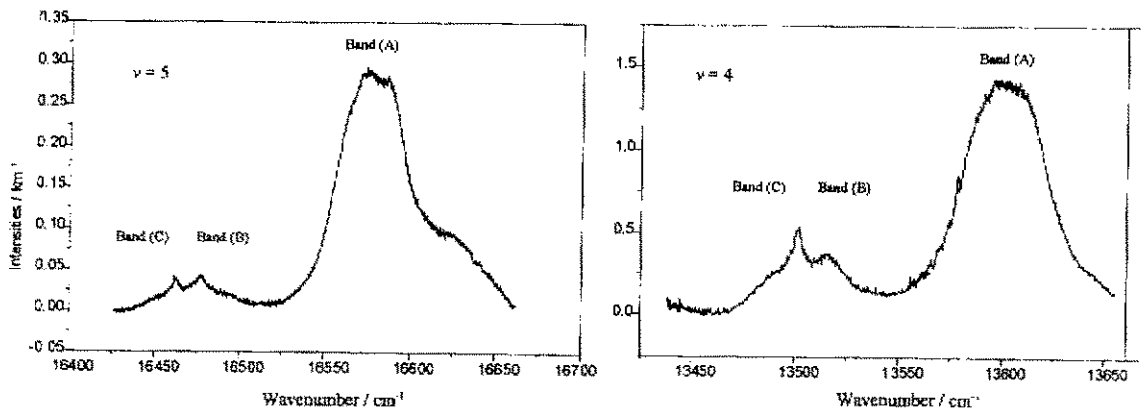


图 1 用 CRDS 技术测得的异丙醇的 O-H 伸缩 $\nu=4, 5$ 泛频光谱

万方数据

The O-H stretching $\nu=4, 5$ overtone spectra measured by CRDS for isopropanol

$D = -A^2/4B$ 。我们用测得的 $\nu=4, 5$ 的泛频跃迁频率, 通过式 (1) 计算得出异丙醇分子的 O-H 伸缩模 (主峰) 的机械频率、非谐性和解离能为 $3819.7, -83.7\text{cm}^{-1}, 498.9\text{kJ/mol}$ 。和已知甲醇的 O-H 伸缩模的三个实验参数 $3855, -86\text{cm}^{-1}, 493.8\text{kJ/mol}$ ^[14, 15] 相比, 几乎是一致的。

比主峰跃迁频率小的另外两个弱峰的起因之一可能是 O-H 伸缩模和二倍的 OH 弯曲模 ($2\delta_{\text{OH}}$) 或和一倍的 CH 伸缩模 (ν_{CH}) 发生耦合。由此我们归属两个振动能级的三个峰可能为: $4\nu_{\text{OH}}, 3\nu_{\text{OH}} + 2\delta_{\text{OH}}, 3\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{CH}}; 5\nu_{\text{OH}}, 4\nu_{\text{OH}} + 2\delta_{\text{OH}}, 4\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{CH}}$ 。又由式 (1), 通过 O-H 振子的机械频率和非谐性可计算出 $3\nu_{\text{OH}}$ 值, 在初级近似下可知: $(3\nu_{\text{OH}} + 2\delta_{\text{OH}}) - 3\nu_{\text{OH}}$ 同 $(4\nu_{\text{OH}} + 2\delta_{\text{OH}}) - 4\nu_{\text{OH}}$ 是基本相等的, 而 $(3\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{CH}}) - 3\nu_{\text{OH}}$ 同 $(4\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{CH}}) - 4\nu_{\text{OH}}$ 也应是基本相等的; 然而从计算的结果来看, 两者相差很大, 其中前项比后项大近 200cm^{-1} ; 显然, 我们这种归属是不合理的, 上述假设不成立。我们想到另一种可能就是分子具有立体结构, 可以具有几种稳定构像, 这些吸收峰都是分子不同构像的 O-H 伸缩模泛频吸收。利用式 (1) 可以计算它们各自的机械频率、非谐性和解离能 (见表 1), 由此可以看出分子的三个吸收峰当作纯的 O-H 伸缩模处理, 计算得到的局域模的性质是基本相同的, 因此我们初步认为异丙醇分子的泛频光谱的三个吸收峰是分子不同构像的 O-H 伸缩模泛频吸收。

表 1 异丙醇的 O-H 振动泛频的光谱常数和谱带百分比

Table 1 Spectral parameters of the O-H vibrational overtones and percentage of bands for iso-propanol

Band ^a	Band origin/ cm^{-1}	$\nu_{\text{OH}}=4$		$\nu_{\text{OH}}=5$		X_1'/cm^{-1}	X_2'/cm^{-1}	$D/\text{kJ mol}^{-1}\text{c}$	
		f_i^b	Percentage	Band origin/ cm^{-1}	f_i				Percentage
Band(A)	13604.0	1637	87%	16586.3	173	85%	3819.7	-83.7	498.9
Band(B)	13515.0	126	7%	16476.9	16	8%	3795.1	-83.3	494.7
Band(C)	13501.6	114	6%	16461.1	14	7%	3791.4	-83.2	494.2

a. See Fig. 1. b. f_i is band intensity, unit in $\text{km}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$. c. Dissociation energy $D = -A^2/4B$, where $B = X_2'$, $A = X_1' + B$.

异丙醇有四种可能构像, 即反式 (二面角 $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H}=180^\circ$) 构像, 偏转 (二面角 $\text{Me}-\text{C}-\text{O}-\text{H}=180^\circ$) 构像, 顺式 (二面角 $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H}=0^\circ$) 构像, 偏转顺式 (二面角 $\text{Me}-\text{C}-\text{O}-\text{H}=0^\circ$) 构像。利用 Gaussian 94 程序^[16], 使用高精度的密度泛函 (DFT) 的 B3LYP/6-31+G*^[17] 理论方法优化了以上四种可能的构像, 并计算它们的振动频率, 最终得到分子只有反式、偏转两种稳定构像 (如图 2)。这同以前的实验和计算结论^[3, 4, 9] 是一致的, 从图 2

可看出, 分子的每一种构像的 O-H 键的周围结构环境是不一样的, 因而它的键长和振动频率是不同的, 把计算的分子不同构像的总能量和 O-H 键长以及振动频率列入表 2, 其中计算的振动频率由于忽略了非谐性和电子相关, 其值用修正因子 0.974 来修正^[17]。从热力学角度来说, 分子构像总能量越低、其结构越稳定, 对于异丙醇分子, 偏转构像比反式构像能量低 67cm^{-1} , 所以偏转构像比反式构像稳定。另外, 我们通

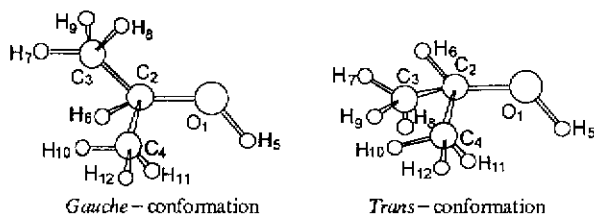


图 2 异丙醇分子稳定构像

Fig. 2 The stable molecular conformations of iso-propanol

万方数据

表2 密度泛函计算的异丙醇的分子基频性质以及实验测得的 O-H 基频频率
Table 2 DFT calculated molecular fundamental properties and measured O-H
fundamental frequency of iso-propanol

Conformation ^a	Energy/hartree ^b	O-H/nm	O-H/cm ^{-1c}	IR intensity/km mol ⁻¹	O-H/cm ^{-1d}	Percentage	O-H/cm ^{-1e}
gauche	-194.257482	0.0970	3648.4	13	3652.3 (A)	58%	3649
trans	-194.257177	0.0971	3629.2(stable)	13	3628.5 (B)	42%	
			3626.4(unstable)		3625.0 (C)		

a. See Fig. 2. b. Total energy is calculated by DFT B3LYP/6-31G* method, including electric energy and zero point energy. c. The stretching frequencies is calculated by DFT B3LYP/6-31G* method, and scaled in 0.974 factor. d. The O-H stretching fundamental frequency is derived by local mode theory. e. The O-H stretching central fundamental frequency is measured by FT-IR spectrum.

过两种构像的能量差利用玻尔兹曼公式可计算分子各构像在基频时的相对含量(见表2),

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{KT}\right) \quad (2)$$

其中, N_1/N_0 是两个构像的含量比, KT 是常数在室温 300 K 时为 208.5 cm^{-1} 。我们从计算的结果可知, 分子的两种构像在基频光谱的百分含量分别是 58%、42%。我们用 DFT 的 B3LYP/6-31+G* 理论方法计算的分子两个构像的 OH 振子的基频频率, 分别是 3648.4 、 3629.2 cm^{-1} ; 而用局域模理论通过式(1)计算得到分子泛频光谱三个吸收带的基频, 分别是 3652.3 、 3628.5 、 3625.0 cm^{-1} , 所以可以指任吸收带(A)是偏转构像的泛频吸收, 而吸收带(B)和(C)的基频都与反式构像的基频接近, 我们认为吸收带(B)和(C)都是反式构像的泛频吸收。反式构像的泛频吸收之所以引起吸收带(B)和(C)的分裂, 是由于分子内甲基的内旋转引起同一种构像中存在不同的构型(conformer), 当不同构型的 O-H 伸缩泛频频率的差别足够大时, 就有可能在泛频光谱得以分辨。通过使用 DFT 的 B3LYP/6-31+G* 理论方法计算得知, 反式构像的稳定(二面角 $H_7-C_3-C_2-O_1=180^\circ$ 、 $H_{10}-C_3-C_2-O_1=180^\circ$)、亚稳定(二面角 $H_7-C_3-C_2-O_1=180^\circ$ 、 $H_{10}-C_3-C_2-O_1=0^\circ$) 构型的 O-H 伸缩基频分别为 3629.2 、 3626.4 cm^{-1} , 分别同吸收带(B)和(C)的基频相比, 是十分相符的, 由此通过局域模理论和量化计算, 泛频光谱的吸收带已得到很好的指认, 并且量化计算得出的基频结果和泛频光谱推出的基频结果是一致的。

我们又用 FT-IR 光谱仪测得异丙醇的 O-H 伸缩的 IR 光谱, 如图 3 所示。从光谱上发现分子三种构像的 O-H 伸缩基频吸收峰几乎是重叠在一起的, 从总吸收峰上很难分辨分子各构像的 O-H 伸缩基频位置, 我们可以测得分子 O-H 伸缩基频吸收峰的中心频率位置是 3694 cm^{-1} , 同量化计算和局域模理论推出的基频频率相比也是一致的。

对于光腔衰荡光谱, 绝对吸收系数是 $1/c\tau$, 单位压力的泛频振动带的整体吸收(即谱带强度)是 $\frac{1}{P} \int \frac{1}{c\tau} d\bar{\nu}$, 因此, 光腔衰荡光谱的泛频吸收振动带的谱带强度公式为:

$$f_{\text{int}} = \frac{1}{P} \int \frac{1}{c\tau} d\bar{\nu} \quad (3)$$

其中, 谱带强度直接的实验单位是 $\text{cm}^{-1}\text{km}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。我们用此式就可得到各振动带的谱带强度。把测量的数据列入表 1。

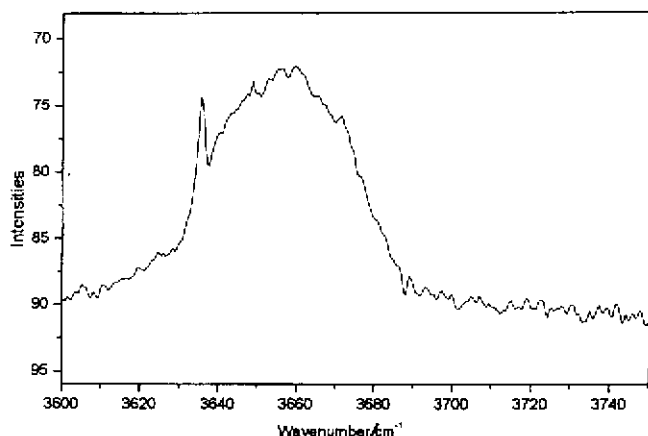


图 3 异丙醇 O-H 伸缩模红外吸收光谱

Fig. 3 The O-H stretching IR spectrum of *iso*-propanol

从表 2 计算结果可以看出, 分子两种构像的 O-H 振子的 IR 强度基本相等, 由此可以认为同一分子不同构像的 O-H 伸缩模被激发到高振动能级的跃迁几率也基本相等, 因此分子不同构像的 O-H 伸缩模的谱带强度的大小和该构像在分子中的含量成正比。通过测量构像的 O-H 伸缩模的泛频吸收的谱带强度, 就可以知道构像在分子中的含量, 谱带(A)的 $\nu_{\text{OH}}=4, 5$ 泛频吸收的谱带强度的含量分别为 87%、85%; 谱带(B)的谱带强度的含量分别为 7%、8%。谱带(C)的谱带强度的含量分别为 6%、7%。谱带(A)被指认为偏转构像, 而谱带(B)和(C)都被指认为反式构像, 所以偏转构像和反式构像的含量分别为 85% ~ 87%、13% ~ 15%; 偏转构像比反式构像更稳定。这和量化计算的结果在总体上是一致的, 但实验和计算的两种构像含量的相对值是不同的, 这可能因为各构像的跃迁几率有较小的差异, 它们的 O-H 振子的非谐性有较小的差异造成的。

4 结 论

我们利用高灵敏的光腔衰荡光谱技术成功地在 O-H 伸缩模 $\nu=4, 5$ 泛频振动光谱中观测到了异丙醇分子的不同构像的吸收峰; 同时又用高精度的量子化学理论计算(DFT的 B3LYP/6-31+G*)方法对异丙醇分子构像作精确的计算, 从而使泛频光谱的不同吸收带得以很好的指认。本文利用谱带的位置并结合局域模理论得出了较精确的 O-H 振子的机械频率(X_1)、非谐性(X_2)以及解离能(D)等参数; 同时通过绝对的谱带强度的测量来定量地给出每一种构像的含量, 或室温热平衡分布, 从而确定各构像的相对稳定性: 偏转构像 > 反式构像。量子化学理论计算的结果同实验结果在总体上是一致的。

致 谢 特别向香港“求是”基金会、王宽诚基金会、美国李氏基金会致谢。

参 考 文 献

- [1] Sadtler Research Laboratory, INC. Sadtler Standard Spectra, Nuclear Magnetic Resonance, Vol 10, 14604M, 1987
- [2] Truax D R, Wieser H. *Chem. Soc. Rev.*, 1976, **5**: 411
- [3] Kondo S, Hirota E. *J. Mol. Spectros.*, 1970, **34**: 97
- [4] Tanaka C. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1962, **83**: 661
- [5] Hehre W J, Radom L, Schlegel P V R, Pople J A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986
- [6] Lathan W A, Radom L, Hehre W J, Pople J A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**: 699
- [7] Crim F F. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1984, **35**: 657
- [8] Fang H L, Swofford R L. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**: 5
- [9] Wong J S, More C B. *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**: 603
- [10] Demtroder W. *Laser Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1986
- [11] Zalicki P, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**: 2708
- [12] Dai Dongxu (戴东旭), Sun Fuge (孙福革), Kang Lu (康路), et al. *Chinese J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **10**: 481
- [13] Birge R T, Spone H. *Phys. Rev.*, 1926, **28**: 259
- [14] Sage M L. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**: 2872
- [15] Fang H L, Meister D M, Swofford R L. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**: 405
- [16] Frisch M J, Trucks M J, Schlegel G W, et al. *Gaussian 94*, Revision D. 4, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- [17] Foresman J B, Frisch E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; Second Edition. Gaussian, Pittsburgh, PA, 1996

The O-H Stretching Vibrational Overtones and Molecular Conformations of *iso*-Propanol*

Xu Shucheng Zhang Lei Xie Jinchun**

Dai Dongxu Jiang Bo Sha Guohe Zhang Cunhao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian 116023)

Abstract The O-H stretching $\nu=4, 5$ vibrational overtone spectra of *iso*-propanol are measured by using highly sensitive cavity ring down spectroscopy (CRDS), where three peaks are observed for each vibrational level. They are assigned to the absorption of the O-H stretching vibrations of molecular conformations. Band intensity formula of overtone for CRDS is given, and band intensities of each band for different levels are obtained. Meanwhile, the mechanical frequencies X_1 , anharmonicities X_2 , and dissociation energies D are evaluated by the local mode theory. The different possible conformations of the molecule are optimized by density function theory (DFT) B3LYP/6-31+G* theory methods, where it is confirmed that only the two conformations of *trans* and *gauche* forms are stable in this molecule. The calculated O-H stretching frequencies and stability of the molecule are in good agreement with the experimental results.

Key words CRDS, *iso*-Propanol, O-H stretching overtones, Local mode theory, DFT, Molecular conformation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29503023).

** To whom correspondence should be addressed.