

液态 β -苯乙胺拉曼光谱和密度泛函理论计算

谢 敏 胡勇军 谷怀民

(华南师范大学生物光子学研究院激光生命科学研究所暨激光生命科学教育部重点实验室, 广东 广州 510631)

摘要 β -苯乙胺($C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$)是生物体内最简单的一种神经递质分子。应用拉曼光谱实验方法并结合密度泛函理论(DFT)计算对液态中苯乙胺可能存在的构象进行了探讨。根据理论计算结果,对常温下液态苯乙胺拉曼图谱进行了初步归属。对实验所得拉曼图谱与模拟所得各构象的拉曼图谱进行对比,结果表明在常温下 6 种构象均可能存在于液态苯乙胺中。同时,测量了不同温度下液态苯乙胺的拉曼光谱,结果说明常温下液态苯乙胺反式构象更稳定,这可能是由于液态苯乙胺形成了分子间氢键。

关键词 拉曼光谱;构象;密度泛函理论计算; β -苯乙胺;凝聚相

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0215001

Raman Spectra of Liquid β -Phenylethylamine and Density Functional Theory Calculations

Xie Min Hu Yongjun Gu Huaimin

(Key Laboratory of Laser Life Science of Ministry of Education and Institute of Laser Life Science, College of Biophotonics, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China)

Abstract β -phenylethylamine ($C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$, PEA) is one of the simplest neurotransmitters in biological systems. In this paper, conformations of liquid PEA have been explored by mean of Raman spectroscopic and density functional theory (DFT) calculations. The Raman bands of PEA were roughly assigned by the assistance of previous studies and the theoretical predictions. We compare the experimental Raman spectra (at room temperature) and theoretical Raman spectra of all conformers of PEA. The results indicate that six conformers could coexist in the liquid PEA. The temperature dependence Raman spectra of liquid PEA was recorded. The results imply that the anti-conformer was more favorable than the gauche conformer in the liquid PEA at room temperature, which may due to the intermolecular hydrogen bond formed in the anti-conformers.

Key words Raman spectra; conformer; density functional theory calculation; β -phenylethylamine; condense phase

OCIS codes 170.5660; 290.5860; 300.6390; 300.6450

1 引 言

β -苯乙胺($C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$, PEA)是生物体内最简单的一种神经递质分子。它存在于哺乳动物的脑和肝脏中,对情感具有调节作用^[1]。苯乙胺可以作为研究其他重要生物小分子(如安非他命,多巴胺,5-羟色胺等)的模型分子^[2]。同时,对液态苯乙胺存在构象的研究有助于了解其生化作用机理。因此对 β -苯乙胺的研究一直是分子光谱学

研究的热点。

苯乙胺存在可以旋转的柔性碳链,因此可存在多种不同的构象。多个课题组曾经运用双光子电离和激光诱导荧光等其他方法研究了气态苯乙胺^[2-4]。最近,人们主要集中在气相中苯乙胺构象的研究,Bar 等结合电离损耗拉曼光谱(ILSRS)和理论计算对气态苯乙胺存在的各种构象进行了验证并得出 4 种苯乙胺的拉曼光谱^[5]。但由于凝聚态结

收稿日期: 2010-07-05; 收到修改稿日期: 2010-08-30

基金项目: 国家自然科学基金(20973067)和广东省自然科学基金(7005823)资助课题。

作者简介: 谢 敏(1985—),男,硕士研究生,主要从事拉曼光谱方面的研究。E-mail: xiemin821@163.com

导师简介: 胡勇军(1970—),男,博士,教授,主要从事光电离光谱和拉曼光谱等方面的研究。

E-mail: yjhu@scnu.edu.cn(通信联系人)

构的复杂性,液态苯乙胺可能存在的构象至今还没有课题组进行研究。

拉曼光谱是分子结构变化的灵敏探针,普通拉曼光谱和变温拉曼光谱的应用已经涉及到了医学、生命科学^[6~11]和材料领域^[12,13]。量子化学理论计算是一种较为经济实用的方法,它不仅可以分析分子的构象,还可以预测分子的其他性质。近年来,国内外已有多个课题组应用理论计算单分子或离子的拉曼光谱与其实验液态的光谱进行对比,并以此方法对液态中分子的构象进行了深入研究^[14~21]。刘秀敏等^[21]成功地采用密度泛函方法 B3LYP/6-311++G** 对疏基苯胺分子(PATP)的平衡结构和振动拉曼光谱进行了研究。

本文应用密度泛函理论(DFT)计算预测出苯乙胺可能存在的稳定构象,通过对常温下液态苯乙胺的拉曼光谱图与理论计算模拟出的拉曼光谱图进行对比,推断出液体苯乙胺可能存在的构象。根据不同温度条件下检测获得的液态苯乙胺的拉曼光谱中一些特征谱峰强度的变化,探讨了常温下液态苯乙胺可能存在的最主要构象。

2 实验条件

β -苯乙胺(纯度大于 98%)购于阿拉丁试剂公司。拉曼光谱检测在由日本 Nippon Optical System 公司生产的显微拉曼光谱仪上完成,选用氩离子激光器作为激发激光光源,波长选用 514.5 nm。信号采集时间为 10 s。采用热水浴和冰盐浴的方法获得不同温度下的液态苯乙胺。

苯乙胺所有构象的势能面扫描、优化和频率计算采用 Gaussian03 程序包^[22]中的密度泛函理论方法,在 B3LYP/6-311++G** 水平上获得,频率校正因子为 0.980。所有计算都在 Dell T610 塔式服务器中完成。

3 实验结果和讨论

3.1 常温拉曼实验与计算结果

此前的研究表明,气相中苯乙胺存在两类构象:顺式(gauche)和反式(anti)共 5 种构象^[2~5]。在气相中,苯乙胺分子是以孤立的状态存在的,易于形成分子内氢键(芳香氢键)使分子的能量得以降低,因此气相中的稳定构象以顺式苯乙胺为主^[2~5]。而凝聚相中分子间距很小,苯乙胺分子之间可发生较强的相互作用,因此液相中主要的稳定构象可能与气

相中不同。这里将对液态苯乙胺的可能存在构象和最主要构象进行探讨。

为得出液态苯乙胺的可能存在构象,应用显微拉曼光谱仪和波长为 514.5 nm 的激发光对常温下液态苯乙胺进行测定,得出常温下液态苯乙胺的拉曼光谱图。根据与苯乙胺类似的苯胺的一些归属结果^[23,24],结合理论计算和 GaussView 对苯乙胺在 200~2000 cm^{-1} 范围内的谱峰进行了初步的归属,如表 1 所示。由表 1 可知位于 821 cm^{-1} 和 852 cm^{-1} 两处峰与氨基的摆动和碳氮、碳碳伸缩振动相关。图谱中 600 cm^{-1} 和 574 cm^{-1} 两处峰的振动属于苯环的面外振动。表中上标 a 表示相对密度,vs 表示 very strong;s 表示 strong;m 表示 medium;w 表示 weak;vw 表示 very weak。上标 b 表示 DFT 的计算。上标 c 表示参考文献^[23,24]的内容。

表 1 常温下液态苯乙胺拉曼谱峰的初步归属
Table 1 Rough assignment of β -phenylethylamine Raman bands at the room temperature

PEA (liquid) / cm^{-1}	Assignment
266(m) ^a	^b Ring def. phenyl out plane
346(m)	^b C-N bending out plane
492(m)	^b Ring def. phenyl out plane
574(w)	^b Ring def. phenyl out plane
600(w)	^{b,c} Ring def. phenyl out plane
621(m)	^{b,c} Ring def. phenyl in plane
758(s)	^{b,c} Ring def. phenyl out plane + (ring) C-H bending out plane
821(m)	^b NH ₂ wagging +C-N,C-C stretching
852(w)	^b NH ₂ wagging +C-N,C-C stretching
909(w)	^b (ring) C-H bending out plane
1003(vs)	^b Aromatic ring breathing mode
1031(s)	^{b,c} (ring) C-H bending in plane
1075(w)	^b C-N,C-C stretching
1159(m)	^{b,c} (ring) C-H bending in plane
1202(s)	^b C-H bending in plane + (ring) C-C stretching
1294(vw)	^b CH ₂ twisting +C-C stretching
1324(m)	^b C-C stretching +NH ₂ twisting
1357(vw)	^b (ring) C-H bending in plane
1389(vw)	^b NH ₂ wagging +CH ₂ wagging
1443(m)	^b CH ₂ scissoring
1467(w)	^b CH ₂ scissoring
1582(w)	^{b,c} (ring) C-C stretching + C-H bending in plane
1603(s)	^{b,c} (ring) C-C stretching

在理论计算优化出苯乙胺分子稳定构象的基础上,应用 DFT 方法,在 B3LYP/6-311++G** 水平

上对氨基和末端碳链上 2 个二面角的势能面扫描,发现有 6 个极小值点。频率计算结果表明该 6 个构象均未出现虚频,因此该 6 种构象均能稳定存在。6 种构象中 3 种为顺式构象,另 3 种为反式构象(如图 1 所示),将它们分别标记为:G1, G2, G3 和 A1, A2, A3,其中 A1 和 A2 是互为镜面对称的构象。由于 A1 和 A2 相似,此前的研究仅涉及其中的 5 种构象^[2~5],即 G1, G2, G3 和 A1(A2), A3。同时在图 1 中还标注出各种构象相对于 G1 的吉布斯自由能,可以看出各种构象的能量差距不大。通过计算还发现, G1 构象中 N-H 与苯环中心的距离和角度分别为 0.3377 nm 和 120.86° ; G2 构象中 N-H 与苯环中心的距离和角度分别为 0.3462 nm 和 121.16° 。

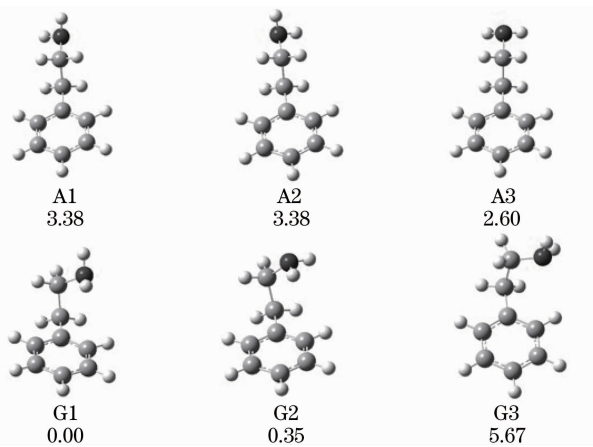


图 1 苯乙胺的 6 种构象及其吉布斯自由能/(kJ/mol)

Fig. 1 PEA structures and Gibbs free energy/(kJ/mol)

对势能面扫描获得的 6 种构象用相同的方法和基组做进一步的结构优化和频率计算,频率计算用 0.98 作为统一的校正因子。在图 2 中列出了在 $200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内通过频率计算模拟所得的 6 种构象的拉曼光谱与实验中常温测得的拉曼光谱谱图,图中 a 是实验所测得的拉曼谱图, b~g 分别为根据构象 A1, A2, A3, G1, G2 和 G3 的理论计算模拟得出的拉曼谱图。从图中可以看出 6 种构象计算预测的大部分拉曼谱峰都可以在实验拉曼谱图中找到,理论计算与实验获得的数据符合得较好。因此,这 6 种构象均可能存在于液态苯乙胺中。由图还可以看出:在 6 种构象的模拟拉曼谱图中,顺式结构与反式结构的 2 处谱峰存在明显的不同。其中反式结构中,在 823 cm^{-1} 和 598 cm^{-1} 处均有拉曼谱峰出现,分别对应着实验谱图中的 821 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 谱峰。而在顺式构象中, 852 cm^{-1} (G2 中为 842 cm^{-1}) 和 568 cm^{-1} 处存在有明显的谱峰,与实验谱图中 852 cm^{-1} 和 574 cm^{-1} 的谱峰相对应(如

图 2 所示)。因此,实验谱图中谱峰 821 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 可以看作主要是反式苯乙胺的贡献,而 852 cm^{-1} 和 574 cm^{-1} 谱峰则主要是顺式苯乙胺的贡献。比较实验谱图与模拟获得各个构象的谱图,可以推断:顺式和反式的 6 种构象均可能存在于液态苯乙胺中。从实验图谱中还可以观察到与反式构象相关的 821 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 处的谱峰峰强均强于与顺式构象相关的 852 cm^{-1} 和 574 cm^{-1} 处的谱峰峰强。由表 1 还可以看出 821 cm^{-1} 和 852 cm^{-1} , 574 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 两组谱峰对应着相同的振动模式:前一组主要为氨基的摆动,后一组对应着苯环的面外振动。上述结果均表明液态苯乙胺可能存在有较多的反式构象。另外,在模拟的谱峰中还出现 803 cm^{-1} 和 813 cm^{-1} 这 2 个峰。它们都没有出现在实验所得的谱图中,这可能也暗示着存在这些峰的构象相对含量少。

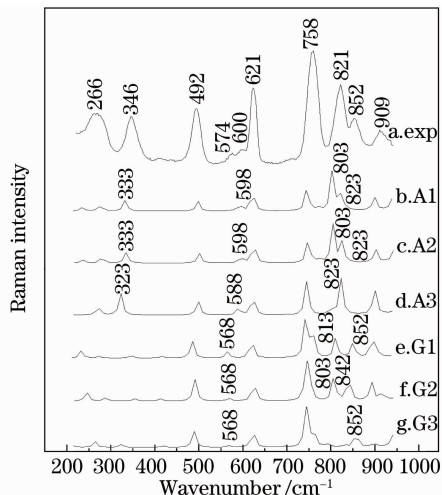


图 2 常温下苯乙胺拉曼光谱与理论计算模拟拉曼光谱的对比

Fig. 2 Comparing of the experimental (room temperature) and theoretical Raman spectra of PEA

3.2 变温拉曼实验

为进一步获得液态苯乙胺中主要存在构象的相关信息,进行了变温拉曼实验。应用冰盐浴和热水浴的方法,检测并获得了从 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的液态苯乙胺不同温度下的拉曼光谱,如图 3 所示。从谱图上可以观察到,不同温度下,在 821 cm^{-1} 和 852 cm^{-1} 处 2 个特征峰的峰强发生了明显的变化。随着温度的升高, 821 cm^{-1} 处峰的峰强表现出降低的趋势,而 852 cm^{-1} 处峰的峰强则随温度升高而升高。表 2 给出了 852 cm^{-1} 和 821 cm^{-1} 两处峰的峰强比值(I_{852}/I_{821})随温度的变化。从表中可以看出:

当温度由 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, I_{852}/I_{821} 的值由 0.8479 增加到 0.8961。结果表明, 852 cm^{-1} 峰的相对峰强随温度升高而增强, 而 821 cm^{-1} 峰的相对强度则变弱。 574 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 这 2 个谱峰虽然与构象相关, 但实验和计算结果表明其强度均较弱, 又为 621 cm^{-1} 的肩峰, 在温度变化过程中较难观察到其变化。而代表一些构象的特征峰(如: 803 cm^{-1} 和 813 cm^{-1}) 是否能与峰 821 cm^{-1} 分离开, 是否在温度变化实验中观察到峰强的变化, 则需要进行更精细的光谱实验和变温实验才能获得。

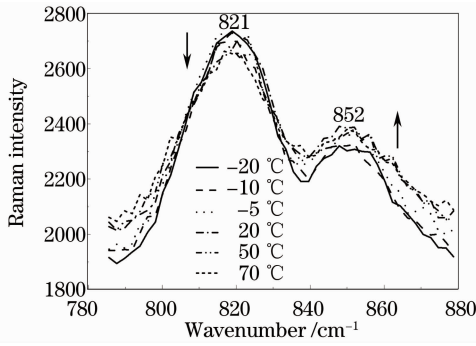


图 3 液态苯乙胺的变温拉曼光谱图

Fig. 3 Temperature dependence of Raman spectra of liquid PEA

表 2 821 cm^{-1} 和 852 cm^{-1} 峰的峰强相对比值随温度的变化

Table 2 Change of the relative intensities of 821 cm^{-1} and 852 cm^{-1} bands with the temperature

	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$70\text{ }^{\circ}\text{C}$
I_{852}/I_{821}	0.8479	0.8524	0.8695	0.8800	0.8921	0.8961

拉曼光谱中 821 cm^{-1} 和 852 cm^{-1} 谱峰分别与反式和顺式构象相关。变温拉曼光谱中 821 cm^{-1} 和 852 cm^{-1} 峰强随温度变化规律表明, 反式构象在常温时含量较大, 而顺式构象则随温度升高含量增加。这说明常温下, 液态苯乙胺的稳定构象以反式构象为主, 而与 852 cm^{-1} 谱峰相关的顺式构象在液态苯乙胺中含量则较少。

针对上述实验结果, 可以做如下解释: 在液相苯乙胺中, 分子之间可以发生较强的相互作用, 而反式构象很容易形成分子间氢键, 使体系趋向于稳定。因此液态苯乙胺分子构象存在有更多的反式构象, 这与在实验所测的谱图上观察到与该构象相关的较强的 821 cm^{-1} 谱峰一致。而在高温或气态条件下, 分子间的相互作用减弱, 顺式苯乙胺易于形成分子内氢键, 在分子间距较大的气相体系中趋于稳定, 这与以前在气相中的研究结果一致^[2~5]。因此, 与在气相中以顺式构象为主不同, 常温下液相苯乙胺以

反式为主, 随温度升高时顺式构象将增多。

4 结 论

应用拉曼光谱实验方法并结合 DFT 对液态中 β -苯乙胺可能存在的构象进行了探讨和研究。对苯乙胺末端柔性链的二面角势能面扫描获得苯乙胺 6 种可能存在的稳定构象。根据理论计算结果对常温下液态苯乙胺拉曼图谱进行了初步归属。对理论模拟和实验实测谱图进行比较发现: 常温下液相苯乙胺存在有顺式和反式两类构象。通过对在不同温度条件下苯乙胺拉曼光谱的研究, 发现随着温度升高, 顺式构象的比例升高。结果还表明, 与气相中不同, 常温下液态苯乙胺的主要存在构象为反式构象。液态与气态主要存在构象的不同可能是由于凝聚相中分子间距较小, 苯乙胺分子间发生了较强的相互作用, 其稳定构象以易于形成分子间氢键的反式构象为主。

参 考 文 献

- 1 D. J. Edwards, K. Blau. Phentylamines in brain and liver of rat with experimentally induced phenylketonuria-like characteristics [J]. *Biochemistry Journal*, 1973, **132** (1): 95~100
- 2 J. A. Dickinson, M. R. Hockridge, R. T. Kroemer *et al.*. Conformational choice, hydrogen bonding, and rotation of the S1←S0 electronic transition moment in 2-phenylethyl alcohol, 2-phenylethylamine, and their water clusters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**(11): 2622~2632
- 3 P. D. Godfrey, L. D. Hatherley, R. D. Brown. The shapes of neurotransmitters by millimeter-wave spectroscopy: 2-phenylethylamine [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**(31): 8204~8210
- 4 J. C. López, V. Cortijo, S. Blanco *et al.*. Conformational study of 2-phenylethylamine by molecular-beam Fourier transform microwave spectroscopy [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**(32): 4521~4527
- 5 A. Golan, N. Mayorkas, S. Rosenwaks *et al.*. Raman spectral signatures as conformational probes of gas phase flexible molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**(2): 024305
- 6 Shen Gaoshan, Gu Huaimin, Yan Tianxiu *et al.*. Micro-Raman spectroscopy of the interaction between sodium nitrite and oxyhemoglobin [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 1432~1436
沈高山, 谷怀民, 闫天秀等. 亚硝酸钠和氧合血红蛋白反应的拉曼光谱 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(9): 1432~1436
- 7 Gao Zehong, Yu Jinggong, Liu Fuxiang *et al.*. Micro-Raman spectra for lipids C-H in colorectal tissue [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(2): 605~608
高泽红, 于晶功, 刘福祥等. 结肠直肠癌组织中脂类伸缩振动的拉曼光谱 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(2): 605~608
- 8 Lin Juqiang, Huang Ruixiang, Li Yongzeng *et al.*. Raman spectroscopy for chick embryo vascular injury with anti-angiogenesis drugs [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36** (10): 2647~2650
林居强, 黄瑞香, 李永增等. 抗血管生成药物对鸡胚血管作用的拉曼光谱 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(10): 2647~2650
- 9 Gao Hui, Xue Zhixiao, Li Yingxin *et al.*. Experimental study on

- spectroscopy of atherosclerotic plaque and vessel wall[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(10): 2666~2669
- 高 慧, 薛志孝, 李迎新等. 动脉粥样硬化斑块和血管壁的光谱学实验研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(10): 2666~2669
- 10 Chen Xiuli, Wang Guiwen, Tao Zhanhua *et al.*. Raman spectral discrimination of thalassemia erythrocytes based on PCA arithmetic and BP network model[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9): 2448~2454
- 陈秀丽, 王桂文, 陶站华等. 基于PCA和BP网络的地中海贫血红细胞拉曼光谱判别[J]. *中国激光*, 2009, **36**(9): 2448~2454
- 11 Wang Guiwen, Peng Lixin, Chen Ping *et al.*. Single-cell Raman spectroscopy of erythrocytes from hemoglobin bart's hydrops[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(10): 2651~2656
- 王桂文, 彭立新, 陈 萍等. 重型 α 地中海贫血红细胞的拉曼光谱[J]. *中国激光*, 2009, **36**(10): 2651~2656
- 12 Yan Xinlei, Dai Shouyu, Fang Yan. Temperature dependence study on the Raman scattering of ZnO ceramic[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2009, **21**(1): 64~68
- 闫新蕾, 戴守愚, 方 炎. ZnO的变温拉曼光谱研究[J]. *光散射学报*, 2009, **21**(1): 64~68
- 13 Gao Weiwei, Dai Shouyu, Fang Yan. A temperature dependence study on the Raman spectra of polycrystalline ceramic Ba_{0.95}Eu_{0.05}TiO₃[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2009, **21**(1): 43~47
- 高微微, 戴守愚, 方 炎. Ba_{0.95}Eu_{0.05}TiO₃陶瓷的变温拉曼研究[J]. *光散射学报*, 2009, **21**(1): 43~47
- 14 Li Yong, Xu Yizhuang, Yang Limin *et al.*. Structural variation of o-amino-benzoic acid induced by free electron laser [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(3): 384~386
- 李 勇, 徐怡庄, 杨丽敏等. FTIR法研究自由电子激光作用下邻氨基苯甲酸类分子的结构变化[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(3): 384~386
- 15 I. M. Šapčić, L. Bistričić, V. Volovšek *et al.*. DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2009, **72**(4): 833~840
- 16 M. H. Jamróz, M. E. Jamróz, J. E. Rode *et al.*. Interpretation of vibrational and NMR spectra of allyl acrylate: An evidence for several conformers [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, **50**(2): 231~244
- 17 T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki *et al.*. Conformational structure of room temperature ionic liquid N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide-Raman spectroscopic study and DFT calculations [J]. *J. Mol. Liq.*, 2007, **131-132**(15): 216~224
- 18 M. Asada, T. Mitsugi, K. Fujii *et al.*. Vibrational spectroscopy and molecular orbital calculations of N,N-dimethylacrylamide and N, N-dimethylpropionamide-conformational equilibrium in the liquid state [J]. *J. Mol. Liq.*, 2007, **136**(1-2): 138~146
- 19 K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku *et al.*. Conformational equilibrium of bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid; Raman spectroscopic study and DFT calculations [J]. *J. Phys. Chem. B. Lett.*, 2006, **110**(16): 8179~8183
- 20 K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku *et al.*. Anion conformation of low-viscosity room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (fluorosulfonyl) imide [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2007, **111**(44): 12829~12833
- 21 Liu Xiumin, Fang Pingping, Wu Yuanfei *et al.*. Theoretical study of conformations and Raman spectra of p-aminothiophenol [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2007, **19**(4): 304~310
- 刘秀敏, 方萍萍, 吴元菲等. 对巯基苯胺分子构象和拉曼光谱的密度泛函理论研究[J]. *光散射学报*, 2007, **19**(4): 304~310
- 22 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*. Gaussian 03, Revision B. 05[Z]. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003
- 23 J. C. Evans. The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND₂[J]. *Spectrochimica Acta*, 1960, **16**(4): 428
- 24 H. Shindo. Raman spectroscopic observation of adsorbates on Ag during electrochemical reduction of nitrobenzene [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, **82**(1): 45~51