

三乙胺分子构象与红外光谱的理论研究

邱梓恒 Ahmed Yousif Ghazal 龙金友 张嵩

Theoretical studies on molecular conformers and infrared spectra of triethylamine

Qiu Zi-Heng Ahmed Yousif Ghazal Long Jin-You Zhang Song

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 103601 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220123

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220123>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

C⁺+H₂反应的动力学研究: 基于一个新构建的势能面

Dynamics of C⁺ + H₂ reaction based on a new potential energy surface

物理学报. 2022, 71(9): 093402 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212241>

三乙胺分子构象与红外光谱的理论研究*

邱梓恒¹⁾²⁾ Ahmed Yousif Ghazal³⁾ 龙金友^{1)2)†} 张嵩^{1)2)‡}

1) (中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

2) (中国科学院大学, 物理科学学院, 北京 100049)

3) (Engineering Technical College of Mosul, Northern Technical University, Mosul 41002, Iraq)

(2022年1月17日收到; 2022年1月29日收到修改稿)

利用密度泛函理论B3LYP的方法, 在6-311++G(d, p)基组水平上沿二面角 ϕ_1 (C9N1C2C5)和 ϕ_2 (C16N1C9C12)构成的二维坐标下扫描了 $-180^\circ-180^\circ$ 范围内构象异构化势能面, 甄别出12种三乙胺基态异构体. 进一步辅以二阶微扰理论MP2的方法, 在相同基组水平下计算与优化6种能量较低的构象异构体的结构与能量. 结果表明具有 C_3 对称性的G1与G1'是最稳定构象, 并识别出两种具有新的甲基取向的G4与G4'构象异构体. 另外, 通过G1—G4红外光谱与振动模式的比较, 分析了它们之间的相似性与差异性. G1—G4的红外谱线显示在 $0-1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的强度较弱, 而在 $2800-3300\text{ cm}^{-1}$ 范围内的强度较强, 标定出伞状振动与C—H伸缩振动等特征振动模式, 不同构象所引起的红外谱峰的平均移动量小于 20 cm^{-1} .

关键词: 构象异构体, 密度泛函理论计算, 势能面, 红外光谱

PACS: 36.20.Ey, 31.15.es, 31.50.Bc, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.71.20220123

1 引言

分子构象, 是指通过分子内单键旋转而发生异构化后形成的不同的分子空间结构形态, 与生物功能息息相关. 例如, 蛋白质生物大分子的空间构象决定着蛋白质分子的一级结构以及氨基酸的排列顺序, 进而决定了蛋白质的生物学功能. 分子构象不仅存在于具有低构象自由度的刚性分子, 也普遍存在于具有高的构象自由度的柔性分子. 柔性分子构象异构体之间的能量相差非常小 (约为 $0-42\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $0-435\text{ meV}$)^[1,2], 这些构象异构体在室温下可以迅速相互转换, 并以一定比例形成动态平衡. 由于柔性分子具有较高的构象自由度, 目前无论从理论上还是实验上对柔性分子的丰富的

构象异构体结构的识别以及其构象异构动力学过程的观测依然具有相当大的困难. 近些年来, 人们逐渐将研究重点放在一些柔性小分子体系上, 期望研究结果可以为蛋白质等大分子的构象研究提供相应的信息和有力的指导. Gosselin等^[3]首次提出利用分子里德堡电子结合能的变化来探测柔性分子结构变化的方法, 并成功地实现对一些胺类分子的构象结构的甄别与标定^[4-7]. Dian等^[8]利用激光光谱学方法直接测定出色胺分子构象异构体互相转换的能量阈值.

三乙胺 (triethylamine) 是叔胺类中相对分子复杂程度较小的柔性分子, 拥有3个C—N单键和3个C—C单键, 结构如图1所示. 三乙胺分子内的C—N与C—C单键的旋转, 导致了3个乙基链末端的甲基方向的不同, 使得三乙胺分子具有丰富

* 科技部重点研发计划 (批准号: 2019YFA0307700) 和国家自然科学基金项目 (批准号: 11974381, 21873114, 11774385, 21773299, 12074389) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: longjy@wipm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhangsong@wipm.ac.cn

的构象异构体. Kumar^[9]指出三乙胺基态存在 27 种构象异构体, 并利用拉曼光谱方法分辨出在液相与固相下的 2 种稳定构象异构体 TGG'与 GGG, 而在气相中稳定的构象为 TGG'构象异构体. 其中, T 代表乙基链末端甲基的 Trans 取向, 即 C5H₃, C12H₃ 和 C19H₃ 甲基基团与 N 原子分别位于三个乙基链中间的碳原子 C2, C9 与 C16 所构成的 CCC 平面两侧; G 代表乙基链末端甲基的 Gauche 取向, 即甲基与 N 原子位于 CCC 平面的同一侧; G'代表当甲基与 N 原子位于 CCC 平面同侧时的另一取向, 即 G 与 G'取向的甲基分别位于 N—C 键两侧. Crocker 等^[10]结合红外光谱与拉曼光谱方法发现在固相下三乙胺基态仅存在一种稳定的构象异构体 TGG, 而在液相下三乙胺基态却存在 3 种稳定的构象异构体 TGG, TGG'与 GGG. Brushweller 等^[11]利用 MM2 分子力学方法与动态核磁共振谱实验方法识别出三乙胺分子基态的 7 种相对稳定的构象异构体. 这些构象异构体分别具有 C₁, C_s 与 C₃ 3 种对称性, 其中具有 C₃ 对称性的构象异构体 G'G'G'的能量最低; 具有 C₁ 对称性的构象异构体 GAG(A 代表甲基的 T 取向)的能量次之, 仅比 G'G'G'高 0.01 kcal/mol (0.4 meV); 具有 C_s 对称性的构象异构体 GAG'的能量最高, 比具有 C₃ 对称性的 G'G'G'能量高出 ~0.22 kcal/mol (9.5 meV). 进一步地, 在 97 K 温度下测得具有 C₁ 与 C_s 对称性的构象异构体相对占比之和可达 94%, 但实验上无法区分 C₁ 与 C_s 的占比^[11,12]. Konaka 等^[13]利用气相电子衍射实验技术的方法研究了气相三乙胺基态的构象结构, 获得了三乙胺基态构象中三种对称性 C₁, C_s 与 C₃ 的布居占比分别为 33%, 11% 与 56%. 同时, 基于 MM2 计算方法的结果表明具有 C₃ 对称性的构象异构体是最稳定的, 这与 Brushweller 等^[11]的结果一致, 但基于 4-21G 基组的从头算方法得到的结果却表明具有 C₁ 对称性的构象异构体是最稳定的^[13]. Weber 等^[4]利用时间分辨的里德堡电子能谱方法并结合量化计算方法探测到气相三乙胺电子激发态具有三种构象异构体 R₁, R₂ 与 R₃, 并推测三乙胺基态可能存在 4 种能量最低的构象异构体 G₁, G₂, G₃ 与 G₄. 然而, 该研究没有给出基态的 4 种构象异构体的具体的分子结构参数与红外振动光谱. 综上所述, 目前对于三乙胺基态的稳定的构象异构体的数量、结构、能量及红外光谱等

均未形成统一的认知与理解, 需要利用更多先进的实验技术与更高精度的理论计算来阐明三乙胺的分子构象结构与红外光谱.

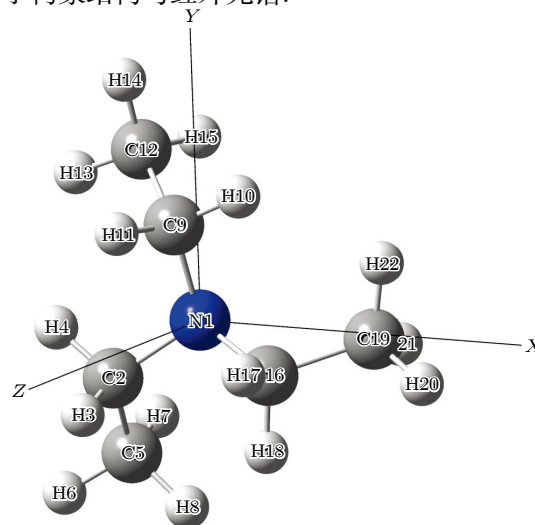


图 1 三乙胺分子在笛卡尔坐标系下的结构示意图.

Fig. 1. Schematic structure of triethylamine in Cartesian coordinate system.

本工作利用密度泛函理论在分子构象结构计算方面的优势^[14–19], 采用杂化密度泛函方法 B3LYP 对气相三乙胺基态的不同构象进行全优化, 沿二面角 ϕ_1 (C9N1C2C5) 与 ϕ_2 (C16N1C9C12) 构成的二维坐标扫描了 -180° — 180° 范围内构象异构化势能面, 甄别出 12 种三乙胺基态异构体, 详细计算与分析了这些构象异构体中能量较低的 6 种构象异构体的结构与能量, 并针对 4 种构象异构体, 比较其红外光谱与特殊的振动模的相似性与差异性. 这些研究结果可以为理解三乙胺分子电子激发态结构及动力学机制提供重要的参考信息, 也可以为研究更复杂的氨基酸、多肽体系的构象结构与性质提供一定的指导.

2 理论计算方法

本工作的理论计算均在 Gaussian09 量子化学计算软件^[20]完成. 以 Konaka 等^[21]得到的对称性最低的 C₁ 对称性的三乙胺构象异构体 (TG'G') 中的三个二面角参数作为基准, 利用密度泛函理论的杂化密度泛函方法 B3LYP 在 6-311++G(d, p)^[22] 基组水平上对它的分子结构进行优化, 获得了其稳定的构象结构. 在这个结构基础上, 以 10° 每步的步长, 沿二面角 ϕ_1 (C9N1C2C5) 与 ϕ_2 (C16N1C9C12)

构成的二维坐标扫描 $-180^\circ-180^\circ$ 范围内构象异构化势能面, 甄别出 12 种稳定的构象异构体, 并对它们所具有的对称性与甲基的取向进行了识别与定义. 所有构象异构体结构的频率均没有出现虚频, 说明优化所得的构型是稳定的. 然后, 对其中处于势能面能量相对较小区域的 6 种构象异构体在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上做了结构优化、频率与单点能计算. 同时我们对不同异构体都做了零点能修正. 为了验证计算的准确性, 进一步使用了二阶微扰方法 MP2^[23] 在 6-311++G(d, p) 基组水平上对它们进行计算并对比其结果. 最后, 选择了 4 种构象异构体 G1, G2, G3 与 G4, 在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上进一步计算了它们的红外光谱并获得了这 4 种构象异构体的振动模式及其对应的振动频率. 根据实验获得的红外光谱, 计算所获得的振动频率需要做频率修正, 修正因子取 0.98.

3 计算结果与讨论

3.1 三乙胺基态的构象结构与势能面

图 2 中展示了沿二面角 ϕ_1 (C9N1C2C5) 与 ϕ_2 (C16N1C9C12) 在 $-180^\circ-180^\circ$ 范围内进行二维扫描所得到的构象异构化势能面. 势能面上多个区域显示出较低能量点, 表明存在不同的局域构象异构体. 根据能量信息, 共标记出 12 种构象异构体, 分别标记为 G1, G1', G2, G3, G4, G4', G5—G10. 将这 12 个构象异构体进一步在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上做优化、频率与单点能计算, 获得

的稳定构象结构分别具有 C_3 , C_1 与 C_s 对称性. 检查所有构象异构体的频率均没有出现虚频, 说明优化所得的构型是稳定的. 12 种优化后的稳定构象异构体的相应的二面角和能量等结果列于表 1 中. 由表 1 可知, G1 是能量最低, 具有最稳定的结构. G2—G9 与 G1 之间的能量相差约 40—50 meV 左右, 而 G2—G9 之间的相对能差非常小, 这表明它们的稳定性相近. G10 的能量相对 G1 要高达 118.59 meV, 是 12 个稳定构象异构体中能量最大的. 图 2 也反映出 G10 位于 G8、G9 与 G10 构成的局部势能面区域洼地的高处. 这 12 种构象异构体可绕相应的二面角 ϕ_1 , ϕ_2 与 ϕ_3 (C2N1C16C19) 的单键旋转而相互转化, 二面角 ϕ_1 , ϕ_2 与 ϕ_3 的旋转是引起三乙胺构象变化的主要原因.

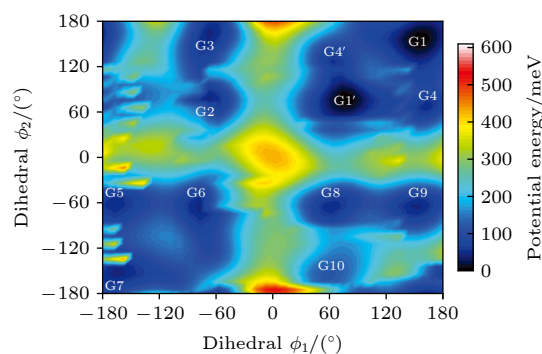


图 2 沿二面角 ϕ_1 (C9N1C2C5) 与 ϕ_2 (C16N1C9C12) 构成的二维坐标扫描 $-180^\circ-180^\circ$ 范围内三乙胺构象异构化势能面

Fig. 2. The conformational isomerization potential energy surface in the range of $-180^\circ-180^\circ$ scanning along the two-dimensional coordinates formed by the dihedral angles of ϕ_1 (C9N1C2C5) and ϕ_2 (C16N1C9C12).

表 1 基于 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平计算得到的三乙胺的 12 种稳定构象异构体的二面角与能量

Table 1. The energies and dihedral angles of the 12 conformers of triethylamine calculated on B3LYP/6-311++G(d, p) level.

Conformers	$\phi_1/^\circ$	$\phi_2/^\circ$	$\phi_3/^\circ$	Energy/Hartree	Relative E/meV
G1 (GGG)	155.42	155.60	155.64	-292.501669	0
G1' (G'G'G')	77.67	77.63	77.63	-292.501620	1.33
G2 (TG'G')	-66.62	76.02	63.21	-292.500061	43.76
G3 (TGG)	-64.76	165.17	151.59	-292.500061	43.76
G4 (GG'G'')	162.85	67.24	115.28	-292.499824	50.21
G4' (G'G'G)	67.24	115.26	162.86	-292.499824	50.21
G5 (G'GT)	-167.71	-60.28	65.25	-292.499826	50.15
G6 (GGT)	-75.99	-63.21	66.63	-292.500061	43.76
G7 (G'G'T)	-165.17	-151.59	64.75	-292.500061	43.76
G8 (G'TG)	60.28	-65.24	167.73	-292.499826	50.15
G9 (GTG)	151.58	-64.74	165.19	-292.500061	43.76
G10 (TG'T)	56.64	-156.48	76.67	-292.497311	118.59

在这 12 个构象异构体中发现了一种新的甲基取向结构, 该甲基基团取向与 N1 原子处于 C2C9C16 平面同侧, 这与 G 和 G'取向不同, 被命名为 G''取向. 先前报道的 G 与 G'取向分别位于 N—C 键两侧, 乙基链与 N 原子构成的 NCC 平面与 C2C9C16 平面不垂直, 而 G''取向中的 NCC 平面则与 C2C9C16 平面垂直, 这使得 G''取向的甲基无法被区分在 N—C 键的任意一侧, 即 C—C 键与 N—C 键在分子 Z 轴方向上重合. 将 C5H₃, C12H₃ 和 C19H₃ 这 3 个甲基基团的取向按顺序排列, 可以对三乙胺的所有构象异构体的结构进行指认. G1 具有 C₃ 对称性, 3 个甲基基团 C5H₃, C12H₃ 和 C19H₃ 的取向是相同的, 被指认为 GGG 构象. 而 G2 具有 C₁ 对称性, C5H₃ 甲基基团与 N1 原子分别位于 C2C9C16 平面的两侧 (T 取向), C12H₃ 与 C19H₃ 甲基基团均与 N1 原子位于 C2C9C16 平面同侧, 并且 C12H₃ 与 C19H₃ 甲基基团的取向与 G1 中甲基的取向不同, 它们分别位于 NCC 平面两侧, 即为 G'取向, 因此 G2 被指认为 TG'G'构象. G4 与 G4'两种构象异构体甲基均与 N1 原子处于 C2C9C16 平面同侧, 但由于 G4 与 G4'具有 G'与 G''这两种不同的甲基取向, 所以并不具有 G1 与 G1'所具有的 C₃ 对称性, 而是具有 C_s 对称性. 其他构象异构体的命名详见图 3.

从图 3 可见, 12 种稳定构象异构体中的 N1 原子与 C2C9C16 构成的平面形成四面体形状, 其中 N1—C2, N1—C9 或 N1—C16 键长的平均值在 1.4680 Å 左右, $\angle C2N1C9$ 或 $\angle C9N1C16$ 或 $\angle C2N1C16$ 键角的平均值在 111.98° 左右, 使得三乙胺分子具有类似于 NH₃ 分子构型的稳定结构, 具体参数见表 1. 三乙胺分子内甲基基团之间因为彼此接近会在空间上产生相互阻碍的作用, 产生的空间位阻效应. 二面角 ϕ_1 , ϕ_2 与 ϕ_3 的旋转可以表征出三乙胺 3 个甲基基团 C5H₃, C12H₃ 与 C19H₃ 的相对空间位置. 当空间位阻相对较小的时候, 相对稳定的 3 个甲基的取向反映在二面角 ϕ_1 , ϕ_2 与 ϕ_3 的大小.

基于从头算方法指出具有 C₁ 对称性的构象异构体最稳定^[13]. 而在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上, 计算结果表明 G1 能量最低, 是最稳定结构, 这与 Konaka 等^[13] 利用 MM2 方法计算的结果一致. 为了进一步验证计算方法对分子构象结构优化、频率、单点能造成的影响, 对图 2 中势能面的能量较低区域的 6 种构象异构体 (G1, G1', G2, G3, G4 与 G4'), 如图 4 所示, 在 MP2/6-311++G(d, p) 水平上分别进一步做了结构优化、频率与单点能计算. 获得 G1, G1', G2, G3, G4 与 G4'的二面角参数和能量列于表 2 中. 相对于 MP2 方法, 在 B3LYP

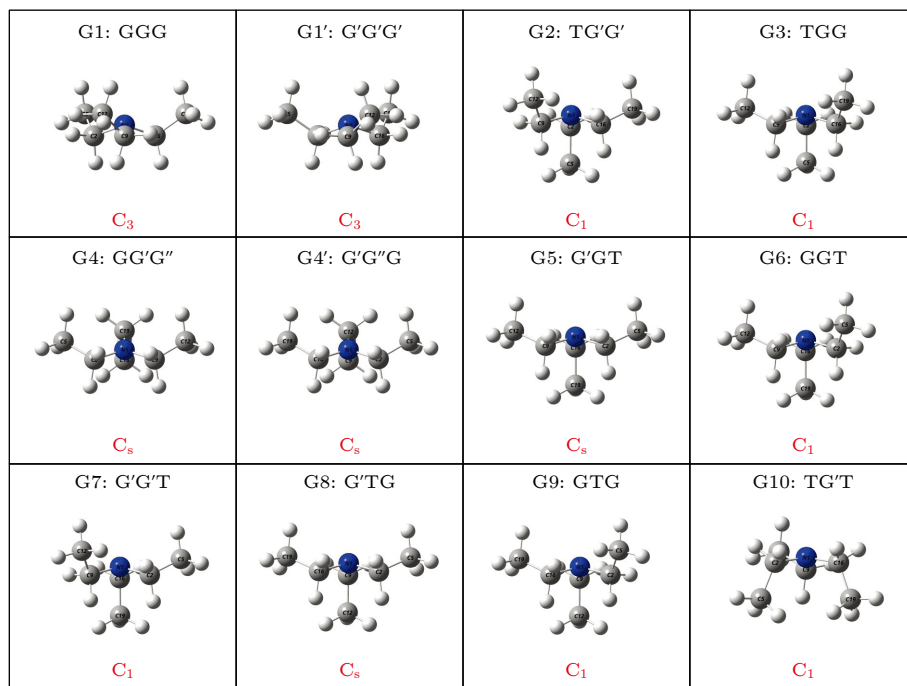


图 3 基于 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平计算得到的三乙胺的 12 种稳定构象异构体的分子结构

Fig. 3. The 12 stable conformers of triethylamine calculated on B3LYP/6-311++G(d, p) level.

表 2 三乙胺的 6 种稳定构象异构体在 MP2/6-311++G(d, p) 计算下的二面角与能量

Table 2. The energies and dihedral angles of the six stable conformers of triethylamine on the level of MP2/6-311++G(d, p).

Conformers	$\phi_1/(\circ)$	$\phi_2/(\circ)$	$\phi_3/(\circ)$	Energy/Hartree	Relative E/meV
G1 (GGG)	157.62	157.63	157.63	-291.559737	0
G1' (G'G'G')	79.53	79.53	79.53	-291.559737	0
G2 (TG'G')	-66.91	75.27	57.80	-291.558559	32.06
G3 (TGG)	-59.62	175.87	158.42	-291.558563	31.95
G4 (GG'G'')	166.11	67.66	117.32	-291.558516	33.23
G4' (G'G''G)	67.74	117.11	166.19	-291.558517	33.20

水平下获得的 6 种构象异构体的能量更小, 其中 G1 与 G1' 之间的能量差仅为 1.33 meV, 而 G2 与 G3, G4 与 G4' 之间的能量则无法区分. 在 MP2/6-311++G(d, p) 计算下的 G1 与 G1' 之间的能量无法区分, 而 G2 与 G3, G4 与 G4' 之间的能量存在较小的差别. 这些计算结果表明 6 种构象异构体的能量次序为 $G1/G1' < G2/G3 < G4/G4'$, 说明最稳定的构象异构体为具有 C_3 对称性的 G1 与 G1', 这与 Konaka 等^[13] 实验中甄别出的具有 C_3 对称性的构象异构体占比为主的结论是相一致的. 如图 4 所示, G1, G1', G4 与 G4' 位于势能面的同一个区域, 而 G2 与 G3 位于势能面的另一个能量区域, 这两个区域之间存在着约 250—300 meV 的势垒, 表明同一区域内的不同构象异构体发生转化相对容易, 不同区域之间由于存在的较高势垒, 不容易发生异构体之间的结构转化.

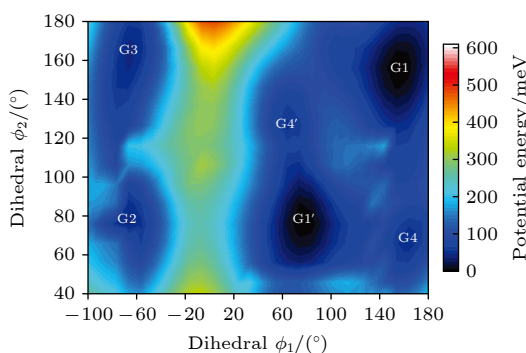

 图 4 ϕ_1 (-100° — 180°) 与 ϕ_2 (40° — 180°) 范围内的 6 种构象异构体的势能面

 Fig. 4. The conformational isomerization potential energy surface of the six conformers in ϕ_1 (-100° — 180°) and ϕ_2 (40° — 180°).

G1 的二面角 ϕ_1 , ϕ_2 与 ϕ_3 分别为 155.42° , 155.60° 与 155.64° , 而 G1' 的二面角 ϕ_1 , ϕ_2 与 ϕ_3 分别为 77.67° , 77.63° 与 77.63° . 如图 3 所示, G1 与 G1' 的构象结构非常相似, 均具有 C_3 对称性, G1

为 GGG 构象, G1' 为 G'G'G' 构象. G1 与 G1' 的主要区别在于 3 个甲基 C_5H_3 , $C_{12}H_3$ 与 $C_{19}H_3$ 的相对空间取向不同, 这种细微的结构差异导致 G1 与 G1' 的能量差非常小, 如前所述, 基于 B3LYP 的能量差仅为 1.33 meV, 而基于 MP2 的结果则无法区分. 在已报道的研究中^[4,9–13], G1 构象异构体均未被识别出, 而是认为仅存在 G1'. 在 B3LYP 和 MP2 方法下, G4 与 G4' 的能量比 G1 与 G1' 的能量分别高出 ~ 50 meV 和 33 meV. 此外, G4 与 G4' 的能量差在 B3LYP 方法下为 0, 在 MP2 方法下约为 0.03 meV. G4 的二面角 ϕ_1 , ϕ_2 与 ϕ_3 分别为 162.85° , 67.24° 与 115.28° , 而 G4' 的二面角 ϕ_1 , ϕ_2 与 ϕ_3 分别为 67.24° , 115.26° 与 162.86° , 如图 3 所示. 其中 G4' 构象异构体在已报道的研究^[4,9–13] 中也未被识别出. 通常而言, 三乙胺的三条乙基链可以被认为是等价的, 由表 1 中可以知, 拥有相同 3 个甲基取向的构象异构体之间的能量几乎相同. G2(TG'G'), G3(TGG), G6(GGT) 和 G7(G'G'T) 的能量均为 43.76 meV, G5(G'GT) 与 G8(G'TG) 的能量均为 50.18 meV 等. 但在本工作中, 这些构象异构体处于势能面上不同二面角坐标的势阱中, 认为是不同的构型. G2, G3, G6 和 G7 具有 C_1 对称性, 在 B3LYP 方法下 4 个构型能量差为 0, 在 MP2 方法下 G2 和 G3 能差仅为 0.11 meV. 这些结构无法通过能量的差异性进行区分. 考虑到 G1 与 G1', G4 与 G4' 两组构象结构的差异性非常小, 另外, G2 与 G3 构象在能量上也无法区分. 因此, 进一步通过 B3LYP/6-311++G(d, p) 计算对构象异构体 G1—G4 进行红外光谱的分析并比对其结果.

3.2 三乙胺基态稳定构象异构体的红外光谱

在 B3LYP/6-311++G(d, p) 基础上进一步计算了 4 种构象异构体 G1, G2, G3 与 G4 的红外光谱, 如图 5 所示. G1—G4 的红外光谱显示在 2800—

3300 cm^{-1} 范围内均存在较强的吸收, 而在 0—1600 cm^{-1} 范围内的吸收较弱, 这与 NIST 气相实验获得的红外光谱相似. 相应的 G1—G4 的振动频率列于表 3 之中, 分析发现, 相对于能量最小的 G1 构象异构体而言, G1—G4 的各种振动模式的频率发生少量移动, 平均移动量小于 20 cm^{-1} , 这

主要是由于构象异构体中的甲基取向不同导致原子在振动过程中极化率的变化不同而引起的. 特别地, G2(TG'G') 与 G3(TGG) 具有相同的 C_1 对称性但具有不同的甲基取向, 它们的红外光谱却非常相似.

对于 4 种构象异构体, 观察到 2800—3300 cm^{-1} 范围内存在多个振动谱峰, 主要归属为 C-H 的振动. G1 中最强的峰位于 2852 cm^{-1} , 对应 C2—H3, C9—H11 与 C16—H17 的对称伸缩振动; 3027 cm^{-1} , 对应 C5 或 C12 所在甲基上 H 原子的非对称伸缩振动; 3028 cm^{-1} , 对应 C5, C12, C19 所在甲基上 H 原子的对称伸缩振动; 3037 cm^{-1} , 对应 C5, C12, C19 所在甲基上 H 原子的非对称伸缩振动. 对于 0—1600 cm^{-1} 范围内的振动峰, 其强度比 2800—3300 cm^{-1} 范围内的振动峰的强度要弱很多, 主要归属为乙基的各种振动模式或乙基的各种振动模式伴随着 N 的骨架振动. 例如, 732 cm^{-1} , 对应 N1 与 C2, C9, C16 骨架的伞状振动模, 即 N1 与 C2, C9, C16 骨架的对称弯曲振动, 并伴随着乙基的摇摆振动. 与 NH_3 分子类似, 当位于 N1 原子上的孤对电子被激发形成里德堡电子态 3p 后, 三乙胺分子上的 N1 原子与 C2, C9 与 C16 构成的骨架会发

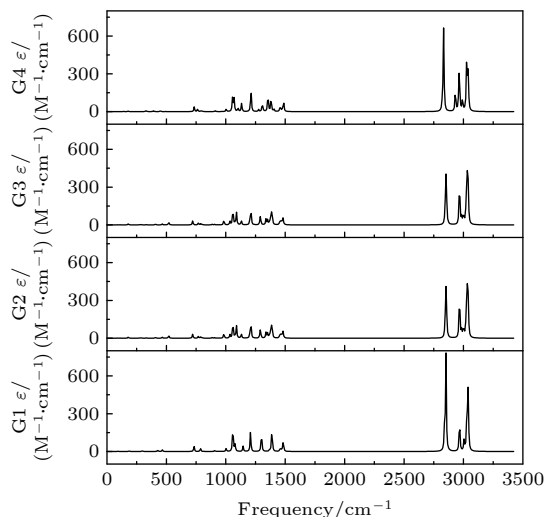


图 5 在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上计算得到的 G1—G4 构象异构体的红外光谱

Fig. 5. The infrared spectra of the G1—G4 conformers calculated at B3LYP/6-311++G(d, p) level.

表 3 基于 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平计算得到的 G1—G4 构象异构体的振动模式与频率

Table 3. The vibrational modes and their frequencies of the G1-G4 conformers calculated on B3LYP/6-311++G(d, p) level.

Modes	Frequency / cm^{-1}				Infrared / (arb. units)			
	G1	G2	G3	G4	G1	G2	G3	G4
ν_1	87.22	55.02	55.10	50.35	0.1532	0.0639	0.0639	0.0004
ν_2	90.98	87.43	87.41	96.49	0.1978	0.1857	0.1857	0.0238
ν_3	95.03	109.27	109.28	140.35	0.1084	0.2932	0.2933	0.7795
ν_4	188.06	178.51	178.54	178.16	1.1011	2.0829	2.0830	1.1365
ν_5	208.61	203.62	203.58	205.94	0.0793	0.0717	0.0724	0.0393
ν_6	214.02	224.68	224.73	223.87	0.0468	0.0690	0.0687	0.1212
ν_7	294.38	268.43	268.36	256.33	1.0986	0.3758	0.3757	0.1000
ν_8	304.06	290.93	290.98	328.65	0.3330	1.0227	1.0225	1.6826
ν_9	305.06	331.61	331.61	332.28	0.3301	0.6897	0.6908	0.3791
ν_{10}	427.73	407.68	407.74	390.84	3.0184	1.9295	1.9286	1.8981
ν_{11}	465.12	465.26	465.28	449.38	1.9245	2.3956	2.3948	1.6278
ν_{12}	466.51	519.32	519.35	495.27	1.9272	6.0474	6.0464	0.2229
ν_{13}	732.52	721.09	721.08	734.07	12.9402	9.4813	9.4797	10.9942
ν_{14}	786.67	769.53	769.53	763.17	3.8307	4.3371	4.3412	6.1536
ν_{15}	787.30	788.70	788.71	790.73	3.8921	2.6364	2.6346	1.2979
ν_{16}	797.88	799.48	799.50	799.56	0.0602	1.6382	1.6374	1.5619
ν_{17}	907.63	886.81	886.80	911.00	1.2513	1.6792	1.6806	1.3188
ν_{18}	907.82	906.38	906.37	911.59	1.2450	1.3085	1.3102	0.5529

表 3 (续) 基于 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平计算得到的 G1—G4 构象异构体的振动模式与频率
 Table 3 (continued). The vibrational modes and their frequencies of the G1-G4 conformers calculated on B3LYP/6-311++G(d, p) level

Modes	Frequency /cm ⁻¹				Infrared /(arb. units)			
	G1	G2	G3	G4	G1	G2	G3	G4
ν_{19}	1002.59	983.42	983.41	1003.17	6.7677	11.0738	11.0739	5.7366
ν_{20}	1059.24	1035.02	1035.00	1056.02	29.6466	8.2727	8.2697	18.7155
ν_{21}	1059.73	1059.50	1059.46	1058.63	30.0288	30.8396	31.1034	16.0090
ν_{22}	1065.72	1062.07	1062.06	1069.23	3.2100	8.4580	8.2166	30.8172
ν_{23}	1078.10	1078.78	1078.77	1076.49	8.5384	3.6151	3.6028	1.3100
ν_{24}	1078.68	1090.02	1090.04	1102.40	8.3190	28.7911	28.7831	8.1051
ν_{25}	1145.20	1130.09	1130.09	1132.97	12.0682	10.1819	10.1824	19.8481
ν_{26}	1208.09	1204.99	1204.96	1210.21	23.0883	18.4553	18.4412	17.6571
ν_{27}	1208.58	1213.11	1213.11	1213.26	23.1735	25.1079	25.1196	35.4460
ν_{28}	1295.98	1286.87	1286.86	1275.96	6.1543	5.5069	5.5346	4.4355
ν_{29}	1299.90	1291.74	1291.73	1307.05	19.8870	19.0478	19.0085	20.9498
ν_{30}	1301.08	1338.30	1338.29	1319.27	19.5949	13.3278	13.3106	1.2005
ν_{31}	1368.21	1352.09	1352.09	1354.63	1.9917	11.3690	11.3924	37.8361
ν_{32}	1369.16	1366.65	1366.64	1357.26	1.2772	3.0836	3.0821	5.3537
ν_{33}	1377.64	1375.36	1375.35	1377.69	0.3191	3.9451	3.9459	0.5963
ν_{34}	1388.04	1377.00	1377.00	1381.06	17.8509	14.4179	14.4269	19.6423
ν_{35}	1388.15	1386.56	1386.55	1382.64	18.3740	20.6580	20.6282	12.8529
ν_{36}	1388.87	1390.27	1390.26	1404.98	19.7944	15.6998	15.6974	5.4524
ν_{37}	1457.17	1452.04	1452.05	1453.70	2.7473	4.8488	4.8565	5.2712
ν_{38}	1457.42	1458.81	1458.81	1455.34	1.6935	4.5549	4.5301	0.3420
ν_{39}	1457.69	1461.08	1461.08	1458.89	2.2572	2.7707	2.7867	3.6730
ν_{40}	1462.71	1465.68	1465.67	1462.41	1.8527	2.0538	2.0584	4.0415
ν_{41}	1470.31	1469.26	1469.25	1465.41	1.2048	3.4122	3.4014	0.0857
ν_{42}	1470.92	1470.19	1470.18	1473.12	1.5336	1.3596	1.3783	3.1465
ν_{43}	1480.41	1477.89	1477.88	1478.47	7.1590	2.9233	2.9249	1.5156
ν_{44}	1481.40	1480.62	1480.60	1484.66	7.0152	14.8916	14.8851	10.1121
ν_{45}	1485.83	1490.87	1490.86	1487.68	12.4306	1.4478	1.4478	14.3785
ν_{46}	2840.18	2846.52	2846.55	2823.87	23.2447	36.5331	36.7500	30.6694
ν_{47}	2840.74	2855.55	2855.62	2833.67	23.3082	133.4917	133.2390	190.3336
ν_{48}	2852.73	2964.14	2964.10	2931.98	238.2268	28.9250	28.9420	52.7107
ν_{49}	2966.71	2965.86	2965.83	2961.43	29.7433	22.5935	22.5842	24.4676
ν_{50}	2967.27	2967.80	2967.77	2962.15	29.7303	26.9332	26.9495	32.0017
ν_{51}	2967.73	2969.71	2969.69	2966.69	20.4277	26.6680	26.6499	55.0959
ν_{52}	3005.55	2985.78	2985.82	2967.51	12.9188	19.0174	18.9607	9.9999
ν_{53}	3006.00	2999.96	2999.91	2982.63	12.0858	16.2484	16.2880	1.3433
ν_{54}	3009.33	3003.92	3003.90	2993.29	0.0669	7.0967	7.1223	29.3355
ν_{55}	3025.88	3022.39	3022.35	3025.08	9.0331	39.4849	39.4879	51.7362
ν_{56}	3028.87	3026.72	3026.71	3026.92	48.6932	15.0249	15.0950	24.4990
ν_{57}	3029.12	3029.64	3029.64	3028.60	44.4949	61.7552	61.8929	54.1919
ν_{58}	3037.74	3031.73	3031.72	3036.45	53.6899	42.2463	42.0251	3.3194
ν_{59}	3039.70	3037.26	3037.24	3037.37	45.2729	52.3351	52.2987	69.7071
ν_{60}	3040.26	3040.20	3040.20	3041.40	46.0316	44.4987	44.5093	31.7214

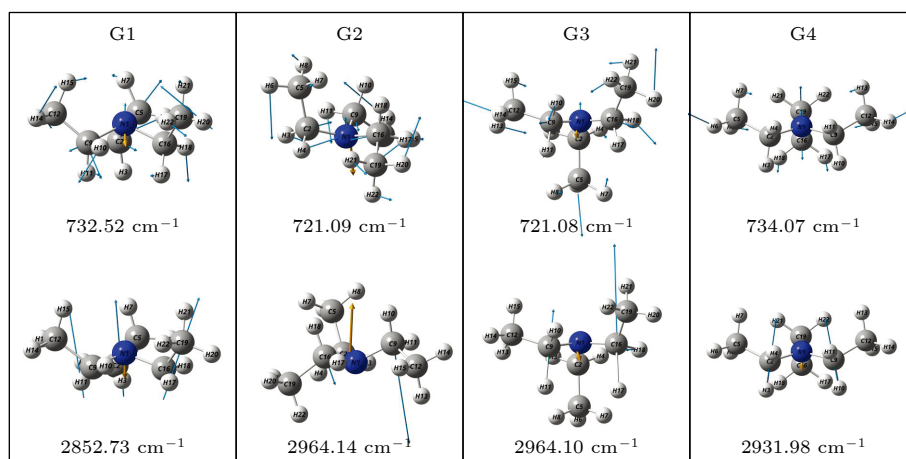


图 6 基于 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平计算得到的 G1—G4 构象异构体的伞形振动 (上排图) 和 C—H 对称伸缩振动 (下排图) 及其频率

Fig. 6. The umbrella vibration mode (upper panel) and C—H symmetric stretch mode (lower panel) and their frequencies of the G1—G4 conformers calculated on B3LYP/6-311++G(d, p) level.

生平面化运动, 即三乙胺的伞状振动模会被激发, 该伞状振动模对三乙胺分子的激发态构象异构动力学过程的理解极为关键. 此外, 427 cm^{-1} , 对应 N1 与 C2, C9, C16 构成的骨架的对称伸缩振动, 并伴随着乙基的摇摆振动.

图 6 展示了最强的 C—H 伸缩振动模与伞状振动模, 图中原子键轴处的箭头表示跃迁偶极矩的单位矢量, 各原子处的箭头表示对应原子的位移矢量.

4 结 论

基于密度泛函理论, 采用 B3LYP 泛函在 6-311++G(d, p) 基组上计算了气相三乙胺基态的稳定构象结构、频率、能量及红外光谱. 通过扫描构象转化相关的二维构象势能面, 共甄别出 12 种稳定的构象异构体, 并结合 MP2/6-311++G(d, p) 计算方法进一步确定出其中具有不同对称性的构象异构体之间的能量次序, 证实最稳定的构象异构体为具有 C_3 对称性的 G1 与 G1'. 与已报道的研究结果相比, 识别出一种新的 C_3 对称性的构象异构体 G1 (GGG), 其二面角 ϕ_1, ϕ_2 与 ϕ_3 分别为 $155.42^\circ, 155.60^\circ$ 与 155.64° . 同时识别出 1 种新的甲基取向 G'', 以此标定出 2 种新的构象异构体 G4 (GG'G'') 与 G4' (G'G''G). 计算获得这 2 种结构的二面角 ϕ_1, ϕ_2 与 ϕ_3 分别为 $162.85^\circ, 67.24^\circ, 115.28^\circ$ 和 $67.24^\circ, 115.26^\circ, 162.86^\circ$. 基于不同方法计算的结果, 分析发现 G1/G1', G2/G3, G4/G4' 的能量近乎相等. 进

一步在 B3LYP/6-311++G(d, p) 水平上计算了 G1, G2, G3 与 G4 构象异构体的红外光谱, 结果表明 G1—G4 的红外光谱在 $0\text{—}1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的强度较弱, 而在 $2800\text{—}3300\text{ cm}^{-1}$ 范围内的强度较强, 标定出伞状振动模与最强的 C—H 伸缩振动模等特征振动模. G1—G4 的各种振动模式的频率会因为构象的不同而发生移动, 平均移动量小于 20 cm^{-1} . 本工作详细揭示出三乙胺基态的分子构象异构体的结构、能量、红外振动光谱等信息, 为理解三乙胺分子电子激发态的结构及动力学机制提供重要的参考信息与指导.

参考文献

- [1] Park S T, Kim S K, Kim M S 2002 *Nature* **415** 306
- [2] Kim M H, Shen L, Tao H, Martinez T J, Suits A G 2007 *Science* **315** 1561
- [3] Gosselin J L, Weber P M 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 4899
- [4] Deb S, Bayes B A, Minitti M P, Weber P M 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 1804
- [5] Minitti M P, Weber P M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 253004
- [6] Kuthirummal N, Weber P M 2003 *Chem. Phys. Lett.* **378** 647
- [7] Kuthirummal N, Weber P M 2006 *J. Mol. Struct.* **787** 163
- [8] Dian B C, Clarkson J R, Zwier T S 2004 *Science* **303** 1169
- [9] Kumar K 1971 *Chem. Phys. Lett.* **9** 504
- [10] Crocker C, Goggin P L 1978 *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 388
- [11] Bushweller C H, Fleischman S H, Grady G L, McGoff P, Rithner C D, Whalon M R, Brennan J G, Marcantonio R P, Domingue R P 1982 *J. Am. Chem. Soc.* **104** 6224
- [12] Fleischman S H, Weltin E E, Bushweller C H 1985 *J. Comput. Chem.* **6** 249
- [13] Takeuchi H, Kojima T, Egawa T, Konaka S 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 4389
- [14] Grimme S 2011 *Wiley Interdiscip. Rev. -Comput. Mol. Sci.* **1** 211

- [15] Grimme S, Hansen A, Brandenburg J G, Bannwarth C 2016 *Chem. Rev.* **116** 5105
- [16] Sölling T I, Kötting C, Zewail A H 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 10872
- [17] Cardoza J D, Rudakov F M, Weber P M 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 10736
- [18] Deb S, Cheng X, Weber P M 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2780
- [19] Cheng X, Zhang Y, Deb S, Minitti M P, Gao Y, Jónsson H, Weber P M 2014 *Chem. Sci.* **5** 4394
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A Jr, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, Farkas Ö, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J, Fox D J 2009 Gaussian09 (Revision E.01)
- [21] Vosko S H, Wilk L, Nusair M 1980 *Can. J. Phys.* **58** 1200
- [22] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, Pople J A 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 650
- [23] Møller C, Plesset M S 1934 *Phys. Rev.* **46** 618

Theoretical studies on molecular conformers and infrared spectra of triethylamine*

Qiu Zi-Heng¹⁾²⁾ Ahmed Yousif Ghazal³⁾ Long Jin-You^{1)2)†} Zhang Song^{1)2)‡}

1) (State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

2) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Engineering Technical College of Mosul, Northern Technical University, Mosul 41002, Iraq)

(Received 17 January 2022; revised manuscript received 29 January 2022)

Abstract

Based on the method of density functional theory B3LYP with a 6-311++G(d, p) basis set, the potential energy surface of conformational isomerization along the two-dimensional coordinates formed by the dihedral angles $\phi_1(\text{C9N1C2C5})$ and $\phi_2(\text{C16N1C9C12})$ in a range of -180° – 180° is investigated. And 12 ground state conformers of triethylamine are identified. Furthermore, with the second-order Moller-Plesset perturbation theory

MP2 on the same basis set level, the structures of six lower-energy conformers are optimized and their energy values are estimated. The results show that G1 and G1' with C_3 symmetry are the most stable conformers and G4 and G4' with new methyl orientations are identified. In addition, some vibrational modes in the infrared spectra of G1–G4 are assigned and discussed. The infrared spectra of G1–G4 show that the intensity is weak in a range of 0–1600 cm^{-1} , while the intensity is strong in a range of 2800–3300 cm^{-1} . The characteristic vibration modes such as umbrella vibration and CH stretching vibration are assigned. The average shift of the corresponding infrared peaks on different conformations is estimated at less than 20 cm^{-1} .

Keywords: conformation isomerization, density-functional theory calculation, potential energy surface, infrared spectra

PACS: 36.20.Ey, 31.15.es, 31.50.Bc, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.71.20220123

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2019YFA0307700) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974381, 21873114, 11774385, 21773299, 12074389).

† Corresponding author. E-mail: longjy@wipm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhangsong@wipm.ac.cn