

## 二苯甲酮(BP)S<sub>4</sub>态的动态结构

汪 勇, 王惠钢

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 获得二苯甲酮在不同溶剂中紫外吸收光谱,采用密度泛函理论和共振拉曼光谱研究了二苯甲酮(BP) A-带的电子激发和 Franck-Condon 区域结构动力学。在 B3LYP/6-311G(*d,p*)计算水平上,获得 A-带电子跃迁类型是 S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>,跃迁主体为  $\pi \rightarrow \pi^*$  A 带共振拉曼光谱指认为 5 个振动模式的基频、泛频和组合频,其中  $\nu_6$  (C=O 伸缩振动)、 $\nu_7$  (环的伸缩振动)的基频、泛频和组合频对拉曼光谱强度的贡献最大,表明 BP 的 S<sub>1</sub> 激发态结构动力学主要沿 C=O 伸缩振动、环的伸缩振动等反应坐标展开。考察了溶剂效应对共振拉曼光谱强度模式的影响,结果表明,随着溶剂极性的增强,C=O 伸缩振动发生了红移现象。

**关键词:** 二苯甲酮; 紫外光谱; 电子跃迁; 激发态结构动力学; 密度泛函理论; 共振拉曼光谱

**中图分类号:** O643.12 **文献标志码:** A

### 0 引 言

羰基化合物是一类重要的光活性物质,由于羰基氧原子上的非键轨道  $n$  与羰基的  $\pi$  和  $\pi^*$  轨道之间可以发生  $n \rightarrow \pi^*$  和  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁,因此羰基化合物的<sup>1</sup>( $n, \pi^*$ )和<sup>1</sup>( $\pi, \pi^*$ )电子激发态对光化学反应非常重要。芳香羰基化合物的环与羰基之间存在共轭作用,使其电子激发态的相对能量和反应性能不同于相应的脂肪族羰基化合物,采用共振拉曼光谱探索芳香羰基化合物在 Franck-Condon 区域的激发态动力学信息已被广泛的研究<sup>[1-3]</sup>。

BP 是光引发剂,在光物理和光化学方面有着广泛的应用<sup>[4-7]</sup>,主要用于聚合反应,自由基紫外光固化清漆体系,同时也是有机颜料、医药、香料、杀虫剂的中间体。自从 Sett, P 等<sup>[8]</sup>利用 DFT 计算和 REP 研究了 BP 分子与 Du Yong 等<sup>[9]</sup>利用时间分辨拉曼光谱分析了 BP 在异丙醇溶液中瞬态中间体的结构特性后,关于 BP 的短时动力学的研究<sup>[10-11]</sup>越来越广泛。本文采用共振拉曼光谱技术结合密度泛函理论研究了 BP 的吸收光谱、电子跃迁、光谱指认和共振拉曼光谱,为深入研究 BP 的光诱导激发态动力学提供了基础。

### 1 实验与理论计算

#### 1.1 实验试剂及仪器

##### 1.1.1 实验试剂

二苯甲酮(Benzophenone),99.0%,优级纯,百灵威科技有限公司,分子式:C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O,相对分子质量:182.22;

环己烷(Cyclohexane),99.9%,光谱纯,Honeywell 公司,分子式:C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>,相对分子质量:84.16;

乙腈(acetonitrile),99.9%,光谱纯,Fulltime 公司,分子式:CH<sub>3</sub>CN,相对分子质量:41.01;

甲醇(Methanol),99.9%,光谱纯,TEDIA 公司,分子式:CH<sub>3</sub>OH,相对分子质量:32.04。

##### 1.1.2 实验仪器

UV-2501PC 紫外分光光度计(Shimadzu,Japan),  
Thermo Nicolet avatar 370 傅立叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Nicolet,USA),

Thermo Nicolet 960 傅立叶变换拉曼光谱仪(Thermo Fisher Nicolet,USA),

共振拉曼光谱实验装置(大型自制实验室仪器)。

#### 1.2 理论计算

所有量子化学计算均采用密度泛函理论方

法<sup>[12-13]</sup>,由 Gaussian 03W 程序包<sup>[14]</sup>完成。BP 的几何结构优化和振动频率计算在 B3LYP/6-311G(*d,p*)理论计算水平下获得。电子跃迁能计算在 B3LYP-TD/6-311G(*d,p*)理论计算水平下获得。

2 结果与讨论

2.1 振动光谱分析

B3LYP-TD/6-311G(*d,p*)计算下获得了 BP 的优化几何结构,BP 属于 C<sub>2</sub> 点群(如图 1 所示),对 BP 的结构进行原子编号,同时获得环 I 和环 II 所构成的二面角是 31.2°。

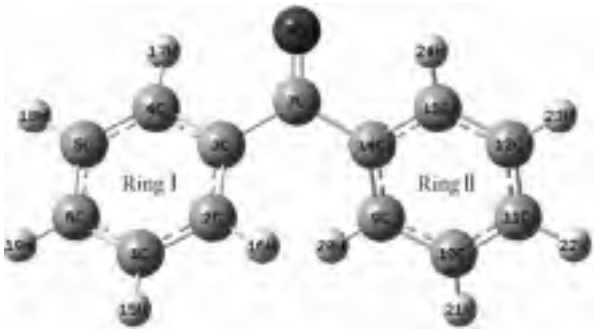


图 1 BP 的几何结构和原子标号

目前,对二苯甲酮的相关理论计算和短时动力

学的 Franck-condon 区域研究尚未报道。为了对共振拉曼光谱进行指认和激发态结构动力学研究,在 B3LYP-TD/6-311G(*d,p*)水平上计算了 BP 的拉曼光谱,并测定了傅里叶变换红外(FT-IR)和傅里叶变换拉曼(FT-Raman)光谱(如图 2 所示)。根据振动频率的红外和拉曼光谱活性,并对照 FT-IR 和 FT-Raman 的实验值,对 BP 的振动光谱进行了指认,结果见表 1。表 1 列出了 BP 的 FT-Raman、FT-IR 和计算拉曼振动频率及其光谱指认。

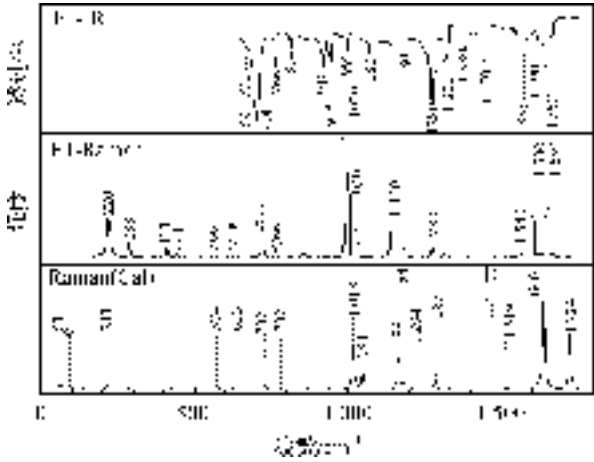


图 2 BP 的 FT-Raman 和 FT-IR 光谱

表 1 BP 的振动光谱指认

点群 C <sub>2</sub>		计算值		实验值		指 认
		<i>a</i>	<i>b</i>	FT-Raman	FT-IR	
A	$\nu_6$	1 724	1 664	1 652	1 650	$\nu_{\text{C}(7)=\text{O}}$
	$\nu_7$	1 639	1 585	1 592	1 591	$\nu_{\text{Ring}}$
	$\nu_8$	1 618	1 565			$\beta_{\text{C}(6)\text{H}\beta_{\text{C}(11)\text{H}}}$
	$\nu_9$	1 519	1 473		1 450	$\beta_{\text{CH}}(\text{I, II})$
	$\nu_{10}$	1 477	1 435			$\beta_{\text{C}(1)\text{H}\beta_{\text{C}(5)\text{H}\beta_{\text{C}(6)\text{H}\beta_{\text{C}(10)\text{H}\beta_{\text{C}(11)\text{H}\beta_{\text{C}(12)\text{H}}}}$
	$\nu_{11}$	1 354	1 320			$\beta_{\text{C}(2)\text{H}\beta_{\text{C}(4)\text{H}\beta_{\text{C}(9)\text{H}\beta_{\text{C}(13)\text{H}}}}$
	$\nu_{12}$	1 334	1 301	1 320	1 320	Ring deformation(I, II) + $\beta_{\text{C}(5)\text{H}\beta_{\text{C}(12)\text{H}}$
	$\nu_{13}$	1 205	1 181			$\beta_{\text{CH}}(\text{I, II})$
	$\nu_{14}$	1 184	1 162			$\beta_{\text{C}(1)\text{H}\beta_{\text{C}(5)\text{H}\beta_{\text{C}(6)\text{H}\beta_{\text{C}(10)\text{H}\beta_{\text{C}(11)\text{H}\beta_{\text{C}(12)\text{H}}}}$
	$\nu_{15}$	1 165	1 146	1 150	1 150	$\nu_{\text{symC}(3)\text{C}(7)\text{C}(14)} + \beta_{\text{C}(2)\text{H}\beta_{\text{C}(4)\text{H}\beta_{\text{C}(9)\text{H}\beta_{\text{C}(13)\text{H}}}}$
	$\nu_{16}$	1 107	1 091			$\beta_{\text{C}(2)\text{H}\beta_{\text{C}(4)\text{H}\beta_{\text{C}(6)\text{H}\beta_{\text{C}(9)\text{H}\beta_{\text{C}(11)\text{H}\beta_{\text{C}(13)\text{H}}}}$
	$\nu_{17}$	1 049	1 037			$\beta_{\text{CH}}(\text{I, II})$
	$\nu_{18}$	1 018	1 008	997	999	Ring breathing(I, II)
	$\nu_{19}$	1 012	1 003			$\gamma_{\text{CH}}(\text{I, II})$
B	$\nu_{39}$	1 641	1 586			$\nu_{\text{SynC}=\text{C}}(\text{I, II})$
	$\nu_{40}$	1 619	1 566			$\beta_{\text{C}(2)\text{H}\beta_{\text{C}(6)\text{H}\beta_{\text{C}(9)\text{H}\beta_{\text{C}(11)\text{H}}}}$
	$\nu_{41}$	1 522	1 476			$\beta_{\text{CH}}(\text{I, II})$
	$\nu_{42}$	1 477	1 435			$\beta_{\text{C}(1)\text{H}\beta_{\text{C}(5)\text{H}\beta_{\text{C}(6)\text{H}\beta_{\text{C}(10)\text{H}\beta_{\text{C}(11)\text{H}\beta_{\text{C}(12)\text{H}}}}$
	$\nu_{43}$	1 353	1 319			$\beta_{\text{C}(2)\text{H}\beta_{\text{C}(4)\text{H}\beta_{\text{C}(9)\text{H}\beta_{\text{C}(13)\text{H}}}}$
	$\nu_{44}$	1 334	1 301			Ring deformation(I, II) + $\beta_{\text{C}(5)\text{H}\beta_{\text{C}(12)\text{H}}}$
	$\nu_{45}$	1 285	1 256	1 279	1 279	$\nu_{\text{asymC}(3)\text{C}(7)\text{C}(14)}$
	$\nu_{46}$	1 199	1 177	1 180		$\beta_{\text{CH}}(\text{I, II})$
	$\nu_{47}$	1 184	1 162			$\beta_{\text{C}(1)\text{H}\beta_{\text{C}(5)\text{H}\beta_{\text{C}(6)\text{H}\beta_{\text{C}(10)\text{H}\beta_{\text{C}(11)\text{H}\beta_{\text{C}(12)\text{H}}}}$
	$\nu_{48}$	1 103	1 087			$\beta_{\text{C}(2)\text{H}\beta_{\text{C}(4)\text{H}\beta_{\text{C}(6)\text{H}\beta_{\text{C}(9)\text{H}\beta_{\text{C}(11)\text{H}\beta_{\text{C}(13)\text{H}}}}$
	$\nu_{49}$	1 051	1 039	1030		$\beta_{\text{CH}}(\text{I, II})$
	$\nu_{50}$	1 017	1 007			Ring breathing(I, II)
	$\nu_{51}$	1 012	1 003			$\gamma_{\text{CH}}(\text{I, II})$

注: $\nu$ —伸缩振动, $\alpha$ —环上面内弯曲振动, $\beta$ —面内弯曲振动, $\gamma$ —面外摆动, $\delta$ —取代基面内弯曲振动, $\varphi$ —扭转振动; $a$ :用 B3LYP/6-311G(*d,p*) 计算; $b$ :校正值=63.43+0.9281×计算值

## 2.2 电子光谱分析

图3给出了BP在环己烷、乙腈和水溶剂中的紫外-可见吸收光谱,通过紫外可见-吸收光谱选取A-带的252.7 nm作为共振拉曼光谱实验的激发波长。

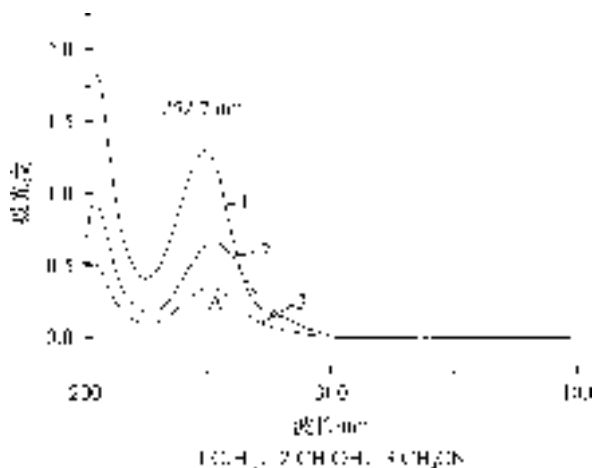


图3 二苯甲酮在环己烷、乙腈和甲醇中的紫外吸收光谱

表2列出了在B3LYP-TD/6-311G(*d*, *p*)计算水平下获得的BP的电子跃迁能( $\Delta E$ )、振子强度(*f*)、

激发态以及跃迁类型。由于溶质分子在环己烷等非极性溶剂中的性质与气相条件下比较接近,故表2选取了环己烷溶液中实验数据作为理论计算值的对比。由表2可知,在200~400 nm紫外光谱区域,理论值与实验值吻合良好,计算给出了6个振子强度 $f > 0.01$ 的电子跃迁带,其中260 nm吸收带的振子强度为0.253 3。与实验值249 nm( $f = 0.291 6$ )符合良好。表2中最高占有分子轨道(HOMO,轨道48)是n轨道,表示为 $n_H$ 。轨道47、轨道46、轨道45都是成键轨道,分别表示为 $\pi_{H-1}$ 、 $\pi_{H-2}$ 、 $\pi_{H-3}$ 。最低未占分子轨道(LUMO,轨道49)是反键轨道,表示为 $\pi^*_{L+1}$ 。轨道50、轨道51都是反键轨道,分别表示为 $\pi^*_{L+1}$ 、 $\pi^*_{L+2}$ 。轨道图见图4, $S_1$ 态为 $n\pi^*$ 态,它主要由HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO激发产生。这种跃迁直接导致了电子云密度从羰基氧上的孤对电子转移到整个分子 $\pi^*$ 反键轨道上。A-带的电子跃迁归属为 $\pi\pi^*$ 态,由HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO和HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO共同跃迁产生,但所占权重不同,其电子跃迁的结果都使C=O基团的电子云密度增加。

表2 二苯甲酮在气相中的电子跃迁

激发态	电子跃迁能 $\Delta E$ (eV/nm)	振子强度 <i>f</i>		轨道跃迁(跃迁系数)
		计算值	实验值	
$S_1$ Singlet-A	3.612 6/343.20	0.000 9		48 $\rightarrow$ 49(0.606 18)
$S_2$ Singlet-A	4.589 2/270.16	0.013 3		47 $\rightarrow$ 49(0.627 17)
$S_3$ Singlet-A	4.661 6/265.97	0.033 1		45 $\rightarrow$ 49(0.472 83) 46 $\rightarrow$ 49(0.467 15)
$S_4$ Singlet-A	4.763 9/260.26	0.253 3	0.291 6	46 $\rightarrow$ 49(0.479 55) 45 $\rightarrow$ 49(0.459 92)
$S_5$ Singlet-A	4.950 6/250.44	0.033 7		44 $\rightarrow$ 49(0.553 85)
$S_6$ Singlet-A	5.307 4/233.60	0.031 8		48 $\rightarrow$ 50(0.652 32)
$S_7$ Singlet-A	5.483 0/226.12	0.003 5		48 $\rightarrow$ 51(0.649 75)
$S_8$ Singlet-A	5.641 8/219.76	0.013 4		48 $\rightarrow$ 52(0.506 51)
$S_9$ Singlet-A	5.688 2/217.97	0.002 7		44 $\rightarrow$ 50(0.406 48)
$S_{10}$ Singlet-A	5.740 3/215.99	0.000 2		46 $\rightarrow$ 50(0.422 20)



图4 B3LYP-TD/6-311G(*d*, *p*)计算水平下获得的分子轨道图

## 2.3 共振拉曼光谱和激发态结构动力学

图5是BP在252.7 nm激发波长下环己烷、乙腈和甲醇中的共振拉曼光谱及其光谱指认。从图中看出A-带的共振拉曼光谱可被指认为5个Franck-Condon区域活性振动膜的基频,即C=O的伸缩振动( $\nu_6$ , 1 655  $\text{cm}^{-1}$ ),环的伸缩振动( $\nu_7$ , 1 592  $\text{cm}^{-1}$ ),环上C—H面内弯曲振动振动( $\nu_{13}$ , 1 181  $\text{cm}^{-1}$ ),

C(3)C(7)C(14)对称伸缩振动+C(2)H面内弯曲振动+C(4)H面内弯曲振动+C(9)H面内弯曲振动+C(13)H面内弯曲振动( $\nu_{15}$ , 1 147  $\text{cm}^{-1}$ ),环的呼吸振动( $\nu_{18}$ , 995  $\text{cm}^{-1}$ )。

通过图5可以看出 $\nu_7$ 和 $\nu_6$ 振动模对共振拉曼光谱强度的贡献最大。说明BP激发态几何结构的变化主要沿着C=O伸缩振动和环的伸缩振动反应

坐标展开。在3种不同极性溶剂中的共振拉曼光谱图非常相似,但是随着溶剂极性的增强,BP的C=O的伸缩振动( $\nu_6$ , 1 655  $\text{cm}^{-1}$ )产生了位移差,发生了红移的现象,说明溶剂效应对BP的共振拉曼光谱图是有影响的。

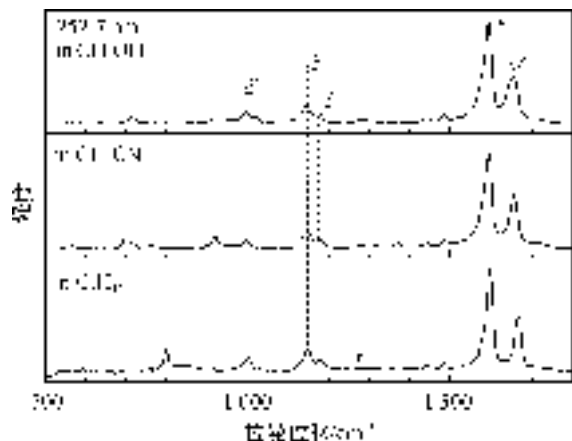


图5 252.7 nm激发波长下BP在环己烷、乙腈以及甲醇中的共振拉曼光谱(\*表示溶剂扣减的位置)

### 3 结 论

采用密度泛函理论结合电子吸收光谱、FT-IR、FT-Raman以及共振拉曼光谱技术研究了BP的紫外吸收光谱及拉曼光谱的指认。

a) A-带的跃迁主体都是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 $\nu_6$ (C=O伸缩振动)、 $\nu_7$ (环的伸缩振动)的基频、泛频和组合频对拉曼光谱强度的贡献最大,其次是 $\nu_{15}$ 、 $\nu_{18}$ 和 $\nu_{13}$ 。这说明BP的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发态结构动力学主要沿C=O伸缩振动、环的伸缩振动等反应坐标展开;

b) 不同溶剂对拉曼光谱和紫外光谱具有明显的影响,溶剂主要与BP分子中的羰基发生相互作用,氢键和偶极耦合相互作用是导致羰基振动频率向低波数位移的2个主要原因。在共振拉曼光谱中,C=O伸缩振动随着溶剂极性的增强出现红移现象。

### 参考文献:

- [1] Sui Xiaoxian, Li Lei, Zhao Yanying, et al. Resonance Raman study of the excited state structural dynamics of 3-amino-2-cyclohexen-1-one in water and acetonitrile solvents[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 85(1): 165-172.
- [2] Wang Huigang, Shen Shaosong, Wang Libo, et al. The investigation of excited state structural dynamics of bis(2-thienyl)ketone in the condensed phase using Raman, IR and UV-Visible spectroscopy aided by density functional theory calculation[J]. J Phys Chem B, 2010, 114(50): 16847-16853.
- [3] Wang Huigang, Wang Libo, Zhang Wenfei, et al. The excited state structural dynamics study of di-2-pyridylketone in the A-and B-band absorptions using resonance Raman spectroscopy, IR and UV-visible spectroscopy aided by density functional theory calculation[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43(100): 1465-1471.
- [4] 王洪宇. 高效可聚合和高分子型二苯甲酮光引发剂的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2006.
- [5] Yang W T, Ranby B. Radical living graft polymerization on the surface of polymeric materials[J]. Macromolecules, 1996, 29: 3308-3310.
- [6] Deng J P, Yang W T, Ranby B. Surface photografting polymerization of styrene on LDPE film[J]. J Macromol Sci Pure Appl Chem A., 2002, 39(8): 771-786.
- [7] 王 营, 肖 浦, 戴明之. 大分子量二苯甲酮光引发剂的合成及动力学研究[J]. 影像科学与光化学, 2008, 26(4): 280-284.
- [8] Sett P, Misra T, Chattopadhyay S, et al. DFT calculation and Raman excitation profile studies of benzophenone molecule[J]. Vibrational Spectroscopy, 2007, 44: 331-342.
- [9] Du Yong, Ma Chensheng, Xue Jiadan, et al. Time-resolved resonance Raman identification and structural characterization of a light absorbing transient intermediate in the photoinduced reaction of benzophenone in 2-propanol[J]. J Org Chem, 2007, 72: 7148-7156.
- [10] Pinaky Sett, Joydeep Chowdhury, Prabal Kumar Mallick. Two-dimensional Raman correlation analysis of benzophenone[J]. Journal of Molecular Structure, 2009, 929: 200-206.
- [11] Du Yong, Xue Jiadan, Li Mingde, et al. Time-resolved resonance Raman and density functional theory investigation of the photoreactions of benzophenone in aqueous solution[J]. J Phys Chem A, 2009, 113: 3344-3352.
- [12] Becke A D. Density functional calculations of molecular bond energies[J]. J Chem Phys, 1986, 84(8): 4524-4529.
- [13] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Phys Rev B, 1988, 37(2): 785-789.
- [14] Foresman J B, Frisch M J. Gaussian 03[M]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003.

## Dynamic Structure of $S_4$ State of Benzophenone(BP)

WANG Yong, WANG Hui-gang

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This paper obtains the UV absorption spectrum of benzophenone in different solvents; studies electron excitation of BP A-Band and Franck-Condon regional structural dynamics with Density Functional Theory and resonance Raman spectrum; obtains based on B3LYP/6-311G(*d, p*) calculation level that A-Band electron transition type is  $S_0$ - $S_4$  and transition subject is  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A-Band resonance Raman spectrum identifies the fundamental frequency, overtone and combination tone of five vibration modes, among which those of  $\nu_6$  (C=O stretching vibration) and  $\nu_7$  (stretching vibration of ring) make the greatest contribution to Raman spectral intensity, indicating that  $S_4$  excited state structural dynamics of BP mainly develops along reaction coordinates such as C=O stretching vibration and stretching vibration of ring. This paper also investigates the influence of solvent effect on the intensity mode of resonance Raman spectrum. The result shows that, with the enhancement of solvent polarity, C=O stretching vibration has red shift phenomenon.

**Key words:** benzophenone; UV spectrum; electron transition; excited state structural dynamics; Density Functional Theory; resonance Raman spectrum

(责任编辑: 许惠儿)