

# 1-苯基-1,2-丙二酮的振动光谱和理论计算研究

樊瑞雪, 薛佳丹, 万军民, 赵彦英

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 获取 1-苯基-1,2-丙二酮(PPD)在环己烷和乙腈溶剂中的电子吸收光谱,结合含时密度泛函理论(TD-DFT)B3LYP-TD/6-311++G(d,p)计算,指出 A 吸收带的跃迁主体为  $\pi \rightarrow \pi^*$  的跃迁。获取 PPD A-带共 5 个不同激发波长下的共振拉曼光谱,并结合密度泛函理论(DFT)方法研究 A 吸收带的 Franck-Condon 区域结构动力学,其共振拉曼光谱被指认为 Franck-Condon 区域 5 个活性振动模的基频、倍频和组合频,其中  $C_1=O_2$  的伸缩振动、 $C_6C_5C_{10}/C_7C_8C_9$  伸缩振动和环上 CH 的面内摇摆( $\nu_{10}$ 、 $\nu_{11}$ )对拉曼光谱强度贡献最大,表明 PPD 的  $S_1$  激发态在 Franck-Condon 区域内的结构动力学主要沿这三个反应坐标展开。

**关键词:** 1-苯基-1,2-丙二酮; 激发态结构动力学; 密度泛函理论计算; 共振拉曼光谱

**中图分类号:** O643.12

**文献标志码:** A

## 0 引言

$\alpha$ -二羰基化合物特殊的分子结构赋予了它很多重要的应用,在生物化学领域可以用于蛋白质交联<sup>[1]</sup>、无酶交联<sup>[2]</sup>的 Maillard 反应,在有机合成中可以应用于合成新型环糊精衍生物<sup>[3]</sup>。 $\alpha$ -二羰基化合物现在已经成为生物化学领域重要的研究对象。

$\alpha$ -二羰基化合物分子中存在分子内酮式-烯醇式之间的互变异构体<sup>[4-5]</sup>,并且  $O=C-C=O$  在异构化过程中所呈现出来的扭角直接影响了这类分子的光化学性质<sup>[6-7]</sup>。在对 PPD 以及其他丙二酮类化合物的光谱学研究中,Arnett 等<sup>[5]</sup>发现,当光激发丙二酮类分子时,具有平面型  $O=C-C=O$  构型的分子比非平面型分子更容易发光。研究者们得出结论, $\alpha$ -二羰基化合物中  $O=C-C=O$  存在扭角时,能量耗散途径中,  $S_1$  态和  $T_1$  态都有所减少。Quang Shen 等<sup>[8]</sup>在气相条件下,通过电子衍射的实验方法得到 PPD 的分子结构,  $O=C-C=O$  的扭转角为  $129.9^\circ$ ,苯环几乎与它相邻的羰基共平面。

1-苯基-1,2-丙二酮(1-phenyl-1, 2-propanedi-

one, PPD)作为典型的  $\alpha$ -二羰基化合物除了用于不对称有机合成反应外<sup>[9-10]</sup>,还可用于光致聚合牙齿树脂复合材料的光敏剂<sup>[11]</sup>。Leonard 等<sup>[12]</sup>研究了 PPD 分子  $n-\pi^*$  的电子吸收光谱,发现扭转角度对 PPD 的吸收有很大影响。SusyLopes 等<sup>[13]</sup>研究了低温基质隔离下 PPD 的分子异构化以及紫外诱发的 PPD 去羰基化现象,进一步探讨了 PPD 的光化学和光物理现象。本文结合前人的研究成果,利用共振拉曼光谱技术结合密度泛函理论计算,研究了 PPD 的激发态结构动力学,通过分析振动光谱和电子吸收光谱,考察 PPD 在激发态时分子结构以及电子振动耦合吸收等方面的信息。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

环己烷(99.9%,光谱纯, TEDIA 公司);乙腈(99.9%,光谱纯, TEDIA 公司);1-苯基-1,2-丙二酮(PPD, 98%,分析纯,东京化成工业株式会社)。

Cary 50 型紫外可见分光光度计(瓦里安公司,美国);Nicolet Raman 960 FT-Raman 光谱仪(尼高

收稿日期: 2013-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(21273202);浙江省自然科学基金(LY13B030009)

作者简介: 樊瑞雪(1989-),女,河南安阳人,硕士研究生,研究方向为光化学反应动力学。

通信作者: 赵彦英, E-mail: zhaoying2008@hotmail.com

力公司,美国), Nicolet Avatar370 FT-IR 光谱仪(尼高力公司,美国), 共振拉曼光谱仪(自制)。

### 1.2 实验方法

分别以环己烷和乙腈做溶剂, 配制 PPD 溶液的浓度约为 3.00~4.00 mmol/L。共振拉曼光谱实验装置和方法参照文献[14]。通过四倍频激光线(波长 266 nm)和氢气受激拉曼位移管获得共振拉曼光谱实验所用的激发波长。为保证实验过程中样品的新鲜性, 样品通过蠕动泵输送。溶液放置于 150 mL 锥形瓶中, 经导管在循环泵抽送下输送至喷嘴成液膜状流出, 然后再经导管流回锥形瓶。拉曼信号的检测由 CCD 检测器完成。每个样品拉曼信号的检测时间为 60~150 s, 作为一次输出数据。采集 20~30 次(检测时间及采集次数由样品谱图的信噪比来确定), 最后得到共振拉曼光谱。通过共振拉曼实验中获取的纯溶剂拉曼谱图, 使用 origin 软件包完成对溶液共振拉曼光谱中溶剂峰的扣减, 得到 5 个激发波长下 PPD 分别在环己烷和乙腈溶剂中的共振拉曼光谱。其中, 共振拉曼光谱的自吸收校正和实验装置中信号收集系统的强度校正原理见文献[15], 具体校正通过 Origin 软件的自编程序完成。

## 2 理论计算

本文所有量子化学计算均由 Gaussian 09W 程序包<sup>[16]</sup>完成。采用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)方法, 在 B3LYP/6-311++G(d, p)计算水平下获得 PPD 的几何结构和简正振动频率, 在 B3LYP-TD/6-311++G(d, p)计算水平得到 PPD 的电子跃迁能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 几何结构

计算研究了基态时 1-苯基-1,2-丙二酮(PPD)的几何结构, 如图 1 所示。在 B3LYP/6-311++G

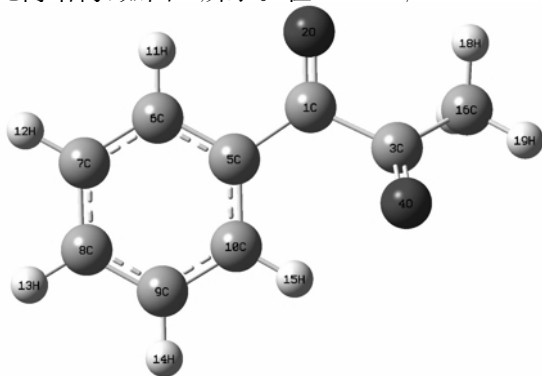


图1 PPD 的几何构型(气相)

(d, p)计算水平下 PPD 在基态时呈非平面型的分子结构,  $O=C-C=O$  的扭转角为  $135^\circ$ , 与文献[8]报道的结果基本一致, 属于  $C_1$  点群。

### 3.2 振动光谱

已有文献报道了 PPD 的分子结构<sup>[8]</sup>、光致异构化<sup>[13]</sup>等方面的信息, 但在理论计算以及振动光谱的获取和指认等方面, 尚无文献报道。为了进一步获取 PPD 的激发态结构动力学信息, 以及对其共振拉曼光谱进行指认, 在 B3LYP/6-311++G(d, p)计算水平下得到了 PPD 在气相以及 CPCM 溶剂模型环己烷溶剂中的拉曼光谱, 并通过实验测定了 PPD 的傅里叶变换拉曼(FT-Raman)光谱和傅里叶变换红外(FT-IR)光谱。图 2 为 CPCM/ $C_6H_{12}$  和气相中 PPD 的计算拉曼光谱和实验拉曼光谱图, 其中 CPCM/ $C_6H_{12}$  是 PPD 在 CPCM 溶剂模型下环己烷溶剂中的计算拉曼光谱, gas phase 是 PPD 在气相中的计算拉曼光谱, FT-Raman in solid 是固体粉末 PPD 的 FT-Raman 实验光谱。通过对计算拉曼频率和实验所得傅立叶拉曼频率的对比, 发现计算拉曼光谱与实验拉曼光谱吻合良好, 说明常温下 PPD 主要是以非平面反式构型的形式存在, 且溶剂中的计算光谱与气相中的计算光谱差别很小, 说明在溶剂中 PPD 构型不变。根据 PPD 的 FT-IR 和 FT-Raman 光谱的实验值, 结合计算拉曼光谱, 对 PPD 的振动光谱进行了归属和指认, 结果见表 1。表 1 列出了 PPD 计算所得的振动频率及其光谱指认和 FT-IR, FT-Raman, 共振拉曼光谱(R. Raman)实验的实验值。

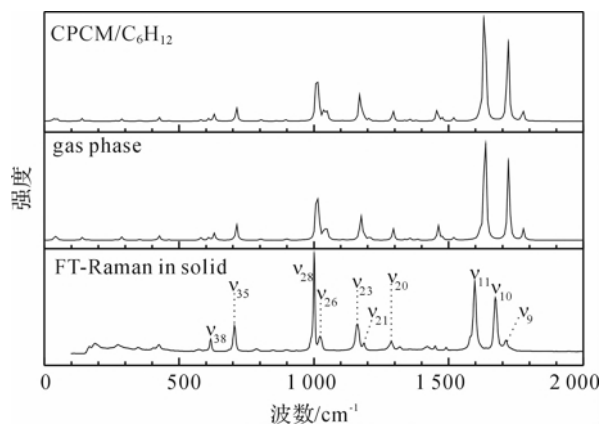


图2 PPD 在 CPCM/ $C_6H_{12}$  以及气相中  
计算拉曼光谱和实验拉曼光谱图

PPD 的傅里叶拉曼光谱中,  $\nu_{10}$  ( $1\,674\text{ cm}^{-1}$ ) 是  $C_1O_2$  的伸缩振动;  $\nu_{11}$  ( $1\,597\text{ cm}^{-1}$ ) 是  $C_6C_5C_{10}/C_7C_8C_9$  的伸缩振动+环上 CH 的面内弯曲;  $\nu_{20}$

(1 288  $\text{cm}^{-1}$ )是  $\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_5$  不对称伸缩振动+甲基伞式振动+环上 CH 的面内弯曲; $\nu_{23}$  (1 161  $\text{cm}^{-1}$ )是  $\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_5$  对称伸缩振动+环上 CH/甲基的面内弯曲; $\nu_{26}$  (1 022  $\text{cm}^{-1}$ )是  $\text{O}_4\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_{16}$  的面外变形+

$\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_9$  对称伸缩; $\nu_{28}$  (1 001  $\text{cm}^{-1}$ )是环上 CH 的面外弯曲+甲基面内弯曲; $\nu_{35}$  (706  $\text{cm}^{-1}$ )是环上 CH 的面外弯曲+ $\text{C}_5\text{C}_1\text{O}_2\text{C}_3$  的面外变形+甲基的面内弯曲; $\nu_{38}$  (617  $\text{cm}^{-1}$ )是环的变形振动。

表 1 在 B3LYP/6-311+G(d, p) 计算水平下 PPD 的振动光谱指认

modes	Calc. / ( $\text{cm}^{-1}$ )		Expt. / ( $\text{cm}^{-1}$ )			descriptions	Assignment / (PED / %)
	a	b	FT-Raman	FT-TR	R-Raman <sup>c</sup>		
$\nu_8$	3 034	2 900				$\text{CH}_3(\text{C}_{16})_{\text{s}}$ ym. stretch	$\nu\text{CH}_3(\text{C}_{16})(87.8)$
$\nu_9$	1 777	1 724	1 712 vw	1 713		$\text{C}_3\text{O}_4$ stretch	$\nu\text{C}_3\text{O}_4(67)$
$\nu_{10}$	1 723	1 674	1 674 s	1 674	1 676	$\text{C}_1\text{O}_2$ stretch	$\nu\text{C}_1\text{O}_2(68.8)$
$\nu_{11}$	1 635	1 592	1 597 s	1 597	1 596	$\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_{10}/\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_9$ stretch + ring CH in plane bend	$\nu\text{C}_6\text{C}_5\text{C}_{10}(27.8)/\nu\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_9(22.1)+\delta\text{ring CH}(42.5)$
$\nu_{13}$	1 520	1 484	1 491 vw			ring CH in-plane bend	$\delta\text{ring CH}(89.4)$
$\nu_{14}$	1 478	1 445	1 450 vw	1 450		ring CH in-plane bend	$\delta\text{ring CH}(89.2)$
$\nu_{15}$	1 463	1 431	1 421 vw	1 419		$\text{H}_{17}\text{C}_{16}\text{H}_{19}$ scissor + $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ in-plane bend	$\rho_{\text{s}}\text{H}_{17}\text{C}_{16}\text{H}_{19}(71.7)+\delta\text{C}_{16}\text{H}_{18}(9.3)$
$\nu_{19}$	1 338	1 314	1 319 vw	1 317		$\text{C}_5\text{C}_6/\text{C}_8\text{H}_9$ stretch + ring CH in plane bend	$\nu\text{C}_5\text{C}_6(29.2)/\nu\text{C}_8\text{H}_9(14.2)+\delta\text{ring CH}(36.9)$
$\nu_{20}$	1 295	1 274	1 288 w	1 288		$\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_5$ asym. stretch + methyl umbrella + ring CH in-plane bend	$\nu\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_5$ methyl umbrella (10.7) + $\delta\text{ring CH}(17.2)$
$\nu_{21}$	1 208	1 192	1 186 vw			ring CH in-plane bend	$\delta\text{ring CH}(71.2)$
$\nu_{22}$	1 186	1 172				ring CH in-plane bend	$\delta\text{ring CH}(74.2)$
$\nu_{23}$	1 174	1 161	1 161 m	1 165	1 158	$\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_5$ sym. stretch + ring CH/methyl inplane bend	$\nu\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_5(33.4)+\delta\text{ring CH}(21.1)/\delta\text{methyl}(27.4)$
$\nu_{28}$	1 015	1 012	1 001 vs	1 003		ring CH out of plane bend	$\gamma\text{ring CH}(80.7)$
$\nu_{32}$	899	903			894	$\text{C}_{16}\text{C}_3\text{C}_1$ sym. stretch + $\text{H}_{17}\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ in-plane bend	$\nu\text{C}_{16}\text{C}_3\text{C}_1(34.1)+\delta\text{H}_{17}\text{C}_{16}\text{H}_{18}(23.8)$
$\nu_{34}$	802	813	787 vw	787		ring CH out of plane bend + $\text{C}_5\text{C}_1\text{O}_2\text{C}_3$ out of plane deformation + $\text{C}_{16}\text{H}_{17}$ in-plane bend	$\gamma\text{ring CH}(52.4)+\gamma\text{C}_5\text{C}_1\text{O}_2\text{C}_3(34.9)+\delta\text{C}_{16}\text{H}_{17}(4.5)$
$\nu_{35}$	714	730	706 m	706	705	ring CH out of plane bend + $\text{C}_5\text{C}_1\text{O}_2\text{C}_3$ out of plane deformation + methyl in-plane bend	$\gamma\text{ring CH}(56.3)+\gamma\text{C}_5\text{C}_1\text{O}_2\text{C}_3(32.4)+\delta\text{methyl}(7.8)$

注: a: B3LYP/6-311+G(d, p) 计算值; b: 校正值 =  $7.7 + 0.9987 \times$  计算值; c: PPD 在 266.0 nm 激发波长下, 环己烷溶剂中的共振拉曼光谱; vs: 最强峰; s: 强峰; m: 中等峰; w: 弱峰; vw: 最弱峰;  $\delta$ : 面内弯曲振动;  $\gamma$ : 面外弯曲振动;  $\nu$ : 伸缩振动;  $\rho$ : 剪式振动; sym: 对称; asym: 反对称; PED: 势能分布 (>10%)。

### 3.3 电子光谱研究

图 3 是 PPD 在环己烷和乙腈溶剂中的紫外吸收光谱。共振拉曼光谱实验所选的激发波长如图中的箭头所示, 分别为 239.5、245.9、252.7、266 nm 和 273.9 nm。由图 3 可见, 随着溶剂极性增大, 吸收光谱发生了蓝移的现象, 说明溶剂极性对 PPD 的电子跃迁产生了一定的影响。

表 2 是 B3LYP-TD/6-311++G(d, p) 计算水平下 PPD 的电子跃迁能 ( $\Delta E$ ) 和振子强度 ( $f$ )。由表 2 数据可见, 在 200~400 nm 紫外光谱区域, 计算得到的气相振子强度值  $f=0.1908$ , 与环己烷溶剂中的实验值 ( $f=0.1046$ ) 稍有差别, 说明在 PPD 的激发态电子跃迁中, 存在溶剂效应的影响。

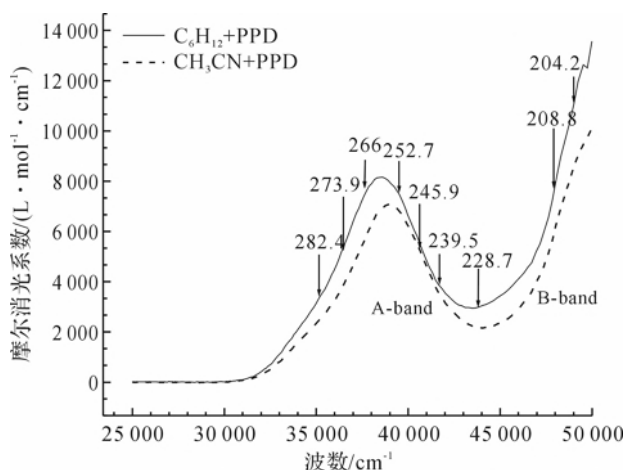


图 3 PPD 在环己烷和乙腈中的紫外吸收光谱

表 2 在气相条件下计算得到的 PPD 电子跃迁能( $\Delta E$ )和振子强度( $f$ )

激发态	电子跃迁能/nm		电子跃迁	振子强度 $f$		轨道(系数)
	计算值	实验值(环己烷中)		计算值	实验值(环己烷中)	
$S_2$ (A)	298		$n \rightarrow \pi^*$	0.010 3		36 $\rightarrow$ 40(−0.100 31)
			$\pi \rightarrow \pi^*$			37 $\rightarrow$ 40(−0.244 64)
			$\pi \rightarrow \pi^*$			37 $\rightarrow$ 42(−0.103 63)
			$\pi \rightarrow \pi^*$			38 $\rightarrow$ 40(0.627 20)
			$n \rightarrow \pi^*$			39 $\rightarrow$ 41(−0.133 87)
$S_3$ (A)	289		$n \rightarrow \pi^*$	0.002 8		36 $\rightarrow$ 40(0.342 13)
			$\pi \rightarrow \pi^*$			38 $\rightarrow$ 40(0.184 66)
			$n \rightarrow \pi^*$			39 $\rightarrow$ 41(0.548 22)
			$n \rightarrow \pi^*$			39 $\rightarrow$ 42(−0.127 78)
			$\pi \rightarrow \pi^*$			37 $\rightarrow$ 40(0.613 94)
$S_4$ (A)	276	259	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.190 8	0.104 6	38 $\rightarrow$ 40(0.233 69)
			$\pi \rightarrow \pi^*$			38 $\rightarrow$ 41(0.100 80)
			$n \rightarrow \pi^*$			39 $\rightarrow$ 41(−0.152 34)
			$n \rightarrow \pi^*$			36 $\rightarrow$ 40(0.579 13)
			$\pi \rightarrow \pi^*$			37 $\rightarrow$ 40(−0.153 04)
$S_5$ (A)	254		$n \rightarrow \pi^*$	0.007 9		39 $\rightarrow$ 41(−0.348 09)

表 2 中,气相计算条件下,PPD 最高占有分子轨道(HOMO,轨道 39)是氧原子上的孤对电子所形成的非键轨道  $n$ ,第二(HOMO-1,轨道 38)和第三最高占有分子轨道(HOMO-2,轨道 37)是  $\pi$  成键轨道  $\pi_{H-1}$  和  $\pi_{H-2}$ 。第一(LUMO,轨道 40)、第二(LUMO+1,轨道 41)和第三最低空价键轨道(LUMO+2,轨道 42)均为  $\pi^*$  反键轨道, $\pi_{L-2}^*$ 、 $\pi_{L-1}^*$ 、 $\pi_L^*$ 。其中 276 nm 附近的吸收带被指认为是  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  和  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  和  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$  的跃迁引起的。前线分子轨道跃迁如图 4 所示。

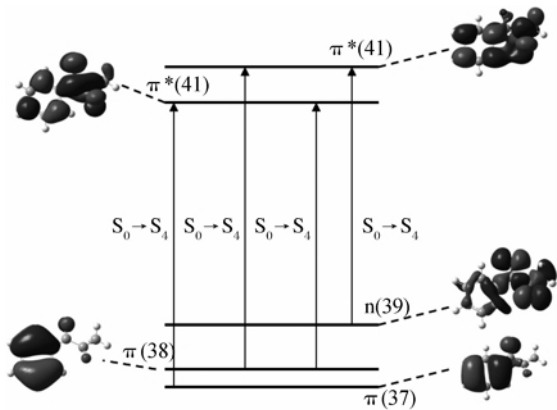


图 4 PPD 电子跃迁分子轨道图

3.4 共振拉曼光谱

PPD 在环己烷和乙腈溶剂中不同激发波长下的共振拉曼光谱示于图 5。图 6 示出了 PPD 在环己烷溶剂中波长 245.9 nm 和 266 nm 下的共振拉曼光谱及其光谱指认。

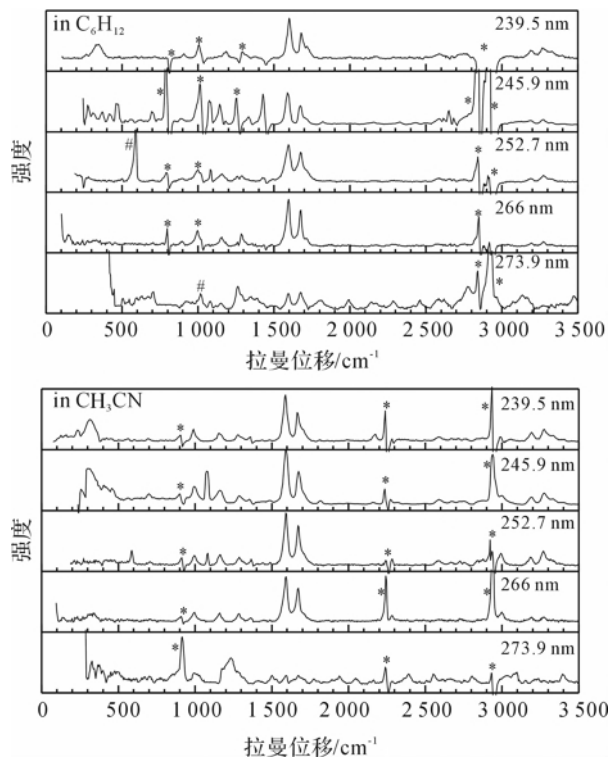


图 5 不同激发波长下 PPD 在环己烷和乙腈溶剂中的共振拉曼光谱

在图 5 中,239.5、245.9、252.7、266 nm 和 273.9 nm 波长下共振拉曼光谱对应于电子吸收光谱中的 A-带吸收,其强度模式主要隐含了  $S_4$  态激发态结构动力学信息。

由图 6 可知,A-带的共振拉曼光谱可以被指认为 Franck-Condon 区域中 5 个活性振动模的基频、

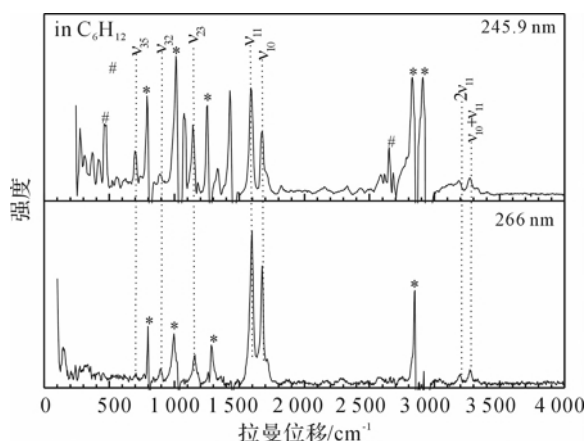


图6 245.9 nm 和 266 nm 下 PPD 在环己烷溶剂中共振拉曼光谱的指认

倍频和组合频:  $\nu_{10}$  ( $C_1O_2$  的伸缩振动)、 $\nu_{11}$  ( $C_6C_5C_{10}/C_7C_8C_9$  伸缩振动+环上 CH 的面内摇摆)、 $\nu_{23}$  ( $C_3C_1C_5$  对称伸缩振动+环上 CH/甲基的面内摇摆)、 $\nu_{32}$  ( $C_{16}C_3C_1$  对称伸缩振动+ $H_{17}C_{16}H_{18}$  面内摇摆)、 $\nu_{35}$  (环上 CH 的面外弯曲+ $C_5C_1O_2C_3$  面外变形+甲基面内弯曲)。其中  $\nu_{10}$  ( $C_1O_2$  的伸缩振动)和  $\nu_{11}$  ( $C_6C_5C_{10}/C_7C_8C_9$  伸缩振动+环上 CH 的面内摇摆)对激发态结构起决定作用,它们的基频、倍频和组合频占据了共振拉曼光谱强度的绝大部分,这说明 PPD 的  $S_1$  (态激发态结构动力学主要沿  $C=O$  的伸缩振动、环上  $C=C$  的伸缩振动和环上  $C-H$  的面内摇摆等反应坐标展开。

#### 4 结 论

本文采用密度泛函理论方法,结合共振拉曼光谱技术研究了 1-苯基 1,2-丙二酮(PPD)的 A 带电子激发和 Franck-Condon 区域结构动力学,得出如下结论:

a) 气相条件下,PPD 的稳定构型是非平面型的,属于  $C_1$  点群。理论计算的优化结果和傅里叶拉曼实验的结果的对比证实了这一点。

b) PPD 的电子吸收光谱表明,其电子吸收的跃迁主体是  $\pi \rightarrow \pi^*$  的跃迁,归属为 A-电子吸收带,该吸收带对  $S_1$  态 Franck-Condon 区域激发态结构有主要作用。

c) A-电子吸收带的共振拉曼光谱可以指认为  $C=O$  的伸缩振动、环上 CC 的伸缩振动、环上 CH 的摇摆振动、甲基的面内摇摆振动、和  $C=O$  的面外变形振动。其中  $C=O$  伸缩振动、环上 CC 的伸缩振动和环上 CH 的面内摇摆的基频、倍频和组合频占据了共振拉曼光谱强度的绝大部分,这说明 A-

带 Franck-Condon 区域激发态结构动力学主要沿  $C=O$  伸缩振动和环上 CC 的伸缩振动和环上 CH 的面内摇摆等反应坐标展开。

#### 参考文献:

- [1] Miller A G, Meade S J, Gerrard J A. New insights into protein crosslinking via the Maillard reaction: structural requirements, the effect on enzyme function, and predicted efficacy of crosslinking inhibitors as anti-ageing therapeutics[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2003, 11(6): 843-852.
- [2] Meade S J, Miller A G, Gerrard J A. The role of dicarbonyl compounds in non-enzymatic crosslinking: a structure-activity study[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2003, 11(6): 853-862.
- [3] Kida T, Michinobu T, Zhang W, et al. A facile synthesis of novel types of cyclodextrin derivatives by insertion of an aromatic dicarbonyl spacer into a permethylated  $\alpha$ -cyclodextrin skeleton[J]. *Chemical Communications*, 2002(15): 1596-1597.
- [4] Pawlikowski M, Zgierski M Z, Orlandi G. Absorption and emission spectra of molecules subject to hindered internal rotation with an application to  $\alpha$ -dicarbonyls[J]. *Chemical Physics Letters*, 1984, 105(6): 612-616.
- [5] Arnett J F, Newkome G, Mattice W L, et al. Excited electronic states of the  $\alpha$ -dicarbonyls[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96(14): 4385-4392.
- [6] Gómez-Zavaglia A, Fausto R. Matrix-isolation and solid state low temperature FT-IR study of 2, 3-butanedione (diacetyl)[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 661: 195-208.
- [7] Lopes S, Gómez-Zavaglia A, Lapinski L, et al. Matrix-isolation FTIR spectroscopy of benzil: probing the flexibility of the CC torsional coordinate[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(40): 8256-8263.
- [8] Shen Q, Hagen K. Molecular structures and conformations of phenylglyoxal and 1-phenyl-1, 2-propanedione as determined by gas-phase electron diffraction[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(5): 985-988.
- [9] Toukoniitty E, Mäki-Arvela P, Kuusisto J, et al. Solvent effects in enantioselective hydrogenation of 1-phenyl-1, 2-propanedione[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 192(1): 135-151.
- [10] Mikkola J P, Toukoniitty B, Toukoniitty E, et al. Utilisation of on-line acoustic irradiation as a means to counter-effect catalyst deactivation in heterogeneous catalysis[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, 11(3): 233-239.

- [11] Schroeder W, Arenas G, Vallo C. Monomer conversion in a light-cured dental resin containing 1-phenyl-1, 2-propanedione photosensitizer[J]. *Polymer International*, 2007, 56(9): 1099-1105.
- [12] Leonard N J, Mader P M. The influence of steric configuration on the ultraviolet absorption of 1, 2-diketones[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72(12): 5388-5397.
- [13] Lopes S, Gómez-Zavaglia A, Lapinski L, et al. Conformational flexibility, UV-induced decarbonylation, and FTIR spectra of 1-phenyl-1, 2 propanedione in solid xenon and in the low temperature amorphous phase[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(25): 5560-5570.
- [14] Jian J W, Zhang H B, Chen C Q, et al. Resonance Raman spectroscopic and density functional theory investigation of the excited state structural dynamics of 2-mercapto-1-methylimidazole [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(4): 582-589.
- [15] 许宗平, 赵彦英, 王惠钢, 等. N-甲基吡咯-2-甲醛激发态结构动力学及其溶剂效应的共振拉曼光谱和密度泛函理论研究[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(1): 62-72.
- [16] Foresman J B, Frisch M J. GAUSSIAN 03[M]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003.

## Study on Vibrational Spectrum and Theoretical Investigation of 1-Phenyl-1,2-Propanedione

FAN Rui-xue, XUE Jia-dan, WAN Jun-min, ZHAO Yan-ying

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

**Abstract:** Electronic absorption spectrum of 1-phenyl-1,2-propanedione (PPD) was gained in cyclohexane and acetonitrile solvent. In combination of Time-dependent Density Functional Theory (TD-DFT) B3LYP-TD/6-311++G (d, p), transition subject of absorption band A was identified to be  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Resonance Raman spectra under 5 different excitation wavelengths of PPD Band A were obtained. Structural dynamics of Franck-Condon region of absorption band A was studied in combination of DFT. The resonance spectra were assigned to five fundamental frequencies, frequency multiplication and combined frequencies in Franck-Condon region, where  $C_1=O_2$  stretching vibration,  $C_6C_5C_{10}/C_7C_8C_9$  stretching vibration and in-plane rocking  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$  on the ring CH had the largest contributions to Raman spectrum intensity. This indicates structural dynamics of PPD in  $S_1$  excited state mainly spreads along the three reaction coordinates.

**Key words:** 1-phenyl-1,2-propanedione; structural dynamics in excited state; density functional theory; resonance Raman spectra

(责任编辑: 许惠儿)