

2-巯基-5-硝基苯并咪唑振动光谱的密度泛函理论研究

陈玉锋¹, 邵长斌¹, 左明辉¹, 庄志萍¹, 赵冰²

1. 牡丹江师范学院化学化工学院, 黑龙江 牡丹江 157012

2. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012

摘要 选用密度泛函理论中的 B3LYP 杂化泛函, 在 B3LYP/6-31++g(d,p)(C, H, N, S)水平下, 优化了 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子(MNBMZ)的结构, 优化结果表明, 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子是一个近平面结构。通过频率计算, 获得了 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子(MNBMZ)的拉曼光谱, 并和实验获得的拉曼光谱图进行了对比, 200~800 cm^{-1} 波数段实验获得的拉曼谱带波数和理论计算波数相比, 有一定程度的蓝移, 800~1 800 cm^{-1} 波数段实验获得的拉曼谱带波数和理论计算波数相比, 发生了一定的红移。对实验和理论计算光谱主要振动峰进行线性回归拟合, 相关系数 $r=0.998$, 标准偏差 14.98。实验和理论计算获得的拉曼光谱图基本上是一致的, 表明本文选取的 DFT 理论计算方法是可靠的。结合 VEDA4 软件对 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子的拉曼谱带简正振动模式进行了指认。此外, 分析并讨论了 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子(MNBMZ)前线轨道及 HOMO, LUMO 轨道的组成, HOMO 和 LUMO 轨道能级差为 3.31 eV, 电子有从 HOMO 跃迁到 LUMO 的趋势。HOMO 轨道中 S 原子的贡献是 52.53%, LUMO 轨道中硝基 N 和 O 原子的贡献分别为 23.03%, 19.97% 和 19.36%。采用含时密度泛函理论(time dependent density functional theory, TDDFT)对 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子(MNBMZ)的激发态进行了计算分析, 计算结果表明甲醇溶剂中 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子(MNBMZ)理论计算的吸收波长为 213, 281 和 437 nm; 实验获得的吸收波长 223, 272 和 353 nm。对研究 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子的性质, 提供了理论基础。

关键词 密度泛函理论; 振动光谱; 2-巯基-5-硝基苯并咪唑; 激发态

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3047-04

引言

苯并咪唑是含两个氮原子的芳香杂环化合物, 具有咪唑环和苯环共平面的结构, 这种特殊的芳香体系使其易于与生物体内的受体和酶等形成氢键, 与金属离子配位以及发生 $\pi-\pi$ 相互作用等, 具有显著的生物活性, 因而具有重要的医用价值^[1-2]。同时苯并咪唑类化合物还可以用作金属缓蚀剂、荧光探针、过渡金属配体、有机合成反应的中间体等而应用广泛^[5-10]。

密度泛函理论(density functional theory, DFT)和实验数据相结合常被用来研究分子的几何构型和振动光谱^[11-13], B3LYP 方法因为具有较高的精确度和对计算资源要求不高, 应用较广泛。本文采用 B3LYP 杂化泛函, 6-31++g(d,p)基组^[14-15], 计算了 2-巯基-5-硝基苯并咪唑的拉曼光谱, 和实验获得的拉曼光谱图进行了对比, 利用 VEDA4 软件对 2-巯基-

5-硝基苯并咪唑的简正振动模式进行了指认^[16]。并结合 TD-DFT 计算分析研究了 MNBMZ 分子的吸收光谱和激发态。

1 理论计算和实验

理论计算采用 Gaussian09 量子化学程序包^[17], 分子构型用 Gauss View5.0 构造, 利用 Gaussian09 程序包, B3LYP/6-31++g(d,p)水平上对 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子的几何结构进行优化和频率计算。简正振动模式分析采用 VEDA4 软件完成。

2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子的常规拉曼光谱(NRS)采集使用 B&W Tek 公司的 BWS415-785S 型 i-Raman 便携拉曼光谱仪, TE 制冷线性 CCD 阵列检测器, 激发光源波长 785 nm, 积分时间 5 s, 积分 1 次。所有数据处理采用软件 NGS LabSpec1-Origin 中的 Baseline correction 进行处理, 并用 Origin 7.5 工具作图; 紫外光谱采集使用上海元析仪器有

收稿日期: 2018-09-11, 修订日期: 2019-01-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(21327803), 2017 年黑龙江省教育厅备案项目(1352MSYB012, 1351MSYZD003)资助

作者简介: 陈玉锋, 1980 年生, 牡丹江师范学院化学化工学院讲师 e-mail: chenyl1@mails.jlu.edu.cn

限公司的 UV-5500PC 紫外-可见分光光度计。为了和实验获得的拉曼光谱对比, 计算得到的 MNBMZ 分子的拉曼光谱图的拉曼强度扩大了一定的倍数。

2 结果与讨论

2.1 分子结构优化

优化结果中没有发现虚频, 表明优化得到的结构是 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子的稳定构型。计算结果表明, $C_1H_6N_{16}O_{17}$, $C_5C_6N_{16}O_{18}$, $H_{14}N_9C_{11}S_{12}$, $H_{13}N_{10}C_{11}S_{12}$ 的二面角均接近 0.00° 或 180.00° , 表明 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子结构是近平面结构。

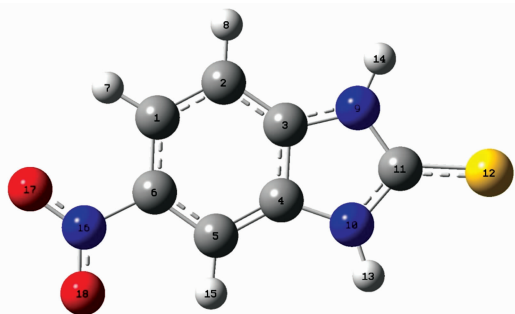


图 1 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子结构模型示意图
Fig. 1 Optimized structure of MNBMZ

2.2 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子 (MNBMZ) 的分子拉曼谱带归属

MNBMZ 分子共有 48 个振动模式, 17 个伸缩振动模, 18 个弯曲振动模, 15 个扭转振动模。利用 VEDA4 软件对 2-巯基-5-硝基苯并咪唑的简正振动模式进行了指认, 结果见表 1。本文选取 MNBMZ 分子的 $200\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 的实验和理论计算数据作拉曼光谱图见图 2, $200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 波段实验获得的拉曼谱带波数和理论计算波数相比, 有一定程度的蓝移, $800\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 波段实验获得的拉曼谱带波数和理论计算波数相比, 发生了一定的红移, 实验和理论计算获得的

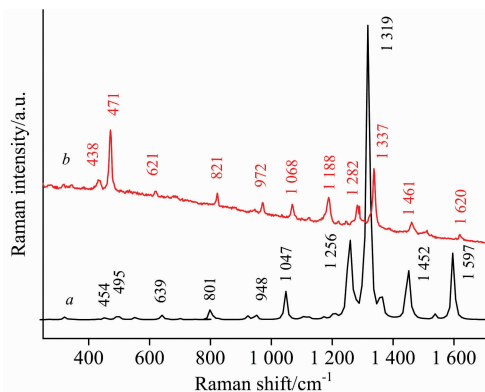


图 2 MNBMZ 理论计算和实验的拉曼光谱图
Fig. 2 The Theoretical (a) and Experimental (b) Raman spectrum of MNBMZ

拉曼光谱图基本上是一致的。对实验和理论计算光谱主要振动峰进行线性回归拟合, 见图 3, 结果表明, 相关系数 $r=0.998$, 标准偏差 14.98, 两者吻合较好, 表明本文选取的 DFT 理论计算方法及水平是可靠的。

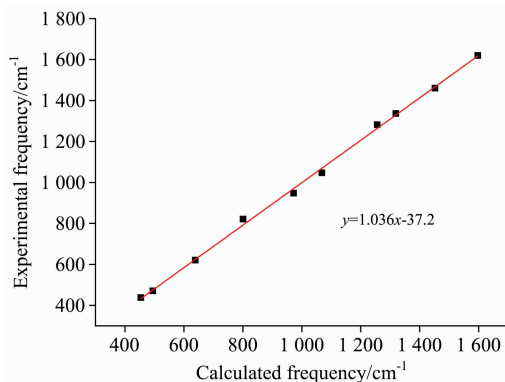


图 3 MNBMZ 分子的主要实验和理论计算频率线性回归拟合
Fig. 3 The linear regression fitting between main experimental and Theoretical Raman frequencies of MNBMZ

438 cm^{-1} 归属于苯环上 C—C—C 的面内不对称弯曲振动; 471 cm^{-1} 是拉曼谱图中的较强峰, 归属于 C—S 伸缩, C—H, N—H 的面内弯曲振动; 821 cm^{-1} 归属于 C—C 伸缩和苯环上 C—C—C 的面内不对称弯曲振动; 972 cm^{-1} 被认为 C—N 伸缩以及 N—C—N 的面内弯曲振动; 1068 cm^{-1} 被认为 C—C 伸缩、C—N 伸缩以及苯环上 C—H 的面内弯曲; 1282 cm^{-1} 峰被认为归属于的 C—C 伸缩 C—N 伸缩和 H—C—C, H—C—N 的面内弯曲振动; 1337 cm^{-1} 是拉曼谱图中最强的峰, 归属于 C—C 伸缩、C—N 伸缩、C—S 伸缩和 C—N—C 的面内弯曲振动、C—C—C 的面内弯曲振动; 1461 cm^{-1} 归属于 C—C 伸缩、C—N 伸缩和 C—H, N—H 的面内弯曲振动; 1620 cm^{-1} 的拉曼峰被认为 C—C 伸缩振动、C—H 面内弯曲振动。

2.3 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子吸收光谱和激发态

分子中的前线轨道即最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低空轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 可以提供分子的电子吸收光谱性质、化学亲电亲核性能等重要的分子信息。MNBMZ 分子的前线轨道见图 4。HOMO 和 LUMO 轨道能级分别为 -6.37 和 -3.06 eV , 能级差为 3.31 eV , 电子有从 HOMO 跃迁到 LUMO 的趋势。HOMO 轨道中 S 原子的贡献是 52.53% , LUMO 轨道中硝基 N 和 O 原子的贡献分别为 23.03% , 19.97% 和 19.36% [19]。

2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子 (MNBMZ) 的 TDDFT 激发态计算所得到的吸收光谱见图 5。TDDFT 激发态计算所得到的 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子 (MNBMZ) 的结构轨道跃迁、垂直激发能、波长和谐振强度结果见表 5。由图 5 可以看出, 甲醇溶剂中 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子 (MNBMZ) 理论计算的吸收波长为 $213, 281$ 和 437 nm ; 实验获得的吸收波长 $223, 272$ 和 353 nm 。

表 1 MNBMZ 的理论频率、实验频率振动归属

Table 1 Theoretical, Experimental vibrational frequencies and assignment of MNBMZ

^a Cal.	Exp.	Assignment
429		γ C—C—N—C
454	438	δ C—C—C
495	471	ν C—S, δ C—H, δ C—H
501		τ H—N—C—N
552		τ H—N—C—N
553		δ C—C—N
574		γ C—C—N—C, γ C—C—C—N, γ C—N—C—N
639	621	δ C—C—N
656		γ C—N—C—N
698		δ C—C—C
733		γ C—C—N—C
749		γ C—C—N—C
832		τ H—N—C—N
801	821	ν C—C, δ C—C—C
857		ν C—C, ν C—N, δ N—C—N
898		τ H—C—C—N
959		δ C—C—C
964		τ H—C—C—C
948	972	ν C—N, δ N—C—N
1 047	1 068	ν C—C, ν C—N, δ H—C—C
1 147		δ H—C—C
1 166		ν C—N, δ H—N—C
1 221		ν C—N
1 255		δ H—N—C, δ H—C—C
1 256	1 282	ν C—C, ν C—N, δ H—N—C, δ H—C—C
1 324		ν C—C, δ C—C—C
1 357		δ H—N—C, δ H—C—C
1 319	1 337	ν C—N, δ O—N—O
1 361		ν C—C
1 445		ν C—C, δ H—C—C, δ C—C—C
1 452	1 461	ν C—N, ν C—C, δ C—H, δ N—H
1 524		δ H—N—C, δ H—C—C, δ C—C—N
1 599		ν N—O
1 597	1 620	ν C—C, δ H—C—C
1 665		ν C—C

Abbreviations: ν : stretching; ss: symmetric stretching; ass: asymmetric stretching; δ : in-plane bending; γ : out-of-plane bending; τ : torsion; ^a The theoretical frequencies were scaled by 0.961 3 above 800 cm^{-1} and by 1.001 3 for the 200~800 cm^{-1} [18]

3 结 论

选用密度泛函理论中的 B3LYP 杂化泛函, 在 B3LYP/6-31++g(d,p)(C, H, N, S)水平下, 优化了 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子(MNBMZ)的结构, 通过频率计算, 获得了 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子(MNBMZ)的拉曼光谱, 实验和理论计算获得的拉曼光谱图基本上是一致的, 对实验和理论计算光谱主要振动峰进行线性回归拟合, 相关系数 $r=0.998$, 标准偏差 14.98, 两者吻合较好, 表明本文选取的 DFT 理论

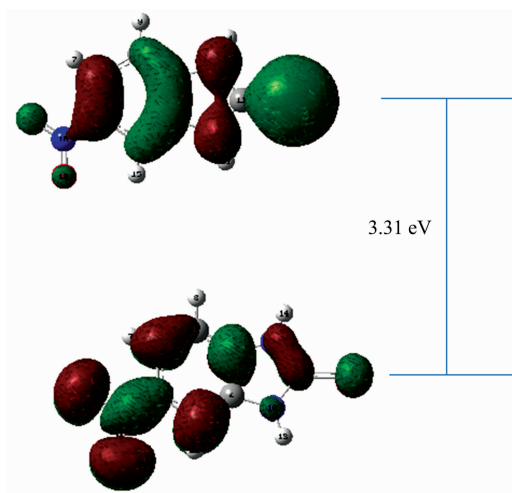


图 4 MNBMZ 分子的前线轨道

Fig. 4 The frontier orbital of MNBMZ

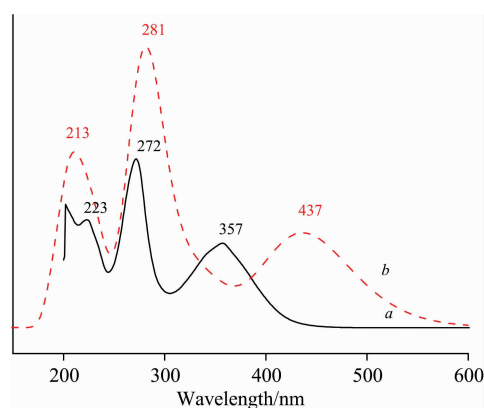


图 5 MNBMZ 分子的紫外-可见吸收光谱

a: 实验; b: 理论

Fig. 5 The simulated adsorption spectra of MNBMZ

a: Experimental; b: Theoretical complex

表 5 MNBMZ 的激发态

Table 5 The several singlet excited states of MNBMZ

激发态	跃迁轨道成分	垂直激发能/eV	波长	谐振强度
S1	HOMO→LUMO(88.7%)	2.84	437	0.228
S6	HOMO-3→LUMO(7.2%)	4.41	281	0.638
	HOMO→LUMO+1(80.2%)			
S14	HOMO-2→LUMO+1(23.4%)	5.81	213	0.187
	HOMO-1→LUMO+3(20.8%)			
	HOMO→LUMO+4(29.9%)			

计算方法是可靠的, 并结合 VEDA4 软件对 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子的简正振动模式进行了指认。此外, 分析并讨论了 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子(MNBMZ)前线分子轨道及 HOMO, LUMO 轨道的原子组成, 分析了 Hirshfeld 电荷, 通过 TDDFT 计算了吸收光谱和激发态。对研究 2-巯基-5-硝基苯并咪唑分子的性质, 提供了理论基础。

References

- [1] Sontakke V A, Kate A N, Ghosh S, et al. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39 (6): 4882.
- [2] Mavrova A, Yancheva D, Anastassova N, et al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2015, 23(19): 6317.
- [3] Josepha J, Sumana A, Nagashrib K, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1137: 17.
- [4] Popova A, Christov M, Raicheva S, et al. *Corrosion Science*, 2004, 46(6): 1333.
- [5] Dutta A, Panja S S, Nandi M M, et al. *Journal of Chemical Sciences*, 2015, 127(5): 921.
- [6] He L H, Chen J L, Zhang F, et al. *Inorganic Chemistry Communications*, 2012, 21: 125.
- [7] Ge Y Q, Jia J, Yang H, et al. *Dyes & Pigments*, 2011, 88(3): 344.
- [8] Wa?? sachorab M, Banasz R, Marcinkowski D, et al. *RSC Advances*, 2017, 7(80): 50858.
- [9] Ma H, Chen Y F, Wang He, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 46.
- [10] Chen Y F, Yang J, Li Z L, et al. *Spectrochimica Acta Part A*, 2016, 153: 344.
- [11] Fleming G D, Finnerty J J, Campos-Vallette M, et al. *Journal of the American Chemistry Society*, 2009, 127(48): 16835.
- [12] Becke A D. *Physical Review A*, 1988, 38: 3098.
- [13] Becke A D. *Journal of Chemistry Physics*, 1993, 98: 5648.
- [14] Jamróz M H. *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4 Program*. Warsaw, 2004.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09, Revision D. 01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [16] Sundaraganesan, N, Dominic B J, Settu K. *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 66: 381.
- [17] Lu T, Chen F W, *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580.

Theoretical Study on Vibrational Spectroscopy of 2-Mercapto-5-Nitrobenzimidazole by Density Functional Theory

CHEN Yu-feng¹, SHAO Chang-bin¹, ZUO Ming-hui¹, ZHUANG Zhi-ping¹, ZHAO Bing²

1. Chemistry and Chemical Engineering Department of Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China
2. State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

Abstract Raman spectroscopy and optimized geometry of the 2-Mercapto-5-nitrobenzimidazole (MNBMZ) molecule had been calculated at density functional B3LYP level using 6-31++g(d,p) basis set in this paper. Raman spectrum was obtained from the calculation results of the frequencies, and compared with the experimental Raman spectrum. The compared results showed that there is a blue shift in the range of 200~800 cm⁻¹, however in the range of 800~8 800 cm⁻¹, there is a red shift. A line of best fit of the experimental Raman frequencies versus the calculated ones in the range of 200~1 800 cm⁻¹, the correlation coefficient and the standard deviation were 0.998 and 14.98. The vibrational mode was assigned on the basis of potential energy distribution (PED) through the VEDA4. In addition, the Frontier HOMO-LUMO orbital and the compositions were discussed based on the calculated results, and the HOMO-LUMO gap was estimated to be 3.31 eV, which indicated that the electron will transfer from the HOMO to LUMO. The contribution of S to the HOMO orbital was 52.53%, and the contribution of N and O in nitril was 23.03, 19.97, 19.36 to the HOMO orbital. The excited states were calculated by TDDFT, and the results showed that the adsorption wavelength is 213, 281 and 437 nm, but it is 213, 272 and 353 nm especially from the experimental spectrum in the methyl alcohol. This study provided a theoretical support for the analysis of MNBMZ.

Keywords Density functional theory (DFT); Vibrational spectrum; 2-Mercapto-5-nitrobenzimidazole (MNBMZ); Excited states

(Received Sep. 11, 2018; accepted Jan. 9, 2019)