

5-(2-芳氧甲基苯并咪唑-1-亚甲基)-1,3,4-噁二唑-2-硫酮的结构,光谱与热力学性质的理论研究*

李雪梅[†] 张建平

(乐山师范学院物理与电子工程学院, 乐山 614000)
(2010 年 3 月 15 日收到; 2010 年 4 月 8 日收到修改稿)

采用密度泛函理论 B3LYP 方法对标题化合物分子进行几何构型优化和频率计算, 得到红外光谱和拉曼光谱及不同温度下的热力学性质. 计算模拟分子在气相和不同溶剂下的电子吸收光谱. 结果显示, 分子内氢键的形成有利于分子稳定, 并与实验晶体结构一致. 气相中最大吸收峰出现在 236 nm 处, 属于近紫外区, 溶剂作用使其蓝移 (减小) 20 nm 左右, 且与溶剂极性无关.

关键词: 咪唑, 硫酮, 光谱与热力学性质, 密度泛函理论

PACC: 3110, 3120, 3310

1. 引 言

苯并咪唑及其衍生物是一种结构功能性杂环化合物, 由于具有止痛、抗菌、抗病毒、抗组胺驱虫、糖尿病和精神抑郁症等生物活性, 在医学和药物化学领域有很大的应用价值, 是一类十分安全有效的广普型抗菌和杀毒药物^[1-4]. 因此, 苯并咪唑衍生物的合成及其生物活性研究受到广泛关注. 当杂环上连有芳氧基后可以提高它们的生物活性^[5-8], 实验设计合成含有芳氧基、苯并咪唑环和 5-取代-1,3,4-噁二唑-2-硫酮等活性基团的标题化合物^[8]. 应用量子化学的理论方法对标题化合物分子的结构进行理论优化计算, 并与实验结果比较, 进而获得无实验数据的红外光谱、电子吸收光谱、拉曼光谱和热力学性质, 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^[9-16]. 本文使用密度泛函理论 B3LYP 方法对标题化合物分子进行几何结构优化和频率与热力学性质等计算, 用含时密度泛函理论 TDB3LYP 方法计算电子吸收光谱.

2. 结果和讨论

2.1. 标题化合物的分子结构

在 B3LYP/6-31G**水平优化计算标题化合物分子的多种可能构象和频率计算, 得到无虚频的稳定结构, 如图 1 所示的 Isomer 1 和 Isomer 2, 主要结构参数列于表 1.

计算结果显示, 两种稳定构型中, 因 Isomer 1 分子内形成 C(15)—H...O(2) 分子内氢键, 使分子的能量比 Isomer 2 分子能量低 19 kJ/mol 左右, 有利于分子的稳定, 因此, Isomer 1 分子比 Isomer 2 分子稳定, 这与 X 射线衍射实验获得的晶体构型一致, 结构参数与文献[2]给出的部分晶体结构参数符合. 在最稳定的 Isomer 1 分子中, 因 N(1) 与 C(13)=S(1) 形成 p- π 共轭, 致使分子有三个平面, 苯并咪唑面和芳氧甲基面的二面角约 50°, 苯并咪唑面与噁二唑-2-硫酮面形成约 117° 的二面角.

2.2. 红外光谱和拉曼光谱分析

如图 2 所示, 在 500—1100 cm⁻¹ 范围内的振动

* 四川省教育厅自然科学基金(批准号: 07ZA036)的课题.

[†] E-mail: lxmei8787@126.com

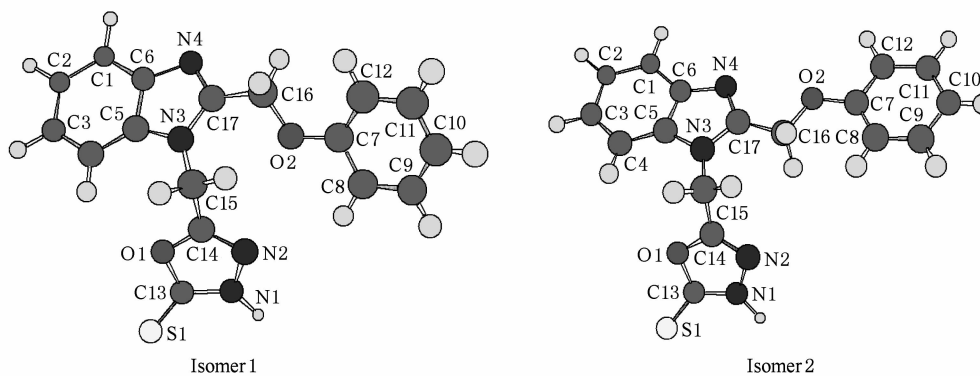


图1 标题化合物分子的稳定结构

表1 标题化合物分子的主要结构参数

键长/nm	本工作 (Isomer 1)	文献[8]	本工作 (Isomer 2)	键角/(°)	本工作 (Isomer 1)	文献[8]	本工作 (Isomer 2)
N(1)—C(13)	0.1358	0.1317	0.1360	C(13)—N(1)—N(2)	113.8	123.6	113.6
N(1)—N(2)	0.1374	0.1375	0.1374	N(1)—N(2)—C(14)	103.1	103.2	103.0
N(2)—C(14)	0.1289	0.1269	0.1290	C(5)—N(3)—C(15)	126.0	125.4	126.2
N(3)—C(5)	0.1394	0.1379	0.1393	C(5)—N(3)—C(17)	106.1	107.1	106.2
N(3)—C(15)	0.1456	0.1460	0.1451	C(15)—N(3)—C(17)	127.9	127.1	127.6
N(3)—C(17)	0.1391	0.1356	0.1393	C(6)—N(4)—C(17)	105.4	105.4	105.2
N(4)—C(6)	0.1387	0.1384	0.1390	C(13)—O(1)—C(14)	107.1	105.5	106.9
N(4)—C(17)	0.1308	0.1312	0.1303	C(7)—O(2)—C(16)	118.1	118.1	118.0
O(1)—C(13)	0.1387	0.1371	0.1390	C(2)—C(1)—C(6)	117.9		118.0
O(1)—C(14)	0.1367	0.1359	0.1363	C(1)—C(2)—C(3)	121.3		121.4
O(2)—C(16)	0.1424	0.1401	0.1406	C(2)—C(3)—C(4)	121.7		121.6
O(2)—C(7)	0.1375	0.1367	0.1370	C(3)—C(4)—C(5)	116.6		116.5
S(1)—C(13)	0.1641	0.1642	0.1639	C(4)—C(5)—C(6)	122.4		122.7
C(1)—C(2)	0.1390		0.1391	N(3)—C(5)—C(6)	105.0		104.8
C(1)—C(6)	0.1400		0.1399	N(4)—C(6)—C(5)	110.3		110.6
C(2)—C(3)	0.1409		0.1408	C(8)—C(7)—C(12)	120.3		120.1
C(3)—C(4)	0.1393		0.1394	C(7)—C(8)—C(9)	119.7		119.3
C(4)—C(5)	0.1397		0.1395	C(8)—C(9)—C(10)	120.6		120.9
C(5)—C(6)	0.1413		0.1412	C(9)—C(10)—C(11)	119.3	119.3	
C(7)—C(8)	0.1401		0.1399	C(10)—C(11)—C(12)	120.9	120.6	
C(7)—C(12)	0.1398		0.1402	N(1)—C(13)—O(1)	102.7		102.8
C(8)—C(9)	0.1390		0.1399	N(1)—C(13)—S(1)	131.3		131.2
C(9)—C(10)	0.1399		0.1392	N(2)—C(14)—C(15)	127.7	126.8	
C(10)—C(11)	0.1392		0.1400	N(3)—C(15)—C(14)	114.1	113.5	
C(11)—C(12)	0.1399		0.1389	O(2)—C(16)—C(17)	109.7	108.6	
C(14)—C(15)	0.1498		0.1497	N(4)—C(17)—C(16)	122.1	126.3	
C(16)—C(17)	0.1497		0.1504	C(15)—H···O(2)	113.5		
C(15)—H···O(2)	0.2396						

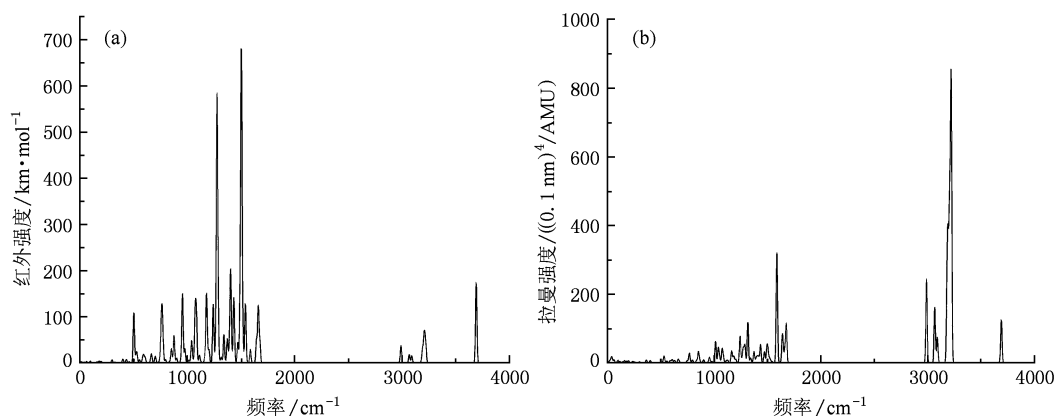


图2 标题化合物分子的红外光谱(a)和拉曼光谱(b)

类型主要有: 苯并咪唑环中苯环上 C—H 面外摇摆, 苯环与苯并咪唑环的呼吸共振, C15—H 与 C16—H 的面内对称摇摆振动, 噁二唑中 C—O 伸缩振动, C15—H 的面内不对称摇摆, N1—N2 的伸缩振动以及噁二唑环的不对称伸缩振动, 此范围内的振动, 红外强度明显高于拉曼强度. 在 1200—1700 cm^{-1} 范围内的振动有: C15—H 与 C16—H 的面外摇摆共振, N1—H 与 C15—H 的摇摆共振, 苯并咪唑, 苯环的呼吸振动, 苯并咪唑中苯环上 C—H 的面内摇摆, C13=S, C17=N4 的伸缩振动, 苯环的对称伸缩振动, 以及 N2—C14 的伸缩振动, 这个范围内的红外振动峰属于中强峰, 其中苯环、苯并咪唑环的呼吸共振峰与 N1—H 的摇摆振动峰强度最强, 属于强峰, 分别在 1278 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 处, 这个范围内的拉曼峰较弱. 在 3000—3200 cm^{-1} 范围的拉曼峰较强, 红外峰很弱; 主要的振动类型是: 苯并咪唑上 C—H 的伸缩振动, 苯环上 C—H 的伸缩振动, 以及 C15—H, C16—H 的伸缩振动. 在 3690 cm^{-1} 的 N1—H 的伸缩振动的红外峰属于中强峰, 而拉曼强度很弱.

2.3. 分子轨道分析与电子吸收光谱

标题化合物分子作为一种有机药物分子, 进行紫外吸收光谱的分析很重要, 本文在优化的 Isomer 1 结构基础上进行前线分子轨道分析. 并使用 PCM 模型的自洽反应场 (SCRF) 理论在 B3LYP/6-31++G** 水平计算模拟该分子在气相、氯仿、二氯乙烷、乙醇条件下的紫外吸收光谱, 分析其溶剂化效应. 模拟的电子吸收光谱如图 3 所示. 分子前线轨道如图 4 所示. 表 2 给出分子主要激发态的跃迁性质. 分

析计算结果可知, 标题化合物分子在气相中的最低能量吸收波长位于 307 nm, 溶剂作用使其发生蓝移 (减小). 气相中最低能量电子跃迁吸收来源于 HOMO 和 HOMO - 3 到 LUMO 的电子跃迁, 溶剂相为 HOMO - 4 到 LUMO 和 LUMO + 1 的电子跃迁, 与溶剂极性无关. 最大吸收光谱也不是来自于 HOMO 到 LUMO 的跃迁. 气相中最大吸收峰出现在 236 nm 处, 溶剂作用使其蓝移 (减小) 20 nm 左右, 且与溶剂极性无关, 对应的电子跃迁主要是 $\pi-\pi^*$ 跃迁.

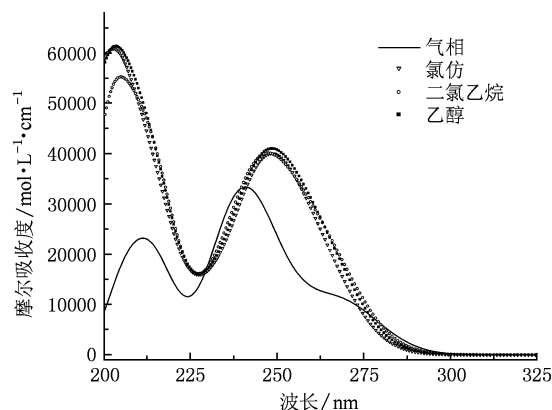


图3 标题化合物分子的紫外吸收光谱

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, 基于统计热力学原理计算得到不同温度下, 5-(2-芳氧甲基苯并咪唑-1-亚甲基)-1,3,4-噁二唑-2-硫酮气态分子的标准摩尔焓 H_m , 标准摩尔热容 C_{pm} , 标准摩尔熵 S_m 和标准摩尔自由能 G_m , 并进行拟合. 图 5 中点为计算值, 线为拟合值.

表 2 标题化合物分子在气相和不同溶剂下的电子吸收光谱数据

溶剂	介电常数	吸收波长/nm	跃迁能/eV	振子强度	主要跃迁及贡献率 ^{a)}
气相		307	4.04	0.0001	H→L(42%) H→L(24%)
		274	4.52	0.0638	H→L(72%)
		236	5.25	0.1785	H→L+2(42%) H→L+1(25%)
		216	5.74	0.0672	H→L+6(36%) H→L+1(35%)
氯仿	4.9	293	4.24	0.0004	H→L(56%) H→L+1(24%)
		269	4.61	0.1142	H→L(50%) H→L(30%)
		268	4.63	0.0125	H→L(73%) H→L(20%)
		257	4.82	0.1530	H→L(61%)
		247	5.02	0.2007	H→L+1(50%) H→L+1(22%)
		215	5.75	0.2013	H→L+5(44%) H→L+1(35%)
		203	6.11	0.1940	H→L+5(31%) H→L+7(31%)
		289	4.29	0.0006	H→L(58%) H→L+1(24%)
二氯乙烷	10.36	268	4.62	0.0285	H→L(82%)
		267	4.64	0.1033	H→L(56%) H→L(23%)
		256	4.85	0.1797	H→L(57%) H→L+1(28%)
		246	5.04	0.2773	H→L+1(55%) H→L+1(28%)
		216	5.75	0.2081	H→L+5(43%) H→L+3(23%)
		202	6.14	0.1480	H→L+5(37%) H→L+8(29%)
		287	4.32	0.0007	H→L(58%) H→L+1(23%)
		268	4.62	0.0123	H→L(89%)
乙醇	24.5	266	4.66	0.1112	H→L(58%) H→L(23%)
		255	4.87	0.1810	H→L(61%)
		245	5.05	0.2712	H→L+1(55%) H→L+1(30%)
		215	5.75	0.2510	H→L+5(49%) H→L+3(27%)
		206	6.02	0.1419	H→L+6(40%) H→L+5(35%)
		201	6.16	0.1170	H→L+5(40%) H→L+8(28%)

a) H and L denote the highest occupied and lowest virtue molecular orbital (HOMO and LUMO), respectively.

由图 5 看出, 随着温度的升高, 5-(2-芳氧甲基苯并咪唑-1-亚甲基)-1,3,4 噁二唑-2-硫酮分子的标准摩尔焓 H_m 和标准摩尔熵 S_m 及标准摩尔热容 C_{pm} 均增大, 这是由于分子振动的贡献随温度升高而增大. 在标准压力下和 298—1000 K 温度范围内, 该分子的气态热力学性质摩尔焓和摩尔熵与温度保持较好的线性函数增大关系, 摩尔等压热容与温度是二次函数增大关系, 拟合得到的函数关系式如下:

$$\begin{aligned}
 H_m &= 621.9694 + 0.5681T \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}), \\
 S_m &= 375.8428 + 0.9021T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}), \\
 C_{pm} &= -21.3197 + 1.3103T - 5.7627 \\
 &\quad \times 10^{-4}T^2 \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}).
 \end{aligned}$$

由 $G_m = H_m - T S_m$ 可得到标题化合物分子的标准摩尔吉布斯自由能 G_m 与温度的函数关系

$$\begin{aligned}
 G_m &= 621.9694 - 375.2747T \\
 &\quad - 0.9021T^2 \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}).
 \end{aligned}$$

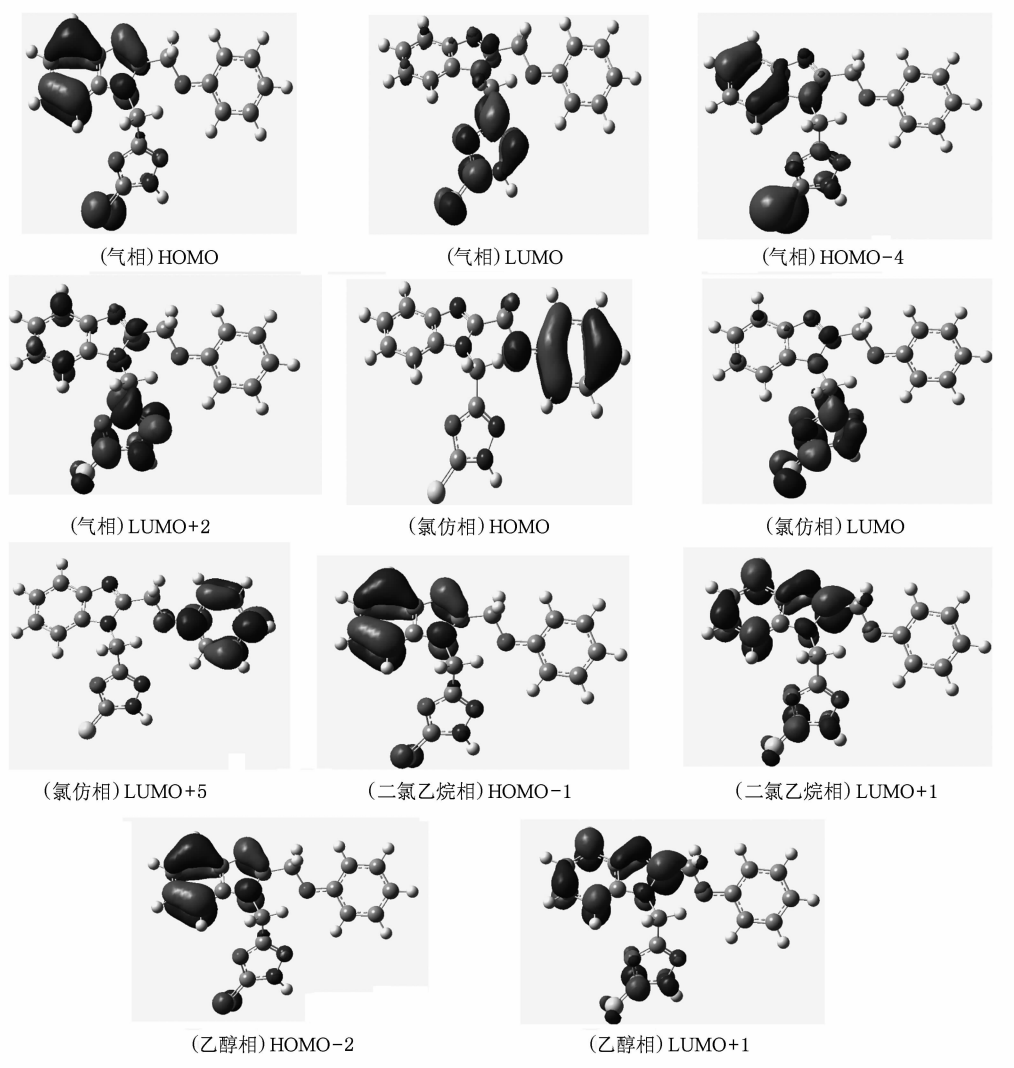
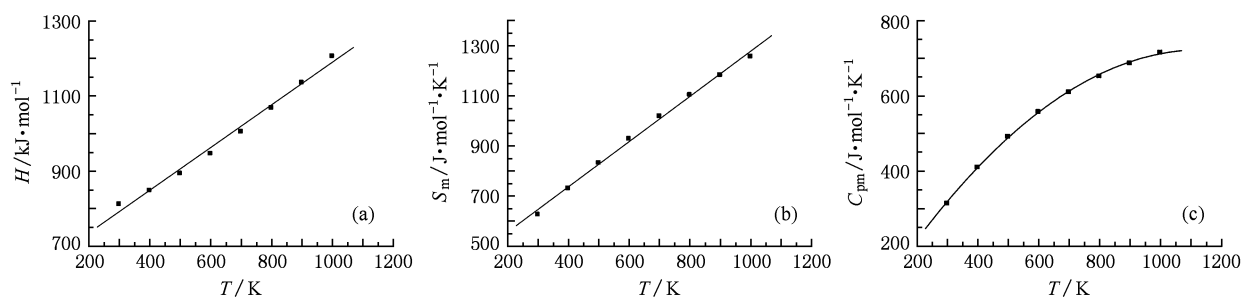


图4 标题化合物分子的前线分子轨道

图5 标题化合物气态分子的标准摩尔焓 H_m , 熵 S_m 和热容 C_{pm} 与温度的关系

3. 结 论

在 B3LYP/6-31G** 水平上对生物活性分子 5-(2-芳氧甲基苯并咪唑-1-亚甲基)-1,3,4-噁二唑-2-

硫酮分子的几何结构进行优化计算和频率计算, 得到红外与拉曼光谱. 理论研究预测该分子存在 C(15)—H...O(2) 的分子内氢键, 有利于分子稳定. 由于空间位阻效应, 该分子的苯并咪唑面和苯环面形成的二面角约 50° , 苯并咪唑面与噁二唑环面形

成约 117° 的二面角. 基于统计热力学原理计算得到该分子在不同温度下的热力学性质, 拟合结果显示, 该分子的气态热力学摩尔熵和摩尔焓与温度存在较好的线性函数增大关系. 电子吸收光谱的研究

表明, 该分子的最大吸收光谱不是来自于 HOMO 到 LUMO 的跃迁. 气相中最大吸收峰出现在 236 nm 处, 溶剂作用使其蓝移(减小)20 nm 左右, 且与溶剂极性无关, 对应的电子跃迁主要是 $\pi-\pi^*$ 跃迁.

- [1] Evans T M, Gardiner J M, Mahmood N, Smis M 1997 *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **7** 409
- [2] Craigo W A, Lesueur B W, Skibo E B 1999 *J. Med. Chem.* **42** 3324
- [3] Gudmundsson K S, Tidwell J, Lippa N, Koszalka G W, Van D N, Ptak R G, Drach J C, Townsend L B 2000 *J. Med. Chem.* **43** 2464
- [4] Wang L Y, Gao Y, Yang B Q, Shi Z 2005 *Chem. J. Chin. Univ.* **26** 2241 (in Chinese) [王陆瑶、高勇、杨秉勤、史真 2005 高等学校化学学报 **26** 2241]
- [5] Jones D J, Squires S, Wooldrige R H 1965 *J. Med. Chem.* **8** 676
- [6] Wang Z M, Yuan M, He Z, Liao C S, Yan C H 2000 *Acta Chim. Sinica* **58** 1615 (in Chinese) [王哲明、袁敏、何箏、廖春生、严纯华 2000 化学学报 **58** 1615]
- [7] Wei T B, Liu H, Li M L, Zhang Y M 2005 *Synth. Commun.* **35** 1759
- [8] Wei T B, Chen J, Xu R, Zhang Y M 2009 *Chin. J. Org. Chem.* **29** 758 (in Chinese) [魏太保、陈靖、徐蓉、张有明 2009 有机化学 **29** 758]
- [9] Gahungu G, Zhang J 2005 *Chem. Phys. Lett.* **410** 302
- [10] Lei X L, Zhu H J, Wang X M, Luo Y H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3687
- [11] Zhang C R, Chen Y H, Wang D B, Wu Y Z, Chen H S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2938
- [12] 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]
- [13] 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]
- [14] Cai J, Zeng W, Li Q, Luo K J, Zhao K Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5259 (in Chinese) [蔡静、曾微、李权、骆开均、赵可清 2009 物理学报 **58** 5259]
- [15] Xu B Y, Chen J R, Cai J, Li Q, Zhao K Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1531 (in Chinese) [徐布一、陈俊蓉、蔡静、李权、赵可清 2009 物理学报 **58** 1531]
- [16] Li Q, Zhao K Q 2009 *Chin. J. Chem.* **27** 1663

Theoretical study on the structure, spectra and thermodynamic property of 5-(2-aryloxy-methylbenzimidazole-1-carbadehyde)-1,3,4-oxadiazole-2-thione*

Li Xue-Mei[†] Zhang Jian-Ping

(Department of Physics and Electronic Engineering, Leshan Normal University, Leshan 614000, China)

(Received 15 March 2010; revised manuscript received 8 April 2010)

Abstract

The geometry structure optimization and frequency calculation of the title compound molecule have been studied using density functional theory B3LYP method, and infrared spectrum, Raman spectrum and thermodynamic properties at different temperatures have been obtained. The electronic absorption spectrum in gas and different solvent have been calculated and simulated. The results showed that the formation of intra-molecular hydrogen bond was helpful to stability of the title compound molecule, which was in good agreement with experimental crystal structure. The peak of maximal absorption located at 236 nm in gas, belonging to near UV, and solvent effect made the maximal absorption wavelength blue-shifted about 20 nm, and independent of solvent polarity.

Keywords: midazole, thione, spectra and thermodynamic properties, density functional theory

PACC: 3110,3120,3310

* Project supported by the Natural Science Foundation of Sichuan Province Education Department (Grant No. 07ZA036).

[†] E-mail: lxmei8787@126.com