

# 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )-苯甲酸的结构 , 光谱与热力学性质的理论研究 \*

徐布一 陈俊蓉 蔡 静 李 权† 赵可清

( 四川师范大学化学与材料科学学院 , 成都 610066 )

( 2008 年 7 月 7 日收到 , 2008 年 8 月 28 日收到修改稿 )

在 B3LYP/6-31 + G\*\* 水平对 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )-苯甲酸分子进行几何构型优化和频率的计算 , 得到红外光谱 , 拉曼光谱和不同温度下的热力学性质 . 结果显示 , 该分子羧基的碳氧原子、磺酰胺基的氮原子与苯环形成不同的离域大  $\pi$  键 , 空间位阻效应和共轭效应使两个苯环不在同一平面 , 二面角为  $63.2^\circ$  . 使用含时密度泛函理论方法计算第一激发态的电子垂直跃迁能 , 得到最大吸收波长为 312.7 nm , 属于近紫外区 , 这与该分子在二氯甲烷溶剂中的实验测得值 307 nm 一致 .

关键词 : 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )-苯甲酸 , 光谱 , 热力学性质 , 密度泛函理论

PACC : 3110 , 3120 , 3310

## 1. 引 言

近年来 , 磺胺类化合物显示出越来越重要的作用 , 由磺胺类化合物合成的抗生素药物可以用于抑制大多数的革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌<sup>[1,2]</sup> . 鉴于该类化合物的这种特性以及在医药上表现出较好的活性 , 通常将这类化合物合成的药物用于治疗 and 预防人类和牲畜中常见的细菌性疾病和奶牛的几种传染病及其作为饲料添加剂<sup>[2-4]</sup> . 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )-苯甲酸 ( 2-toluene-4-sulfonylamino )-benzoic ) 被 Weisblat 等人<sup>[5]</sup> 合成 , 可作为含氮杂环类的活性剂 , 其衍生物是系列磺胺类药物的原料<sup>[6-9]</sup> . 熊静等<sup>[2]</sup> 实验合成并表征了标题化合物 , 并通过单晶 X 射线衍射确定了其晶体结构 , 发现该化合物是一种耐热的荧光材料 . 应用量子化学的理论方法对标题化合物分子的结构 , 红外光谱 , 电子吸收光谱等性质进行理论计算 , 并与实验结果比较 , 进而获得无实验数据的热力学函数和拉曼光谱等性质 , 具有一定理论价值 .

杂化密度泛函理论 B3LYP 方法和含时密度泛函理论方法被广泛用于物理与化学问题的计算研

究<sup>[10-19]</sup> . 本文在 B3LYP/6-31 + G\*\* 水平对 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )-苯甲酸分子 ( 化学结构式如图 1 所示 ) 进行几何结构优化 , 频率和热力学性质等计算 , 并在 TD-B3LYP/6-31 + G\*\* 水平计算其电子吸收光谱 .

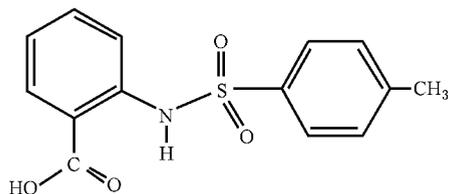


图 1 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )-苯甲酸分子的化学结构式

## 2. 结果和讨论

### 2.1. 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )-苯甲酸的平衡结构分析

在 B3LYP/6-31G\* 水平上对如图 1 所示的 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )-苯甲酸分子进行几何结构优化和频率计算 , 得到该化合物的稳定构像 , 如图 2 所示 . 主要的结构参数见表 1 .

表 1 看出 , 我们对标题化合物分子主要结构参

\* 国家自然科学基金 ( 批准号 : 20472060 ) , 四川省教育厅自然科学重点项目 ( 批准号 : 07ZA093 ) , 四川师范大学科研创新团队基金 ( 批准号 : 025156 ) 资助的课题 .

† E-mail : liquan6688@163.com

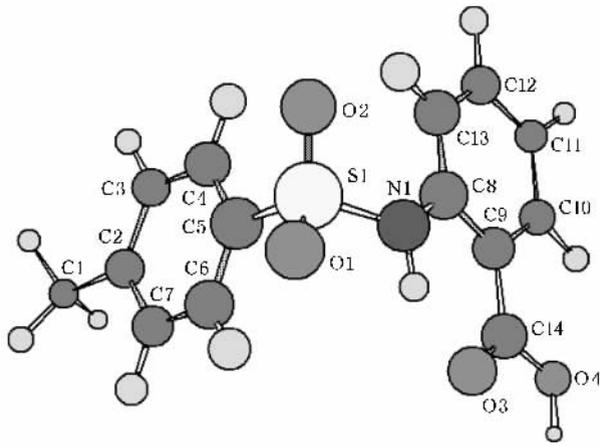


图 2 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )苯甲酸分子的稳定结构

数的理论计算值与文献 [2] 给出的 X 射线衍射确定的晶体结构参数符合甚好,说明该分子气相与晶体具有相同的结构参数.图 2 显示 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )苯甲酸分子的两个苯环并未在同一个平面上,而是形成  $63.2^\circ$  的二面角, N(1) 原子也没有和苯环 (1) 在同一平面上,而是有  $2.4^\circ$  的二面角存在.苯环 (1) 上的  $\alpha(14)$ ,  $\alpha(3)$ ,  $\alpha(4)$  原子与苯环 (1) 形成完全的离域大  $\pi$  键,处于同一平面内.这可能是由于苯环 (2) 和磺胺基的存在而产生空间位阻效应,分子为了保持其结构的稳定性,减小各基团之间的排斥力而进行的结构转变.空间位阻效应与共轭效应的共同作用形成不同的离域大  $\pi$  键,使得 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )苯甲酸分子基态结构不具有对称性.

表 1 2-( 甲苯-4-磺酰胺基 )苯甲酸分子的主要结构参数

键长/nm	本工作	文献 [2]	键角( $^\circ$ )	本工作	文献 [2]
S(1)-O(2)	0.1465	0.1421	O(1)-S(1)-O(5)	108.47	108.52
S(1)-O(1)	0.1463	0.1423	N(1)-S(1)-O(5)	105.88	106.24
S(1)-N(1)	0.1698	0.1636	O(8)-N(1)-S(1)	126.72	125.26
S(1)-O(5)	0.1796	0.1759	O(8)-N(1)-H(1)	114.04	117.40
O(3)-O(14)	0.1228	0.1227	O(3)-O(2)-O(7)	118.38	117.60
O(4)-O(14)	0.1355	0.1316	O(3)-O(2)-O(1)	120.91	121.40
N(1)-O(8)	0.1401	0.1410	O(7)-O(2)-O(1)	120.65	121.10
O(1)-O(2)	0.1510	0.1504	O(4)-O(3)-O(2)	121.25	121.60
O(2)-O(3)	0.1402	0.1377	O(3)-O(4)-O(5)	119.03	119.40
O(2)-O(7)	0.1405	0.1390	O(4)-O(5)-O(6)	121.04	120.30
O(3)-O(4)	0.1396	0.1375	O(4)-O(5)-S(1)	119.88	120.80
O(4)-O(5)	0.1369	0.1379	O(6)-O(5)-S(1)	119.07	118.82
O(5)-O(6)	0.1398	0.1380	O(7)-O(6)-O(5)	119.05	119.23
O(6)-O(7)	0.1393	0.1367	O(6)-O(7)-O(2)	121.24	121.93
O(8)-O(13)	0.1408	0.1385	O(13)-O(8)-O(9)	118.62	119.02
O(8)-O(9)	0.1425	0.1407	O(13)-O(8)-N(1)	121.36	121.02
O(9)-O(10)	0.1409	0.1391	O(9)-O(8)-N(1)	119.97	120.02
O(9)-O(14)	0.1475	0.1480	O(10)-O(9)-O(8)	119.36	118.43
O(10)-O(11)	0.1387	0.1368	O(10)-O(9)-O(14)	119.48	119.32
O(11)-O(12)	0.1400	0.1372	O(8)-O(9)-O(14)	121.16	122.32
O(12)-O(13)	0.1390	0.1371	O(11)-O(10)-O(9)	121.32	121.93
			O(10)-O(11)-O(12)	119.00	119.13
			O(13)-O(12)-O(11)	121.08	120.83
			O(12)-O(13)-O(8)	120.60	120.83
			O(3)-O(14)-O(4)	120.16	122.23
			O(3)-O(14)-O(9)	125.91	124.22
			O(4)-O(14)-O(9)	113.92	113.62
			O(2)-S(1)-O(1)	121.99	119.40
			O(2)-S(1)-N(1)	108.40	109.55
			O(1)-S(1)-N(1)	103.25	104.35
			O(2)-S(1)-O(5)	107.76	108.04



## 2.2. 振动分析

对 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸化合物分子进行红外光谱和拉曼光谱的计算,计算结果如图 3 和图 4 所示.

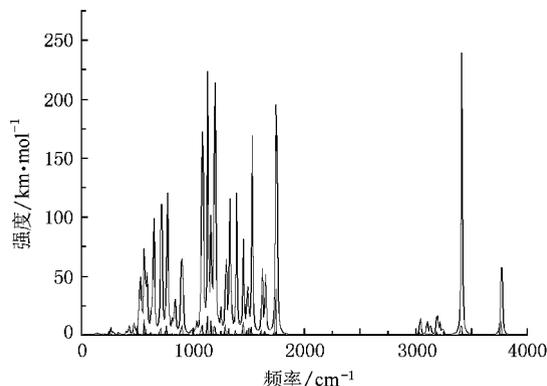


图 3 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸分子的红外光谱

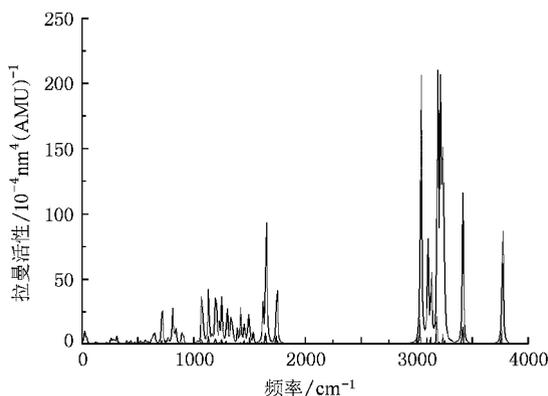


图 4 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸分子的拉曼光谱

图 3 和图 4 显示,羰基的伸缩振动频率为

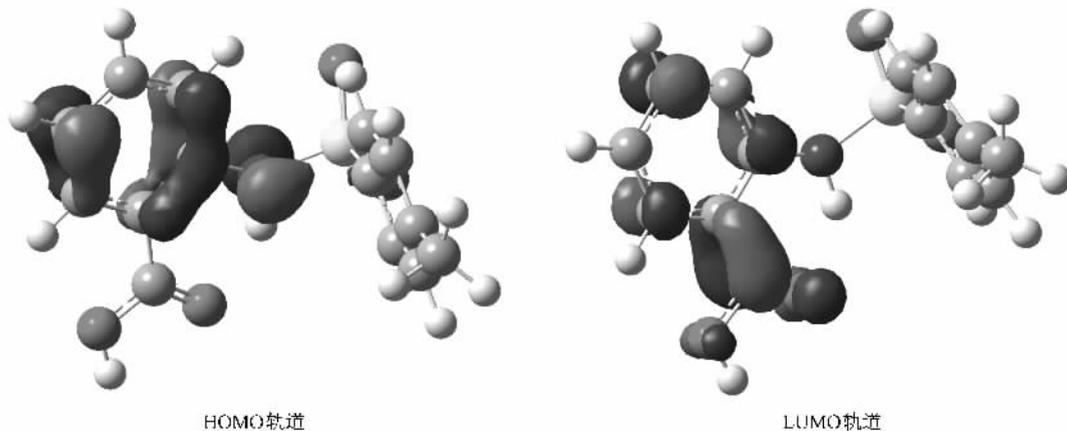


图 5 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸化合物的前线分子轨道

$1746\text{ cm}^{-1}$  红外强度明显大于拉曼活性.氨基的伸缩振动在  $3412\text{ cm}^{-1}$ ,具有大的红外强度,其拉曼活性明显比红外强度弱.羟基的伸缩振动在  $3766\text{ cm}^{-1}$  红外强度与拉曼活性较弱.实验测得羰基、氨基和羟基的伸缩振动频率分别为  $1673\text{ cm}^{-1}$ ,  $3201\text{ cm}^{-1}$ ,  $3447\text{ cm}^{-1}$ ,我们的理论计算值明显高于实验值,造成这个差别的主要原因是溶剂效应和分子间作用,实验上测的是溶剂下的光谱数据,而理论计算是理想气体状态下的光谱数据.

在  $500\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$  范围内的振动主要是苯环的面外变形振动,苯环的扭动,羟基的摇摆,苯环上氢的摇摆,氨基的面外摇摆振动等,如图 3 所示,在此范围内,红外振动强度较大,属中强峰.磺酰基  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  的伸缩振动和苯环的呼吸振动在  $1080\text{—}1132\text{ cm}^{-1}$  范围,红外强度大,属于强峰.在  $1200\text{—}1700\text{ cm}^{-1}$  范围内,有一个红外中强峰带,振动类型主要是苯环上  $\text{C}-\text{H}$  的摇摆振动,苯环(1)上 H 的剪式摇摆振动,苯环的骨架伸缩振动,氨基的摇摆振动,羟基的摇摆振动. $3000\text{—}3400\text{ cm}^{-1}$  范围内的振动具有很弱的红外强度,但具有强的拉曼活性,在图 4 的光谱图中表现为强吸收峰,对应的振动为苯环上的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动和甲基  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动.图 4 显示  $500\text{—}1700\text{ cm}^{-1}$  范围内对应振动的拉曼活性较弱,在光谱图上表现弱吸收峰.

## 2.3. 分子轨道分析与电子吸收光谱

2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸是一种耐热荧光材料,其发光性质与基态与激发态的构成和电子跃迁等密切相关.为了探索 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸的电子跃迁实质,以 B3LYP/6-31++G\*\* 优化得到的稳定几何构型为基准,对该分子的前线轨道进行

分析.由图 5 可知,该分子的最高占有轨道和最低空轨道分别为  $\pi$  成键轨道和  $\pi$  反键轨道.最高占有轨道的电子云集中在苯环(1)和 N 原子上,最低空轨道的电子云集中在苯环(1)和羧基上,形成离域大  $\pi$  反键.

表 2 列出基态到第一激发态的垂直激发能  $E_v$  和最大振子强度  $f$ ,最大吸收波长  $\lambda_{\max}$ .计算结果表明,该分子在气相中的最大吸收光谱源于分子中 HOMO $\rightarrow$ LUMO 的  $\pi\rightarrow\pi^*$  和  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁,对应的最大吸收波长数值位于 312.7 nm 处,属于近紫外区,这与该分子在二氯甲烷溶剂中实验测得的最大吸收波长 307 nm,对应  $n\rightarrow\pi^*$  和  $\pi\rightarrow\pi^*$  结果一致<sup>[21]</sup>.说明该

分子在气相和二氯甲烷溶剂中有近似相同的电子最大吸收.

表 2 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸化合物分子的电子吸收光谱

$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$f$	$E_v/\text{eV}$	轨道	系数	跃迁
312.75	0.1212	3.9644	HOMO $\rightarrow$ LUMO	0.6590	$\pi\rightarrow\pi^*$ $n\rightarrow\pi^*$

## 2.4. 化合物单体分子的气态热力学性质

在振动分析基础上,基于统计热力学计算得到不同温度下 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸气态分子的热力学性质标准摩尔焓  $H$ ,标准摩尔热容  $C_p$ ,标准摩尔熵  $S$  和标准摩尔自由能  $G$ ,如表 3 所示.

表 3 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸气态分子的热力学性质

$T/\text{K}$	298.15	398.15	498.15	598.15	698.15	798.15	898.15	998.15
$C_p/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	294.18	374.86	442.15	496.46	539.54	573.95	602.75	626.85
$S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	595.93	692.40	783.92	870.59	950.71	1024.32	1093.78	1158.69
$H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	707.65	741.18	782.13	829.92	881.77	936.63	995.49	1056.99
$G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	529.97	465.50	391.63	309.18	218.03	119.07	13.11	-99.56

由表 3 看出,随着温度的升高,2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸分子的各热力学函数值增大,这是由于分子振动的贡献随温度升高而大幅度增加.

由图 6 可知,该分子的气态热力学函数熵和焓与温度有较好的线性关系,拟合得到如下的线性关

系式:

$$S_m = 375.64749 + 0.80328T (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}),$$

$$H_m = 539.90425 + 0.50384T (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}).$$

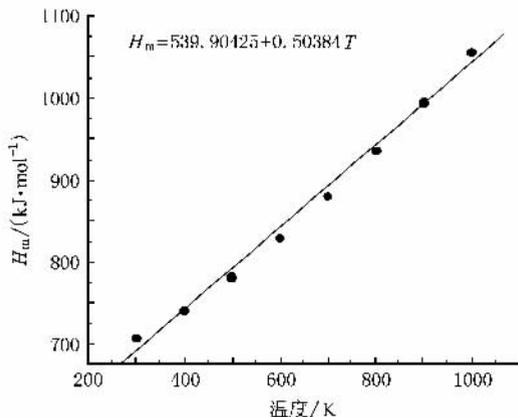
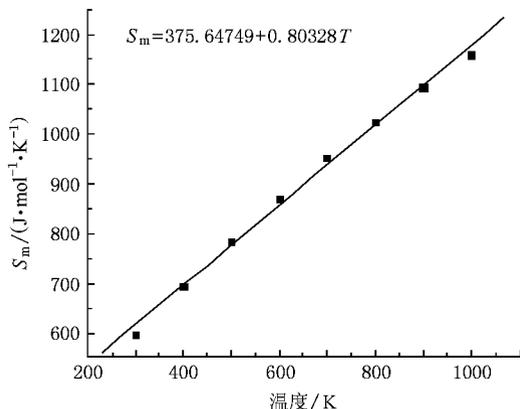


图 6 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸分子的气态热力学性质

## 3. 结 论

在 B3LYP/6-31++G\*\* 理论水平上对 2-(甲苯-4-磺酰胺基)-苯甲酸分子的几何结构、红外与拉曼光

谱以及热力学性质进行计算研究.理论预测该分子因磺氨基上的 N 原子与苯环(1)形成完全的离域大  $\pi$  键,因磺氨基的存在形成空间位阻效应,从而使两苯环处于不同平面,二面角为  $63.2^\circ$ .该气态分子的热力学函数熵和焓随温度有较好的线性增大关系.

含时密度泛函理论 TD-B3LYP/6-31 + + G\*\* 计算结果表明,气态分子的 HOMO 和 LUMO 均为  $\pi$  型轨道,最大吸收光谱源于 HOMO  $\rightarrow$  LUMO 的  $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$

跃迁,对应的最大吸收波长值位于 312.7 nm 处,属于近紫外区,这与该分子在二氯甲烷溶剂中的实验测得值 307 nm,对应  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  结果较一致。

- [ 1 ] Chibale K ,Haupt H ,Kendrick H ,Yardley V ,Saravanamuthu A ,Fairlamb A H ,Croft S L ,Bioorg M 2001 *Chem. Phys. Lett.* **11** 2655
- [ 2 ] Xiong J ,Cai X Q ,Yin P ,Hu M L 2007 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **23** 1183 ( in Chinese ) [ 熊 静、蔡晓庆、尹 萍、胡茂林 2007 物理化学学报 **23** 1183 ]
- [ 3 ] Nagpal P ,Singh R V 2004 *Appl. Organomet. Chem.* **18** 221
- [ 4 ] Wang S ,Zhang H Y ,Wang L ,Duan Z J ,Kennedy I 2006 *Food Addit. Contam.* **23** 362
- [ 5 ] Weisblat D I ,Magerlein B J ,Hanze A R ,Myers D R ,Rolfson S T 1953 *J. Am. Chem. Soc.* **75** 3625
- [ 6 ] Maciejewska D ,Jakowski J ,Kleps J ,Chalasinski G 2004 *J. Mol. Struc. -Theochem.* **680** 5
- [ 7 ] Barta T E ,Becker D P ,Bedell L J ,Crescenzo G A D ,McDonald J J ,Mehta P ,Munie G E ,Villamil C I 2001 *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **11** 2481
- [ 8 ] Hu B ,Ellingboe J ,Han S ,Largis E ,Lim K ,Malamas M ,Mulvey R ,Niu C ,Oliphant A ,Pelletier J ,Singanalore T ,Sum F W ,Tillett J ,Wong V 2001 *Bioorg. Med. Chem.* **9** 2045
- [ 9 ] Kim D K ,Lee J Y ,Lee N ,Ryu D H ,Kim J S ,Lee S ,Choi J Y ,Ryu J H ,Kim N H ,Im G J ,Choi W S ,Kim T K 2001 *Bioorg. Med. Chem.* **9** 3013
- [ 10 ] Mao H P ,Wang H Y ,Zhu Z H ,Tang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4542 ( in Chinese ) [ 毛华平、王红艳、朱正和、唐永建 2006 物理学报 **55** 4542 ]
- [ 11 ] Fang F ,Jiang G ,Wang H Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 224 ( in Chinese ) [ 方 芳、蒋 刚、王红艳 2006 物理学报 **55** 224 ]
- [ 12 ] Kong F J ,Du J G ,Jiang G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 149 ( in Chinese ) [ 孔凡杰、杜际广、蒋 刚 2008 物理学报 **57** 149 ]
- [ 13 ] Han Y K ,Lee S U 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 609
- [ 14 ] Wang F ,Ziegler T 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 194102
- [ 15 ] Li W ,Wang Y B ,Pavel I ,Yuan Q ,Ye Y ,Fu E Q ,Luo M D ,Hu J M ,Kiefer W 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 2878
- [ 16 ] Gahungu G ,Zhang J 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 302
- [ 17 ] Hu J D ,Li Q 2007 *J. Sichuan Normal University ( Natural Science Edition )* **30** 250 ( in Chinese ) [ 胡 丹、李 权 2007 四川师范大学学报(自然科学版) **30** 250 ]
- [ 18 ] Lei X L ,Zhu H J ,Wang X M ,Luo Y H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3687
- [ 19 ] Zhang C R ,Chen Y H ,Wang D B *et al* 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2938

# Theoretical study on the structure ,spectra and thermodynamic property of 2-( toluene-4-sulfonylamino )-benzoic <sup>\*</sup>

Xu Bu-Yi   Chen Jun-Ron   Cai Jing   Li Quan<sup>†</sup>   Zhao Ke-Qing

( College of Chemistry and Material Science ,Sichuan Normal University ,Chengdu   610066 ,China )

( Received 7 July 2008 ; revised manuscript received 28 August 2008 )

## Abstract

The structure optimization and frequency calculation have been carried out at B3LYP/6-31 + + G<sup>\*\*</sup> theoretical level ,and IR spectrum ,Raman spectrum and thermodynamic property at different temperatures have been obtained . The results indicate that the carbon and the oxygen in the —COOH group ,and the nitron in —( O =S )<sub>2</sub>—NH group come into formation of different large  $\pi$  bonds with the benzene rings ,and there is a dihedral angle of 63.2° because of place blocking and conjugate effect . The first vertical excited state electronic transition energy was calculated by time-dependent density functional theory ,and the maximal absorption wavelength was obtained at 312.7 nm ,belonging to near UV ,which is in good agreement with experimental value of 307 nm in dichloromethane solvent .

**Keywords :** 2-( toluene-4-sulfonylamino )-benzoic acid , spectra , thermodynamic properties , density functional theory

**PACC :** 3110 , 3120 , 3310

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 20472060 ) ,the Natural Science Key Foundation of Sichuan Province Education Bureau ( Grant No. 07ZA093 ) and Scientific Research Foundation of Sichuan Normal University for Innovation Groups ( Grant No. 025156 ) .

<sup>†</sup> E-mail :liquan6688@163.com