

3-呋喃甲酸红外光谱及分子间相互作用的理论研究

李会学, 王家朋

甘肃省新型分子材料设计与功能重点实验室, 天水师范学院化学工程与技术学院, 甘肃 天水 741001

摘要 采用密度泛函理论(DFT)B3LYP/6-311+G(d, p)及二级微扰理论(MP2)MP2/6-311G+(d, p)对3-呋喃甲酸单分子进行构型优化, 得到了该分子的两个稳定几何构型, 通过计算异构化反应的过渡态, 构型I转变为构型II要克服 $32.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 势垒, 异构化反应常温下较难进行。玻尔兹曼分布结果表明常温下低能量的构型I百分含量远高于高能量的构型II, 故常温下以构型I的形式存在。在此基础上采用非谐性力场计算了单分子的红外光谱, 并计算了振动频率的势能分配比例, 指认了相应的振动模式, 发现单分子的计算数据与实际气相分子的红外谱图相似, 对 $2000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰可采用倍频、和频给以解释。对于二聚体, 采用考虑分子间弱相互作用校正的M06密度泛函进行模拟, 非谐性条件下二聚体的计算结果与固态谱图较为相符, $2000 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现的弱吸收峰, 对应各种泛频峰, 经计算振动量子数对应的 $0 \rightarrow 2$ 红外跃迁的倍频吸收峰强度很小, 而基频之间形成的合频是造成这些峰的主因, 由于二聚体分子间是通过氢键而不是化学键结合的, 其刚性降低, 非谐性因素增大, 与之相关的合频峰的强度也随之增大, 在单体中不太明显的这些峰在二聚体中已很明显, 与实验谱图较为吻合。但实际固体中由于存在多种二聚体、多聚体, 使得羟基的红外吸收峰变宽且强度降低, 另外量子化学理论由于缺乏精准的弱相互作用的计算参数、普适的力场、合理的色散校正项等因素, 使得计算结果与实际谱图有一定差距。进一步对该分子的二聚体进行了自然键轨道分析, 发现电子给体羰基氧原子与电子受体羟基形成的二级稳定化能为 $121.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子间结合能为 $65.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 给体反馈到受体轨道的电荷为 0.067 个电荷, 表明3-呋喃甲酸分子间的相互作用主要来自于形成的分子间氢键。通过计算不同温度下二聚体的吉布斯自由能变, 当温度升高到 500 K 时 ΔG 值变为正值, 二聚体变得不稳定, 氢键被破坏, 单体分子将以分子间作用力结合在一起。

关键词 3-呋喃甲酸; 红外光谱; 分子间作用力; 泛频

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0015-07

引言

作为重要原料的呋喃甲酸, 在制药工业及化学工业中可用来合成糠酰胺、甲基呋喃、糠酸酯及其盐等产品^[1]。由于该有机酸用途广泛, 其各种物理、化学及生物性能得到了深入研究, 最新研究发现2-呋喃甲酸分子中的C—H单键经羧基化再质子化可制备2,5-呋喃二甲酸, 该方法可利用大量生物物质作为原料, 进一步合成生物基塑料—聚乙烯呋喃二甲酸乙二醇酯^[2]。另外呋喃甲酸经Diels-Alder环加成芳构化反应, 可合成多种高效、广谱杂环抗菌剂及稀土类呋喃羧酸配合物, 该类配合物具有优异的发光性能, 可拓宽呋喃甲酸在

药物、材料领域的用途^[3-5]。Özcan等发现当在纳米管Ti/TiO₂上负载Pt作催化剂, 在水溶液中经光催化可选择性地将糠醛氧化为5-甲酰-2-呋喃甲酸^[6]。Nadykto等采用密度泛函理论计算了呋喃甲酸衍生物(2-Methyl-5-[(1S,2S,3R)-1,2,3,4-tetrahydroxybutyl]-3-furoic acid)与大气中硝酸根、硫酸根等阴离子的相互作用, 发现这些物种能强烈键连形成团簇, 并具有很高的稳定性, 人工降雨中成核效果明显^[7]。然而关于呋喃甲酸的分子间作用力理论研究, 特别是其对分子振动及红外光谱的影响研究未见报道, 分子的振动模与化学反应机理、分子的电子振动耦合光谱以及红外、拉曼光谱等具有直接或间接的关系, 当分子的振动模式受到干扰时振动频率及强度将会改变, 还可能产生各种泛频。本工作根据密

收稿日期: 2018-11-01, **修订日期:** 2019-03-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21463023), 甘肃省新型分子材料设计与功能重点实验室及天水师范学院理论与计算重点学科项目, 北京分子科学国家实验室课题基金项目(BNLMS20160155), 甘肃省教育厅科研基金项目(2016B-072)和天水师范学院重点项目(TSA1501)资助

作者简介: 李会学, 1968年生, 天水师范学院化学工程与技术学院副教授 e-mail: li_hx2001@126.com

度泛函理论(density functional theory, DFT)和二级微扰理论(secondorder mller-pleeset, MP2),对 3-呋喃甲酸分子的单体和二聚体进行理论计算,通过与实验数据对比,探讨分子间作用力对分子振动频率的影响,为呋喃甲酸的应用提供理论支撑。

DFT 与 MP2 方法都考虑了电子相关作用,能较好地预测分子的物理、化学性质,是广泛使用的电子结构理论^[8-9],对 3-呋喃甲酸进行模拟计算时,为体现羧基的强极性,选用了三重分裂、包含极化项及弥散项的 6-311+G(d, p)基组。基于优化的分子构型,计算了 3-呋喃甲酸的红外光谱,结合 Gaussian View 程序对振动频率进行了指认。另外,为考察分子间相互作用对分子振动频率的影响,从单晶晶胞中选取了距离最近的二聚体分子进行优化,考察分子间相互作用能时考虑了基组叠加误差(BSSE)和零点能(ZPE)校正,并运用自然键轨道分析(NBO)探究了分子间作用力的本质。所有操作均由 Gaussian 09 软件包完成,计算的收敛精度由程序默认设置提供。

1 单分子构型及其红外光谱

1.1 单分子几何构型

3-呋喃甲酸的晶胞中包含 4 个分子,该晶胞属于单斜晶系的 $P2_1/c$ 空间群^[10],三条晶轴 a, b, c 的长度分别为 5.189, 8.886 和 16.223 nm,晶轴夹角 α, β, γ 分别为 $90^\circ, 91.06^\circ$ 以及 90° ,沿着 a 轴(附图 1 中的 OA 方向)两个相邻晶胞结合在一起,从附图 1 可以看出,左边晶胞的第二个呋喃甲酸分子与右边晶胞的第三个呋喃甲酸分子处在同一平面上,这两个处在不同晶胞的相邻分子通过羰基接触紧密,以

氢键形式结合在一起,形成较强的分子间作用力。

从该晶体中取出单个分子作为输入文件,经 B3LYP 及 MP2 方法优化后的几何构型如图 1 构型 I 所示,所得分子的结构参数列在附表 1 中,与实验数据比较,各种计算的键参数吻合得较好,B3LYP 计算所得键长偏差最大为 0.015 nm,键角偏差最大为 8.22° ,MP2 方法得到的键长、键角最大偏差分别为 0.016 nm 和 8.19° ,两种方法得到的二面角最大偏差都为 6.70° ,并且都为 $\angle O10-O9-O11-H12$,表明两种理论对于该分子的构型优化是合理的。

另外考虑到呋喃甲酸分子的呋喃环可以形成共轭 π -键,稳定构型中呋喃甲酸的原子将是共平面的,但羧基与之相连的 C-C 键相对可以自由转动,因此保持共平面的呋喃环不动,绕化学键 C3-C9 转动羧基,当旋转 180° 时得到了另一个稳定构型并对其进行优化,如图 1 构型 II 所示,与构型 I 相比,二面角(C2-C3-C9-O10)从 -0.001° 变为 -179.996° 。如果将构型 I 作为标准,即设其相对能量为 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,则构型 II 相对能量为 $0.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,构型 I 比构型 II 能量稍小一些,根据玻尔兹曼统计分布公式,室温下(300 K)前者占 97.1%,后者只占 2.9%,构型 I 向构型 II 转化属于异构化反应,必须克服一定的势垒才能完成,对该反应的过渡态进行理论计算,存在唯一虚频 -91.48 cm^{-1} ,经内禀反应坐标分析,过渡态沿反应坐标方向分别指向构型 I 和构型 II,证实该过渡态是所要求的正确构型(图 1 中最右边结构)。另外图 2 对异构化反应的能级进行了分析,从图可以看出反应能垒为 $32.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,由于该势垒相对较大^[11-12],常温下构型 I 很难转化为构型 II。上述波兹曼统计分析以及过渡态理论计算都表明构型 I 是实际存在的稳定结构,单晶中没有构型 II,因此所有计算均基于构型 I。

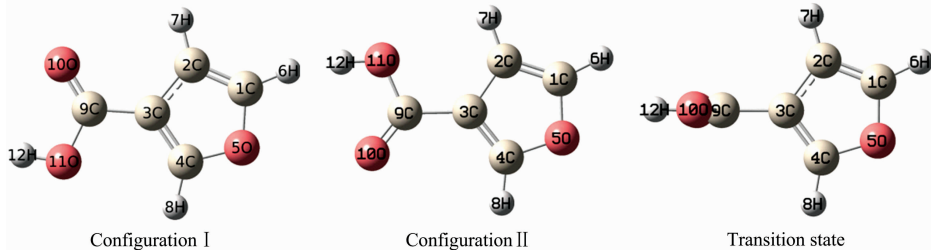


图 1 3-呋喃甲酸构型 I, II 及其过渡态结构

Fig. 1 The structures of the configuration I, II of 3-Furoic acid and the transition state

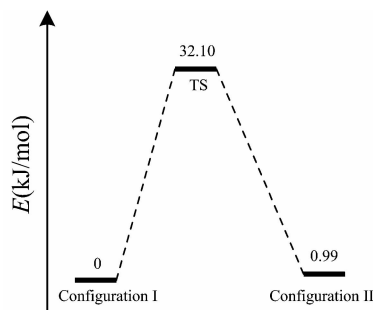


图 2 3-呋喃甲酸异构化反应中的能量变化图

Fig. 2 Energy change of the isomerization reaction of 3-furoic acid

1.2 单分子红外光谱及归属

基于优化后的分子构型 I,在 B3LYP/6-311+G(d, p) 水平下对 3-呋喃甲酸的振动光谱进行了计算。根据谐振势模型,简正振动模可以通过力常数矩阵、本征向量矩阵及简正振动坐标乘积联系起来,这种方法使得振动模在数学上处理起来较为方便,但不能直接与通常直观的伸缩、变形振动联系起来,但 Gaussian 程序利用 freq=internal 命令能将分子的振动模式投影到各冗余内坐标上,并可计算出每个冗余内坐标所分配的势能占该振动模势能的百分比,即势能分布(potential energy distribution, PED),利用 Gauss View 程序的三维动画可方便地对某一振动模式进行伸缩、变形等振动的具体指认^[13],可直观地分析该振动的特征。

由于呋喃甲酸分子中含有 12 个原子, 共 30 种简正振动模式, 当分子为完全平面构型的情况下, 分子具有 C_s 对称性, 根据群表示理论可将振动模式归属于 21 个 A' 不可约表示及 9 个 A'' 不可约表示, 但由于实际分子呋喃环与羧基二面角为 2.62° , 不是完全平面的, 不具有 C_s 对称性, 故本文不做对称性分析。我们首先对全部振动能量进行二阶导数分析, 得到谐振势模型下的谐性频率, 在此基础上植入非谐性

项, 即通过微分得出三阶力常数和半对角四阶力常数, 计算出非谐振子的振动频率^[14], 经计算该分子的谐性频率及非谐性频率分布范围为 $3\ 626\sim 68\ \text{cm}^{-1}$, 计算得到的分子红外光谱如图 3 所示, 表 1 列出了部分计算的谐性频率、非谐性频率及实验频率数值、势能分布及振动归属, 所有的计算结果在辅助材料中附表 3 中给出。

表 1 B3LYP/6-311+G(d, p), MP2/6-311+G(d, p) 计算得到的 3-呋喃甲酸部分振动的红外强度 ($\text{IR}_{\text{int}}/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$)、频率 (cm^{-1}) 和势能分布 (%)

Table 1 The calculated IR intensity ($\text{IR}_{\text{int}}/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$), frequencies (in cm^{-1}) and PED (%) of the part vibrations in 3-furoic acid at B3LYP/6-311+G(d, p) and MP2/6-311+G(d, p)

Exp.	Frequencies				IR_{int}	PED/%	Assignment
	MP2	B3LYP					
		Harm	Anharm				
ν_1	540	571.86	591.88	511.88	16.73	$D_{(3,9,11,12)}$ (9.3), $D_{(10,9,11,12)}$ (11.6)	furan ring and hydroxywagging out-plane
ν_2	691	720.79	747.00	682.04	76.63	$D_{(2,3,4,8)}$ (11.8), $D_{(2,3,9,10)}$ (12.4), $D_{(10,9,11,12)}$ (12.8)	carboxyl wagging out-plane
ν_3	765	760.59	810.15	760.57	12.19	$D_{(2,3,4,8)}$ (13.7), $D_{(9,3,4,8)}$ (19.4), $D_{(8,4,5,1)}$ (10.7)	furan ring and carboxyl torsion out-plane
ν_4	1 118	1 099.52	1 133.68	1 093.62	127.91	$R_{(1,5)}$ (11.4), $R_{(4,5)}$ (14.0), $A_{(1,2,7)}$ (12.0)	furan ring deformation
ν_5	1 166	1 161.33	1 195.73	1 143.51	13.12	$A_{(3,4,8)}$ (16.7), $A_{(5,4,8)}$ (16.9), $A_{(9,11,12)}$ (13.5)	H of furan rocking + hydroxyl rocking
ν_6	1 593	1 587.49	1 540.76	1 565.83	29.97	$R_{(3,4)}$ (12.6), $A_{(3,2,7)}$ (10.4)	furan ring stretch
ν_7	1 770	1 723.84	1 724.42	1 761.40	463.90	$R_{(3,9)}$ (13.3), $R_{(9,10)}$ (24.2), $A_{(3,9,11)}$ (10.3), $A_{(9,11,12)}$ (12.3)	C=O stretch + C—C stretch + hydroxy scissoring
ν_8	3 589	3 620.79	3 626.00	3 583.17	95.08	$R_{(11,12)}$ (93.2)	hydroxyl stretch

Harm: 谐性频率, AnHarm: 非谐性频率, D: 二面角, A: 键角, R: 键长, ν_1 振动 $D_{(3,9,11,12)}$ (9.3) 表示由 C_3, C_9, O_{11}, H_{12} 四个原子组成的二面角扭转振动势能占总能量的 9.3%, 其余类推

Ham: Harmonic frequency; Anharm: Anharmonic frequency; D: Dihedral angle; A: Bond angle; R: Bond length; ν_1 vibration mode $D_{(3,9,11,12)}$ (9.3) expresses the torsional potential energy of dihedral angle composed of C_3, C_9, O_{11}, H_{12} four atoms that is 9.3% of total energy, and so on.

实验谱图 (见图 4) 来源于中国科学院化学专业数据库 (<http://202.127.145.134/scdb/>)。从表 1 可以看出, MP2 与 B3LYP 两种方法计算的谐性频率结果较为吻合, 故以下讨论只选取 B3LYP 的数据。1 000 cm^{-1} 以下的指纹区基本都来自于键角及二面角的振动, 可归属为呋喃环及羧基的扭曲、变形、扭转、剪切、摇摆及摇滚振动等, 例如实验谱图位于 540 cm^{-1} 的吸收峰可指认为呋喃环及羟基氢面外摇摆振动, 该振动模式中二面角 $\angle C_3-C_9-O_{11}-H_{12}$ 的扭曲振动 PED 为 9.3%, $\angle O_{10}-C_9-O_{11}-H_{12}$ 的扭曲振动 PED 为 11.6%, 另外的一些二面角由于 PED 很小, 没有一一列出, 他们共同的运动构成了呋喃环及羟基氢面外摇摆振动。位于 691 cm^{-1} 的峰是羧基的面外摇摆振动, 765 cm^{-1} 的峰属于呋喃环及羧基的扭转振动等; 1 000~1 700 cm^{-1} 对应的振动既有键角、二面角的振动, 也混合化学键的伸缩振动, 例如 1 118 cm^{-1} 的峰属于呋喃环变形振动, 1 166 cm^{-1} 的峰属于呋喃环及羟基的氢原子摇滚振动, 1 593 cm^{-1} 的峰属于呋喃

环骨架伸缩造成的变形振动并混有环上 C—H 键的面内摆动, 1 770 cm^{-1} 的峰属于主要来自于羧基中 C=O 伸缩振动 (势能占比为 24.2%), 并混有与羧基相连的 C—C 键的振动 (势能占比为 13.3%), 还有羧基的剪切振动 (势能占比为 12.3% 及 10.3%), 3 589 cm^{-1} 吸收峰基本属于 O—H 的伸缩振动 (势能占比为 93.2%)。从表 1 数据可以看出, 杂化密度泛函得到的非谐性频率明显好于谐性频率的数值, 大部分也好于 MP2 的数值, 这说明多原子分子考虑了非谐性影响的结果更符合实际情况。

另外, 实验谱图上在 2 000~2 500 cm^{-1} 出现了一些无法与基频计算数据对应的峰, 这是由于振动模式受激跃迁, 分子振动态相互耦合形成的共振峰, 这些峰强度较小, 对应于基频能级外的倍频能级、组合能级^[15], 来自于电偶极矩对简正坐标的高阶导数产生的非谐性校正项, 经计算振动量子数从 $\nu=0$ 到 $\nu=2$ 的振动跃迁对应的倍频红外强度普遍较小, 但如下几个倍频强度较大, C=O 伸缩振动倍频为 3 504.09

cm^{-1} , 强度为 $3.25 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, (此基频为 1761.40 cm^{-1}), 呋喃环上 H 的摇摆振动倍频为 2278.69 cm^{-1} , 强度为 $2.41 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, (此基频为 1143.51 cm^{-1}), 呋喃环的变形振动倍频为 2181.0 cm^{-1} , 强度为 $1.92 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, (此基频为 1093.62 cm^{-1}). 另外还计算了基频对应的合频谱, 红外强度较大的是 411.59 与 1388.09 cm^{-1} 组合成的 1798.04 cm^{-1} , 对应强度为 $4.43 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1332.34 与 1761.40 cm^{-1} 组合成的 3091.60 cm^{-1} , 对应强度为 $0.93 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1565.83 与 1143.51 cm^{-1} 组合成的 2710.56 cm^{-1} , 对应强度为 $1.60 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 以上倍频及合频峰在实验谱

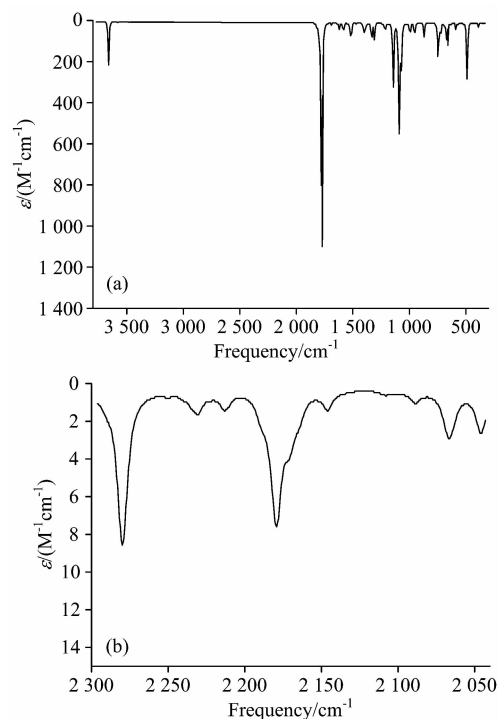


图 3 B3LYP/6-311+G(d, p) 计算得到的
红外光谱 (a) 及局部放大的图 (b)

Fig. 3 The calculated IR spectrum at B3LYP/6-311+G(d, p)
(a) and the partial enlarged (b)

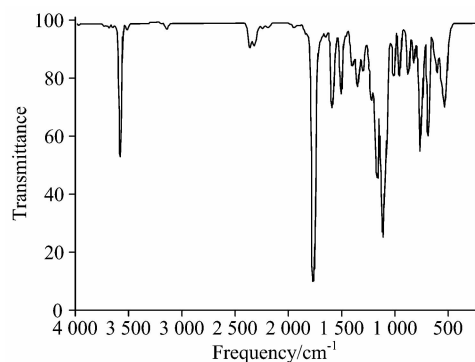


图 4 3-呋喃甲酸气相实验红外光谱

(引自 <http://202.127.145.134/scdb/>)

Fig. 4 The gas experimental IR spectrum of 3-furoic acid

(adcpeted from <http://202.127.145.134/scdb/>)

图 2 $000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 区域都得到很好体现。单体部分泛频谱数据见附表 5。图 4 是气相呋喃甲酸的实验红外谱图, 与理论谱图 3 相比, 不管是峰的数目、频率还是峰的强度, 都相符得很好, 说明气相条件下可忽略分子间作用力, 采用 B3LYP 杂化泛函能很好预测分子的红外光谱。

2 二聚体分子构型及其红外光谱

2.1 二聚体分子间相互作用

从 3-呋喃甲酸的单晶结构中取出两个相邻的、通过羧基相结合的二聚体作为输入文件, 分别采用考虑弱相互作用的杂化密度泛函 M06-2X^[16] 和 MP2 理论对其进行优化(结构图见图 5), 优化的结构参数列于表 2, 二聚体中的两个氢键, 即 $\text{O1-H12} \cdots \text{O14}$ 和 $\text{O2} \cdots \text{H24-O13}$ 不管是 M06-2X 计算得到的键长(0.1668 nm)、键角(179.32°)还是 MP2 计算的键长(0.1682 nm)、键角(179.04°), 都与实验数据相符, 由于键角几乎为一直线, 可归属为强氢键^[17]。Wiberg 键级数据表明, 单体分子羧基上 C=O 的 Wiberg 键级为 1.7333 , 形成二聚体后减小为 1.5788 , 单体分子的 O-H 键 Wiberg 键级为 0.7424 , 形成二聚体后减小为 0.6361 , 而二聚体中氢键 $\text{H12} \cdots \text{O14}$ Wiberg 键级为 0.0910 , 很明显这是由于羰基 O 上的孤对电子转移到另一个分子的羟基反键上, 造成 C=O (比如 C15=O14) 化学键上的电荷密度降低, 使得相应的键级减小, 化学键减弱, 而相邻分子的 O-H (比如 $\text{H12} \cdots \text{O14}$) 反键上由于引入了羰基上的电荷, 使得该化学键减弱, 键级减小, 同时羰基提供的电荷离域在整个氢键上 ($\text{O1-H12} \cdots \text{O14}$), 在 $\text{H12} \cdots \text{O14}$ 之间也有一定的电荷分布, 体现出较强的相互作用, 所以 $\text{H12} \cdots \text{O14}$ 表现出了一定的 Wiberg 键级。

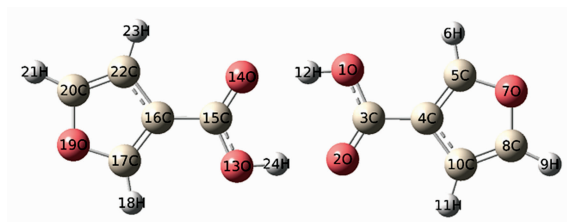


图 5 单晶中及 MP2 优化后二聚体

Fig. 5 The dimer in the unit cell and optimized by MP2

2.2 二聚体分子间相互作用 NBO 分析

计算二聚体的结合能时避免不了基组重叠误差, 可通过完全均衡校正(counterpoise procedure)方法消除之^[18], 通过上述方法得到的二聚体的结合能为 $-130.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 即每个氢键提供 $65.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的结合能, 该值远大于一般的分子间作用力, 表明两分子之间存在较强的相互作用, 不管是单晶还是计算优化得到的二聚体分子都保持中心对称, 氢键使得二聚体能量降低, 构型更稳定, 可以预计将 3-呋喃甲酸做压片处理, 主要是以这样的二聚体存在。为了进一步探讨其相互作用的本质, 我们通过二级微扰理论分析了给体-受体轨道的相互作用^[19], 获得了电荷转移及二级稳定

表 2 二聚体中的键参数

Table 2 The calculated bond parameters of dimer

Bond length and Bond angle	Bond parameters				
	M06-2X/6-311+G(d, p)	MP2/6-311+G(d, p)	Exp.	Wiberg Bond index	
				dimer	monomer
H12...O14/nm	0.166 9	0.168 4	0.162 6	0.091 0	
O1—H12/nm	0.099 9	0.099 3	0.103 2	0.636 1	0.742 4
O14—C15/nm	0.120 6	0.123 0	0.122 9	1.578 8	1.733 3
O13—H24...O2/(°)	179.32	179.04	172.87		

化能等参数(数据见表 3), 二阶稳定化能与轨道间的作用力成正比, 二阶稳定化能越大, 则供体给体轨道相互作用越强, 供体轨道向受体轨道提供的电子越多。由表 3 可知, 二聚体中两个强氢键, 即 O1—H12...O14 和 O2...H24—O13, 以 O2...H24—O13 为例, O2 提供两对孤对电子, 与反键轨道 $BD^* [H24—O13]$ 作用, 分别形成 35.4 及 86.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的二级稳定化能, 故该氢键的总的二级稳定化能为 121.4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在形成二聚体的过程中, 羰基上 O2 的孤对电子向反键 $BD^* [O13—H24]$ 轨道转移 0.067 个电子电量, 并且这些电荷在反键 $BD^* [H24—O13]$ 主要分布在 H24 上(占比为 77.88%), 分布在 O13 原子上的只占 22.12%, 同样氢键 O1—H12...O14 的电子转移及二级稳定化能也完全相同。经自然键轨道分析单体中羰基 O2 的孤对电子所占据轨道的杂化状态为 $sp^{99.99}$ 杂化型的轨道, 该轨道几乎全由 2p 轨道组成, 形成二聚体后, 相同轨道杂化类型变成了 $sp^{30.15}$, 很明显 2p 轨道成分减小, 而 2s 轨道成分增加, 加强了给体与受体轨道的有效重叠(图 6), 轨道间的相互作用增大。由此可见, 该二聚体的分子间氢键主要来自于羰基氧原子的孤对电子与相邻分子羧基上羟基的反键轨道的相互作用。

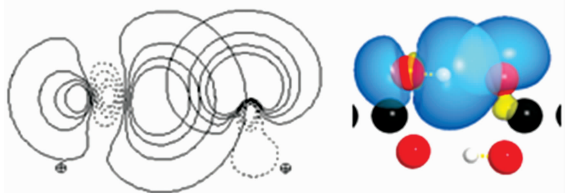
图 6 LP[O2]给体轨道与 $BD^* [O13—H24]$ 受体轨道的二维(a)及三维(b)重叠示意图Fig. 6 Stereogram and planar graph of the donor orbital LP [O2] and acceptor orbital $BD^* [O13—H24]$

表 3 3-咪喃甲酸二聚体电荷转移(CT)、给体受体轨道以及二阶稳定化能

Table 3 The charge transfer, donor and acceptor orbital (Φ_i , Φ_j) and second order stabilization energy (ΔE_2)

CT(e)	$\Phi_i \rightarrow \Phi_j$	$\Delta E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.067	LP(1)O2 → $BD^* (1)O13—H24$	35.42
	LP(2)O2 → $BD^* (1)O13—H24$	86.00
0.067	LP(1)O14 → $BD^* (1)O1—H12$	35.45
	LP(2)O14 → $BD^* (1)O1—H12$	85.95

Φ_i : 给体轨道, Φ_j : 受体轨道

Φ_i : Donor orbit; Φ_j : Acceptor orbit

另外我们还计算了压强为 1 atm, 不同温度下二聚体的自由能变, 所得结果列在附表 4 中。温度为 300 K, 压强为 1 atm 时, 3-咪喃甲酸分子形成二聚体时, Gibbs 自由能变为 -14.35 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从热力学第二定律可知, 两个咪喃甲酸分子可自发生成二聚体。当温度升高到 500 K 时, Gibbs 自由能由负变正, 说明该条件下, 二聚体将自发分解为两个咪喃甲酸分子, 这从热力学角度给出了常温(300 K)下咪喃甲酸通过分子间作用力形成二聚体是有利的。另外根据公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔG 与 ΔH 成正比, 而与 $T\Delta S$ 成负相关, 由于反应物是两个单分子, 反应后产物为一个二聚体分子, 混乱度减小, 故不同温度下熵变 ΔS 基本保持不变且为负值, 温度升高有利于 ΔG 的增加, 从表中可以看出, 焓变随温度升高而增大, 因此温度越高 ΔG 越正, 越不利于二聚体的稳定。

2.3 二聚体氢键对红外光谱的影响

咪喃甲酸的晶体结构表明晶胞中分子都是平行排列的, 每个分子都被其他分子所包围, 不可避免要受到分子间作用力影响, 当样品经研磨与 KBr 形成压片时, 原先的有序结构将被破坏, 会形成各种分子聚集体, 但由于以氢键结合的二聚体比较牢靠, 故该构型将会是占优势的存在形式, 所以我们通过二聚体之间存在的的作用力模拟其他分子对红外光谱的影响。二聚体中两个羟基应具有相同的振动频率及相同的对称性, 具备了费米共振的条件, 使得振动频率发生分裂, 在非谐振子模型下 M06-2X 泛函计算的 O—H 伸缩振动位于 3 180 以及 2 948 cm^{-1} 处, 而实验值为 3 210 及 2 901 cm^{-1} , 误差分别为 30 以及 47 cm^{-1} , 羰基的伸缩振动频率实验值为 1 675 cm^{-1} , 而 M06-2X 得到的非谐振频率为 1 691 cm^{-1} , 吻合得很好, 图 7 为 M06-2X 计算得到的二聚体非谐性 IR 光谱, 图 8 为固态咪喃甲酸的实验红外光谱, 两者在 500~2 000 cm^{-1} 范围内不管是红外光谱的强度还是振动频率都较为吻合, 但羟基的透光率计算值与实验值相差较大, 这是由于量子化学对于弱相互作用的计算缺乏合适的参数、普适的力场、合理的色散校正项等因素, 使得计算精度较差造成的, 另外实际固体物质存在的方式多样, 除了此处的二聚体外, 还存在其他二聚体及多聚体, 这些因素也使计算结果出现偏差; 图 7, 图 8 在 2 000~3 000 cm^{-1} 之间有一些吸收峰, 这应该是各种泛频、合频峰, 二聚体部分泛频谱数据见附表 6。经计算振动量子数对应的 0→2 红外跃迁的倍频吸收峰强度很小, 没有超过 1.0 $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的, 而基频之间形成的合频是造成这些峰的主因, 如 3 190.5 cm^{-1} 的峰是 1 506.4 cm^{-1} (咪喃环的变形振动) 及 1 691.1 cm^{-1} (羰基伸缩振动) 的

和频造成的, 对应强度为 $45.26 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 2851.5 cm^{-1} 的峰是 1435.2 cm^{-1} (羟基氢的面内摇摆) 及 1424.3 cm^{-1} (羟基氢的面内摇摆) 的和频造成的, 对应强度为 $114.18 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 2730.3 cm^{-1} 的峰是 1435.2 cm^{-1} (羟基氢的面内摇摆) 及 1301.1 cm^{-1} (羟基氢的反对称面内摇摆) 的和频

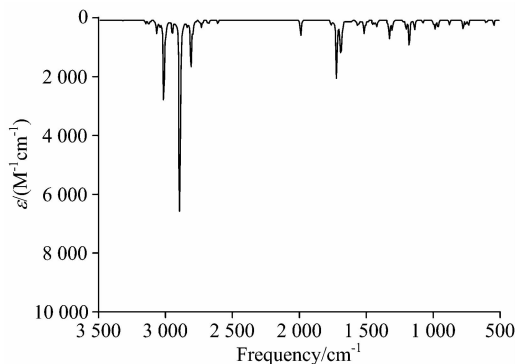


图 7 M06-2X/6-311+G(d, p) 下得到的红外光谱

Fig. 7 The calculated IR spectrum at M06-2X/6-311+G(d, p)

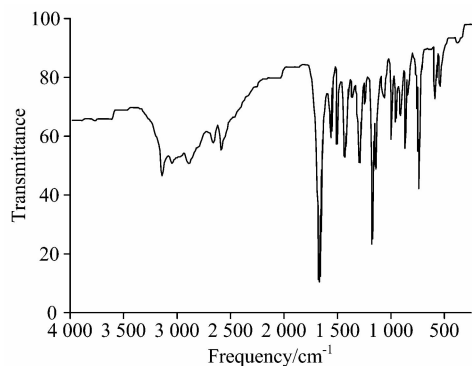


图 8 3-呋喃甲酸固相实验红外光谱

(引自 <http://202.127.145.134/scdb/>)

Fig. 8 The solid experimental IR spectrum of 3-furoic acid (quoted from <http://202.127.145.134/scdb/>)

造成的, 对应强度为 $60.98 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 2673 cm^{-1} 的峰是 1375.2 cm^{-1} (呋喃环上的氢摇摆振动) 及 1309.1 cm^{-1} (羟基氢的反对称面内摇摆) 的和频造成的, 对应强度为 $37.55 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, 2612 cm^{-1} 的峰是 1308.2 cm^{-1} (羟基氢的反对称面内摇摆) 及 1309.1 cm^{-1} (羟基氢的反对称面内摇摆) 的和频造成的, 对应强度为 $40.90 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于二聚体分子间是通过氢键而不是化学键结合的, 其刚性降低, 非谐性因素增大, 与之相关的合频峰的强度也随之增大, 在单体中不太明显的这些峰在二聚体中已很明显, 与实验谱图较为吻合。

3 结 论

运用杂化密度泛函及二级微扰方法对 3-呋喃甲酸的单体、二聚体构型及红外光谱进行了计算, 进而计算得到了各振动模式的势能分布, 指认了对应的振动模式。利用自然键轨道理论(NBO)讨论了体系中 Wiberg 键级、C 原子的杂化特点、轨道间的相互作用以及二聚体的结合能及二级稳定化能, 探讨了二聚体相互作用的本质。单分子的计算频率与气相分子的实验红外谱图相似, 但实际固体中由于存在多种二聚体、多聚体, 使得羟基的红外吸收峰变宽且强度降低, 尽管缺乏精准的弱相互作用的计算参数及合理的色散校正项, 但非谐性条件下二聚体的计算结果与固态谱图较为相符, 说明在固态中以氢键结合的二聚体构型占优势。

辅助材料(Supporting Information) 附表 1 6 - 311+G(d, p)基组下 3-呋喃甲酸的主要结构参数, 附表 2 3-呋喃甲酸异构化反应各物种总能量($E_t/\text{a. u.}$)及相对能量($E_r/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 附表 3 B3LYP/6-311+G(d, p)及 MP2/6-311+G(d, p)计算获得的 3-呋喃甲酸单分子各振动校正后的频率(cm^{-1}), 红外强度($\text{IR}_m/\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$), PED(%)和振动指认, 附表 4 二聚体热力学状态函数随温度的变化值, 附表 5 单体 $0 \rightarrow 2$ 振动跃迁的泛频及强度, 附表 6 单体、二聚体基频形成的部分合频及强度, 附图 1 3-呋喃甲酸晶胞, 这些材料可以免费从本刊网站上下载。

References

- [1] Redondo M, Brea J, Perez D I, et al. Journal of Medical Chemistry, 2012, 55: 3274.
- [2] Banerjee A, Dick G R, Yoshino T, et al. Nature, 2016, 531: 215.
- [3] Corma A, Rojas S, García-García P. Green Chemistry, 2018, 20: 3081.
- [4] Genuino H C, Thiyagarajan S, Van H J, et al. Chemsuschem, 2017, 10: 277.
- [5] Serum E M, Sermadurai S, Zimmermann N, et al. Green Chemistry, 2018, 20: 1448.
- [6] Özcan L, Yalçın P, Alagöz O, et al. Catalysis Today, 2017, 281: 205.
- [7] Nadykto A B, Herb J, Yu F, et al. Chemical Physics Letters, 2018, 706: 175.
- [8] Farrokhpour H, Jouypazadeh H. Chemical Physics, 2017, s488-489: 1.
- [9] Makhov D, Symonds C, Fernandez-Alberti S, et al. Chemical Physics, 2017, 493: 200.
- [10] Paluchowska B, Maurin J K, Leciejewicz J. Acta Crystallographica, 1996, 52: 342.
- [11] Keil P, Trapp M, Novak N, et al. Advanced Materials, 2018, 30: 1705573.
- [12] FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang, et al(傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等). Physical Chemistry(物理化学). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2005. 343.
- [13] WANG Gui-xiu, WANG Jian-ping(王桂秀, 王建平). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2012, 70: 411.

- [14] WANG Gui-xiu, LÜ Hui-ping, YIN Bao-hua(王桂秀, 吕惠萍, 殷保华). *Chemical Research(化学研究)*, 2018, 29: 49.
- [15] Spillebout F, Bégué D, Baraille I, et al. *Energy & Fuels*, 2017, 12: 1.
- [16] Zhao Y, Truhlar D G. *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41: 157.
- [17] ZHOU Gong-du, DUAN Lian-yun(周公度, 段连运). *General Structural Chemistry(结构化学基础)*. Beijing: Peking University Press (北京大学出版社), 2002. 155.
- [18] Boys S, Bernardi F. *Molecular Physics*, 1970, 19: 553.
- [19] YI Ling-xue, GAO Lei, ZHAO Li-jun, et al(衣玲学, 高磊, 赵丽君, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(9): 2789.

The Theoretical Study on the Infrared Spectra and Molecular Interaction of 3-Furoic Acid

LI Hui-xue, WANG Jia-peng

Key Laboratory for New Molecule Design and Function of Gansu Education Department, College of Chemical Engineering and Technology, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, China

Abstract The single molecular configuration of 3-furoic acid was optimized using the density functional theory B3LYP/6-311G+(d,p) and the second-order perturbation theory MP2/6-311+G(d,p), and both the stable geometries were obtained, the barrier of the isomerization reaction, which corresponds to the configuration I turning into the configuration II, is $32.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which implies the isomerization reaction is very difficult to occur. The percentage of the configuration I with low energy is much more than that of the configuration II with high energy based on Boltzmann distribution law, which shows that the configuration I is stabler at room temperature. The vibration frequency of the monomer was calculated based on the stable structures at the same level in anharmonic force field, the potential energy distribution(PED) of each vibration frequency was calculated and the normal modes were analyzed and assigned, and the absorption peaks between $2\,000 \sim 2\,500 \text{ cm}^{-1}$ can be explained using double frequency and combined frequency. It was found that the calculated IR spectrum of the monomer matched up with the experimental gaseous IR spectrum. As to the dimer, the M06 density functional was employed to simulate the nature for including the corrective term of weak interaction, the calculated IR spectrum of the dimer in anharmonic force field was familiar to the experimental IR spectrum of the solid-state, based on the theoretical computation, the weak peaks appearing on $2\,000 \sim 3\,000 \text{ cm}^{-1}$ wavenumbers correspond to all kinds of overtone vibrations, the infrared transition between the vibrational ground state, of which the quantum number is 0, and the second vibrational excited state, of which the quantum number is 2, is too weak and can be ignored, and these overtone peaks are mainly from the sum of the fundamental frequencies, due to the dimers binding together with hydrogen bonds instead of chemical bonds, the rigidity of dimers is lower, and the anharmonicity of dimers increases, the intensity of the related overtone peaks also increases with the anharmonicity, these peaks in the dimer become very evident compared with those in the monomer, which agree with the experimental spectrum, however, because of a variety of dimers and polymers in the actual solid state, the intensity of the absorption peaks of the hydroxyl is reduced and the peak width of that is widened, in addition to the lack of the suitable parameters to calculate weak interaction, the universal force field and reasonable dispersion correction factors in quantum chemistry makes the calculated spectra have certain error compared with the experimental ones, further more, the natural bond orbital (NBO) analysis was performed to reveal the origin of interaction, and it was found that the second order stabilization energy from the oxygen atom in the carboxyl group as the donor and the hydroxyl as the acceptor is $121.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the binding energy between the dimer is $65.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the amount of transferred charge from the donor orbital to the acceptor orbital is 0.067 electron. The result showed that the intermolecular interaction of 3-furoic acid mainly originated from the intermolecular hydrogen bond. The Gibbs free energy change ΔG of the dimer under different temperatures were computed, the dimer will become unstable at 500 K for the ΔG of the dimer being positive value, the hydrogen bond is destroyed, and all the monomers will get together with molecular interaction.

Keywords 3-Furoic acid; Infrared spectrum; Intermolecular forces; Overtones

(Received Nov. 1, 2018; accepted Mar. 5, 2019)