

5-甲基-2-庚烯-4-酮激发态结构动力学的 共振拉曼光谱研究

徐祝兵, 薛佳丹, 郑旭明

(浙江理工大学化学系, 杭州 310018)

摘要: 获取了反式-5-甲基-2-庚烯-4-酮(5M2H4O)分别在甲醇、乙腈以及环己烷三种不同极性溶剂中的电子吸收光谱和共振拉曼光谱。探讨了在不同极性溶剂中 A-带共振拉曼光谱 Franck-Condon(FC)区域的短时动力学。在 B3LYP/6-31+G(p) 计算水平下得到了 5M2H4O 的电子跃迁、几何结构及振动频率。结果表明最强吸收带(A-带 220 nm)的跃迁主体归属为 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L}^*$ 。结合理论计算及傅里叶拉曼和傅里叶红外实验对共振拉曼光谱的 7 个基频振动模进行了指认。C=C 伸缩振动(ν_{16})和 C=O 伸缩振动(ν_{15})对共振拉曼光谱强度贡献最大,这表明该激发态的结构动力学主要沿着 C=C 伸缩(ν_{16})和 C=O 伸缩振动(ν_{15})反应坐标进行。

关键词: 5-甲基-2-庚烯-4-酮; 电子跃迁; 密度泛函理论; 激发态结构动力学; 共振拉曼光谱

中图分类号: O643.12

文献标志码: A

0 引言

几十年来,对于 α - β 共轭烯酮的光化学和光物理过程的探讨从未间断,尤其是对该系列化合物中结构最简单的丙烯醛的 S_1 和 T_1 态的研究^[1-4]。CASSCF 理论计算^[3]表明,丙烯醛激发态结构的最主要变化是 C=C 双键和 C=O 双键的拉长以及连接两个双键之间的 C—C 单键的缩短,这些变化是由于 $\pi\pi^*$ 跃迁导致 C=C, C=O 的弱化。另外, Lee 等^[5]研究了 α - β 共轭烯酮(醛)的取代基效应。他们用飞秒时间分辨电光紫外光谱和高水平的理论计算来探索丙烯醛(AC)、丁烯醛(CR)、丁烯酮(MVK)、异丁烯醛(MA)四种物质的甲基取代效应动力学的影响。分子受激发后很快离开 S_{2-FC} 到达 S_2 ($\pi\pi^*$),经过势能面交叉点(S_2/S_1)驰豫到 $S_{1,min}$ (时间大约为 50~200 fs),再经过另外一个锥形交叉点到达 S_0 。甲基的取代会影响驰豫速率和回到基态的时间,但是他们的激发态结构动力学信息都是基本一致的。

链式 α - β 共轭烯酮分子中的羰基和碳碳双键共

轭结构是核酸嘧啶碱基分子的重要子结构。因此,研究 α - β 共轭烯酮激发态结构动力学对洞察核酸嘧啶碱基分子激发态快速内转换的微观动力学机制具有重要意义^[6-9]。李磊^[9]对环己烯酮激发态结构动力学的研究表明, $O=C-C=C$ 共轭结构主导了嘧啶碱基在液相中 S_n 和 S_n 态锥形交叉或振动耦合。本文利用共振拉曼技术并结合 TD-DFT 计算研究反式-5-甲基-2-庚烯-4-酮的激发态结构动力学,考察取代基对链式 α - β 共轭烯酮分子激发态结构动力学的影响,为嘧啶碱基激发态快速内转换的微观动力学机制研究提供依据。

1 实验和理论计算

1.1 试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

5-甲基-2-庚烯-4-酮,分子式: $C_8H_{14}O$,分子量: 126.2, >99.0%,光谱纯,东京化成工业株式会社;环己烷,分子式: C_6H_{12} ,分子量: 84.16, 99.9%,光谱纯, TEDIA 公司;乙腈,分子式: CH_3CN ,分子量: 41.01, 99.9%,光谱纯, TEDIA 公司;甲醇,分子式:

CH₃OH,分子量:32.04,99.9%,光谱纯,天津市永大化学试剂有限公司。

1.1.2 实验仪器

Cary 50 型紫外可见分光光度计(美国 varian 公司),Nicolet 960 型傅立叶变换拉曼光谱仪(美国 Thermo 公司),Nicolet Avatar 370 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司),共振拉曼光谱仪(自制)。

1.2 实验方法

用环己烷、乙腈、甲醇做溶剂,反式-5-甲基-2-庚烯-4-酮(5M2H4O)的浓度约为 $6 \sim 7.00 \times 10^{-3}$ mol/L(根据不同的激发波长调整样品浓度,获得更强的拉曼信号)。共振拉曼的实验方法请参考文献^[10]。由 Nd:YAG 脉冲纳秒激光器产生 266.0、354.7、532.0 nm 激光,它们通过 H₂ 受激拉曼位移管产生 217.8、223.1、228.7 nm 激光。采用流动循环的方式进样,经 80 到 120 s 收集后的拉曼信号为一张谱图,信号经多次(20~25 个)累加,最后得到共振拉曼光谱。光谱的振动模与溶剂的已知振动模值比较来校正,用 origin3.5 软件减去光谱中溶剂的拉曼峰,再用 origin5.0 拉宽基线得到样品在各种不同溶剂中的共振拉曼光谱。

1.3 理论计算

在 B3LYP/6-31+G(d)水平上计算获得 5M2H4O 的基态几何结构及简谐振频率,电子跃迁能在所有量子化学计算均由 Gaussian 09W 程序包完成^[11]。

2 结果与讨论

2.1 几何结构和电子光谱

在 B3LYP/6-31+G(d)水平上计算得到 5-甲基-2-庚烯-4-酮基态几何结构见图 1,它以反式构型存在,属于 C₁ 点群。

5M2H4O 在甲醇、乙腈和环己烷溶剂中的紫外吸收光谱见图 2。图中箭头所指出的 3 个波长是共振拉曼实验所选用的激发波长,分别为 217.8、223.1、228.7 nm。在以上 3 种溶剂中的最大吸收波长(λ_{\max})分别位于 220、222、224 nm。这表明溶剂的极性和(或者)氢键效应对 5M2H4O 的 A 带电子跃迁能只有很微弱的影响。

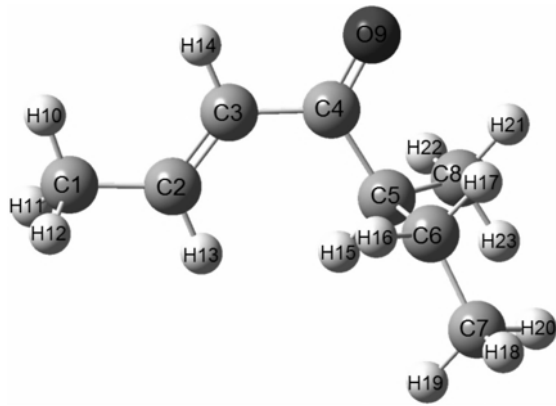


图 1 5M2H4O 的几何结构图

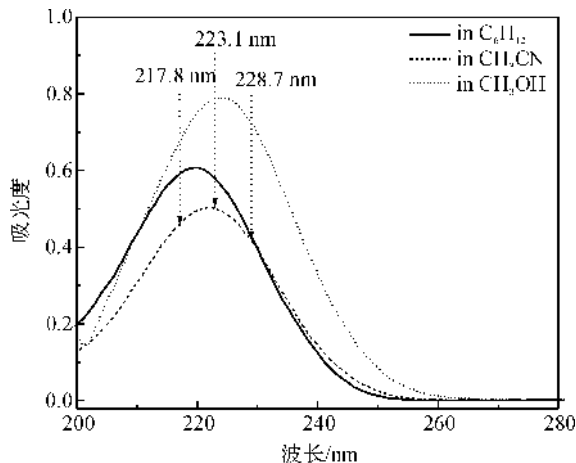


图 2 5M2H4O 的紫外吸收光谱

表 1 列出的是实验和在 B3LYP-TD/6-31+G(d)计算水平下 5M2H4O 的电子跃迁能(ΔE)和振子强度(f),在 200~400 nm 紫外光谱区域,实验得到的 $\lambda_{\max} = 220.0$ nm(环己烷溶剂中),这与计算得到的明态 $S_2(\pi\pi^*)$ 态在 212 nm 处($f=0.4178$)基本吻合。5M2H4O 的电子跃迁轨道如图 3 所示。在单重态轨道中,第二最高分子占据轨道-轨道 34 是 π 成键轨道,最低分子未占据轨道-轨道 36 是 π^* 反键轨道,它们之间的跃迁归属为 S_2 的 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L}^*$ 轨道跃迁。最高占据轨道(轨道 35)为 n 轨道,它与轨道 36 之间的 $n_{H-1} \rightarrow \pi_{L}^*$ 跃迁在 343 nm 处的吸收带是一个暗态,记为 $S_1(n_{H-1}\pi_{L}^*)$ 态。从图 3 中我们知道 5M2H4O 在 220 nm 附近的光激发动力学是 C=C 和 C=O 双键的 π 电子的变化引起的。

表 1 在 B3LYP/6-31+G(d)计算水平下所得的电子跃迁(气相条件)

State(C1)	orbitals	character	transition energies/nm(eV)		Oscillator strength f	
			Calc.	Expt.	Calc.	Expt.
S1(A)	35→36(0.70) 33→36(0.11)	$n \rightarrow \pi_{L}^*$	343(3.61)		0.0007	
S2(A')	34→36(0.67) 35→37(-0.10)	$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L}^*$	212(5.84)	220.0(5.61)	0.4178	
S3(A')	35→37(0.69)	$n \rightarrow Ryd_{L+1}^*$	203(6.11)		0.0058	

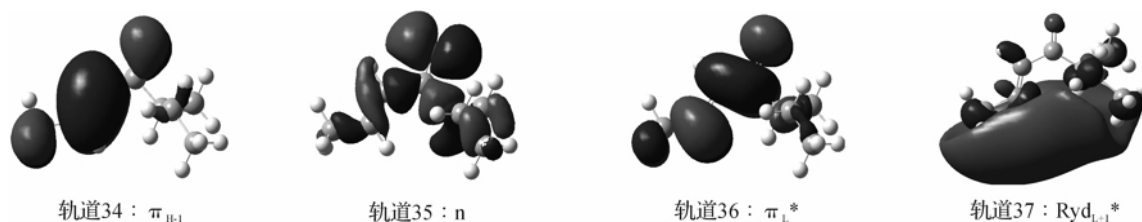


图 3 5M2H4O 的电子跃迁轨道图

2.2 振动光谱分析

为了更好地开展共振拉曼光谱指认和激发态结构动力学研究,在 B3LYP/6-31+G(d) 计算水平上计算了 5M2H4O 的拉曼光谱,并测定了 FT-IR 和 FT-Raman 光谱。如图 4 所示,实验得到的光谱图像与计算得到的光谱吻合比较好。根据振动频率的红外和拉曼活性,并对照 FT-IR 和 FT-Raman 的

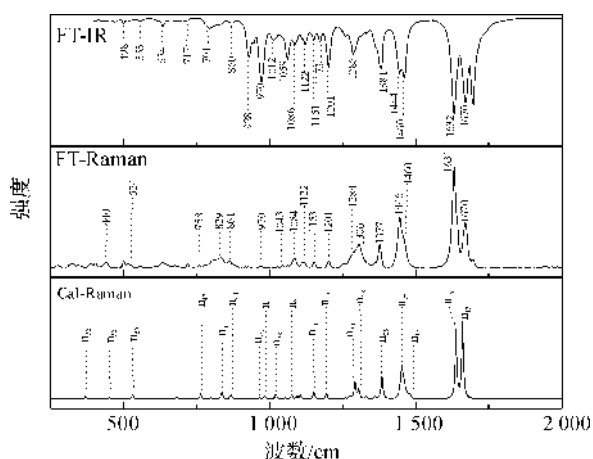


图 4 FT-IR、FT-Raman(纯液体溶液)和 B3LYP/6-31+G(d)计算 Raman 的比较

表 2 在 B3LYP/6-31+g(d)理论计算的振动频率和 FT-Raman 实验振动频率,以及在 228.7 nm 激发波长下共振拉曼谱带的指认

Mode	Computed(cm^{-1})		Exp(cm^{-1})			descriptions
	a	b	FT-Raman	FT-IR	R-Raman ^c	
ν_1	171	3 003				C_2H_{13} str
ν_2	3 163	2 996				C_3H_{14} str
ν_3	3 137	2 971				$\text{H}_{21}\text{C}_8\text{H}_{23}$ asym str
ν_4	3 123	2 958				$\text{H}_{22}\text{C}_8\text{H}_{23}$ asym str
ν_5	3 119	2 954				C_1H_{10} str
ν_6	3 113	2 949				$\text{H}_{18}\text{C}_7\text{H}_{20}/\text{H}_{22}\text{C}_8\text{H}_{23}$ asym str
ν_7	3 100	2 936				$\text{H}_{18}\text{C}_7\text{H}_{19}$ asym str
ν_8	3 076	2 914				$\text{H}_{11}\text{C}_1\text{H}_{12}$ asym str
ν_9	3 074	2 912				$\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}$ asym str
ν_{10}	3 056	2 895				C_8-3H sym str
ν_{11}	3 050	2 890				C_7-3H sym str
ν_{12}	3 039	2 880				$\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}$ sym str
ν_{13}	3 033	2 874				C_1-3H sym str
ν_{14}	3 032	2 873				C_5H_{15} str
ν_{15}	1 729	1 662	1 670(s)	1 670	1 677	C_4O_9 str
ν_{16}	1 705	1 636	1 631(vs)	1 632	1 637	C_2C_3 str

实验值,对 5M2H4O 的振动光谱进行了指认,结果见表 2。表 2 列出了 5M2H4O 的实验(FT-Raman、FT-IR 和 R-Raman)和计算所得振动频率及其光谱指认。

由表 2 可知 5M2H4O 一共有 63 个振动模,全部属于 A。在 $0\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,具有拉曼活性的 FT-Raman 实验振动模有 6 个,分别是 440 、 524 、 758 、 829 、 861 cm^{-1} 和 970 cm^{-1} ,它们与计算拉曼振动模中的 450 、 530 、 763 、 835 、 865 cm^{-1} 和 965 cm^{-1} 分别一一对应。因此 440 、 524 、 758 、 829 、 861 cm^{-1} 和 970 cm^{-1} 的振动模可以分别指认为 ν_{51} 、 ν_{50} 、 ν_{47} 、 ν_{45} 、 ν_{44} 和 ν_{42} 。类似的,在 $1\,000\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 区域, $1\,084$ 、 $1\,153$ 、 $1\,201\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,284\text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰与计算中的 $1\,075$ 、 $1\,152$ 、 $1\,195\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,291\text{ cm}^{-1}$ 对应,并可以指认为 ν_{37} 、 ν_{34} 、 ν_{33} 和 ν_{30} 。在 $1\,300\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 区域, $1\,306\text{ cm}^{-1}$ 是个很宽的峰形,它与计算的 $1\,304\text{ cm}^{-1}$ (ν_{29}) 对应; $1\,377$ 、 $1\,446\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,383$ 、 $1\,451\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,479\text{ cm}^{-1}$ (ν_{25} 、 ν_{22} 和 ν_{17}) 分别对应。两个最主要的振动模 $1\,631$ 、 $1\,670\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,636$ 、 $1\,662\text{ cm}^{-1}$ 分别对应,可以相应的指认为 ν_{16} 和 ν_{15} ,它们是傅里叶拉曼中最强的两个峰。

表 1 续

Mode A	Computed(cm^{-1})		Exp(cm^{-1})			descriptions
	a	b	FT-Raman	FT-IR	R-Raman ^c	
ν_{17}	1 536	1 479	1 460(w)	1 460		$\text{H}_{18}\text{C}_7\text{H}_{20}$ scissor
ν_{18}	1 529	1 473				$\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}/\text{H}_{18}\text{C}_7\text{H}_{20}$ scissor
ν_{19}	1 523	1 467				$\text{C}_8-3\text{H}/\text{C}_7-3\text{H}$ in plane bend
ν_{20}	1 516	1 461				$\text{C}_8-3\text{H}/\text{C}_7-3\text{H}$ in plane bend
ν_{21}	1 511	1 456				$\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}/\text{H}_{19}\text{C}_7\text{H}_{20}$ scissor+ C_8-3H in plane bend
ν_{22}	1 506	1 451	1 446(s)	1 444		C_1-3H in plane bend
ν_{23}	1 499	1 445				C_1-3H in the plane bend
ν_{24}	1 436	1 386				$\text{C}_8-3\text{H}/\text{C}_7-3\text{H}$ umbrella
ν_{25}	1 433	1 383	1 377(m)	1 381	1 365	C_1-3H umbrella
ν_{26}	1 430	1 381				$\text{C}_1-3\text{H}/\text{C}_7-3\text{H}$ umbrella
ν_{27}	1 408	1 360				$\text{C}_3\text{H}_{15}/\text{C}_6\text{H}_{16}$ bend
ν_{28}	1 375	1 329				C_5H_{15} bend+ $\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}$ torsion
ν_{29}	1 348	1 304	1 306(m)		1 299	C_3H_{14} bend
ν_{30}	1 334	1 291	1 284(w)	1 286		C_5H_{15} wagging+ C_2H_{13} bend+ $\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}$ torsion
ν_{31}	1 315	1 273				$\text{C}_5\text{H}_{15}/\text{C}_2\text{H}_{13}$ bend+ $\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}$ torsion
ν_{32}	1 298	1 258				C_5H_{15} wagging+ C_6H_{17} bend
ν_{33}	1 229	1 195	1 201(w)	1 201	1 198	$\text{C}_8-3\text{H}/\text{C}_7-3\text{H}$ in plane bend+ $\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}$ rocking
ν_{34}	1 183	1 152	1 153(w)	1 151		C_1H_{10} bend+ $\text{H}_{21}\text{C}_8\text{H}_{23}$ rocking
ν_{35}	1 133	1 104				$\text{C}_1\text{H}_{10}+\text{C}_3\text{H}_{14}$ bend+ C_8-3H in plane bend
ν_{36}	1 121	1 094				C_5H_{15} bend+ $\text{C}_7-3\text{H}/\text{C}_8-3\text{H}$ in plane bend
ν_{37}	1 100	1 075	1 084(w)	1 086		C_2H_{13} wagging+ C_1-3H in plane bend
ν_{38}	1 077	1 052				C_5H_{15} wagging+ C_3H_{14} bend
ν_{39}	1 042	1 021		1 012		C_6C_7 str+ C_8H_{21} bend
ν_{40}	1 015	994				$\text{C}_3\text{H}_{14}/\text{C}_2\text{H}_{13}$ wagging
ν_{41}	1 002	983				C_6H_{16} bend+ C_1-3H in plane bend
ν_{42}	982	965	970(vw)	970		$\text{C}_7-3\text{H}/\text{C}_8-3\text{H}$ in plane bend+ $\text{C}_5\text{H}_{15}/\text{C}_6\text{H}_{17}$ bend
ν_{43}	957	940				C_2H_{13} bend+ C_1-3H in plane bend
ν_{44}	877	865	861(w)	860		$\text{C}_2\text{C}_3/\text{C}_2\text{H}_{13}$ bend+ C_1-3H in plane bend
ν_{45}	844	835	829(w)			$\text{C}_3\text{H}_{14}/\text{C}_2\text{H}_{13}$ wagging+ C_4 out of plane bend
ν_{46}	804	797				$\text{C}_3\text{H}_{14}/\text{C}_2\text{H}_{13}$ wagging+ C_7-3H in plane bend
ν_{47}	766	763	758(vw)			$\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}$ rocking+ C_7-3H in plane bend
ν_{48}	679	681				$\text{C}_3\text{H}_{14}/\text{C}_2\text{H}_{13}$ wagging+ C_4 out of plane bend
ν_{49}	644	648				C_4 out of plane bend+ C_8-3H in plane bend
ν_{50}	517	530	524(vw)	524	488	$\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}$ rocking+ C_8H_{23} bend
ν_{51}	431	450	440(w)			$\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ scissor
ν_{52}	343	368			370	C_4O_9 bend+ $\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}$ rocking+ C_7-3H in plane bend
ν_{53}	312	339				$\text{C}_8-3\text{H}/\text{C}_7-3\text{H}$ in plane bend
ν_{54}	296	324				$\text{H}_{21}\text{C}_8\text{H}_{22}/\text{H}_{18}\text{C}_7\text{H}_{20}$ rocking
ν_{55}	247	279				C_7-3H in plane bend
ν_{56}	221	254				C_3 out of plane bend+ C_1-3H in plane bend
ν_{57}	218	252				$\text{C}_8-3\text{H}/\text{C}_7-3\text{H}$ in plane bend
ν_{58}	207	241				C_2H_{13} bend+ $\text{H}_{11}\text{C}_1\text{H}_{12}$ rocking+ C_8-3H in plane bend
ν_{59}	161	198				C_1-3H in plane bend
ν_{60}	153	191				$\text{H}_{21}\text{C}_6\text{H}_{23}/\text{H}_{10}\text{C}_1\text{H}_{12}$ rocking
ν_{61}	89	131				Deformation
ν_{62}	83	126				$\text{H}_{16}\text{C}_6\text{H}_{17}/\text{H}_{19}\text{C}_7\text{H}_{20}$ rocking
ν_{63}	22	69				C_4O_9 bend+ $\text{C}_8-3\text{H}/\text{C}_7-3\text{H}$ in plane bend

注:*a*:用 B3LYP/6-31+G(*d*)计算;*b*:校正值=48.94+0.931 6(计算值);*c*:数据源自 228.7 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;sym:对称;asym:反对称。

2.3 共振拉曼光谱分析

图 5 展示的是 228.7 nm 波长下该物质在 3 种溶剂中的共振拉曼展开图,并对主要特征性的振动频率进行了指认。从图中可以知道 $C_2=C_3$ 伸缩振动(ν_{16})在不同极性溶剂中峰的位置和强度都没有改变,而 $C_4=O_9$ 伸缩振动(ν_{15})这个振动模在溶剂从环己烷、乙腈到甲醇的变化中发生了微弱的红移,以至于在极性很强的甲醇溶液中几乎看不到 ν_{15} 的峰。228.7、223.1、217.8 nm 3 个波长下 5M2H4O 在环己烷中的 A 带共振拉曼光谱全图示于图 6,拉曼光谱强度没有变化,所以激发波长对结构动力学没有影响。

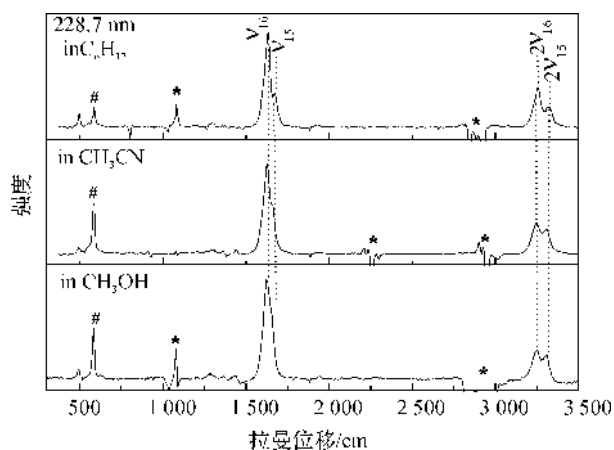


图 5 5M2H4O 在环己烷、乙腈和甲醇中的
共振拉曼光谱图

注: * 表示扣减位置, # 表示激光线

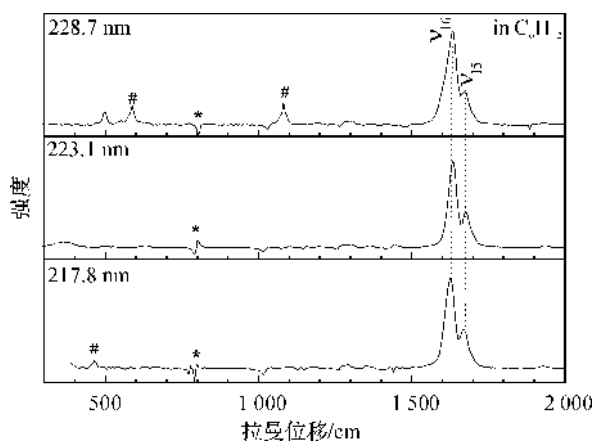


图 6 5M2H4O 在不同激发波长下的共振拉曼光谱图

注：*表示扣減位置，#表示激光線

图 7 给出的是 223.1 nm 波长下 5M2H4O 在 0 ~ 7 000 cm^{-1} 范围内环己烷溶剂中共振拉曼的详细指认图。普图中的大多数峰可被指认为 7 个基频及其倍频和组合频, 即 ν_{15} ($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动), ν_{16} ($\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动), ν_{25} (C_1-3H 伞式运动), ν_{29} (C_3H_{14} 面内摇摆), ν_{33} ($\text{C}_8-3\text{H}/\text{C}_7-3\text{H}$ 面内摇摆)

+H₁₆C₆H₁₇ 面内摆动), ν_{50} (H₁₆C₆H₁₇ 面内摆动 + C₈H₂₃ 面内摇摆) 和 ν_{52} (C₄O₉ 面内摇摆 + H₁₆C₆H₁₇ 面内摆动 + C₇ - 3H 面内摇摆)。 ν_{25} 、 ν_{29} 、 ν_{33} 、 ν_{50} 和 ν_{52} 这 5 个基频振动膜的强度非常弱, 光谱中几乎没有它们的倍频或组合频信息, 所以以上 5 个振动膜对 5M2H4O 的激发态反应结构动力学几乎不产生影响。可以看到对激发态动力学结构起决定性作用的最主要两个振动模式是 ν_{16} 和 ν_{15} , 它们的基频、倍频及和 ν_{25} 的组合频占据了 A 带共振拉曼光谱强度的绝大部分, 且 ν_{16} 的强度要比 ν_{15} 强得多。这也说明了 5M2H4O 的在 FC 区域的结构动力学主要由 C₂ = C₃ 伸缩振动(ν_{16})和 C₄ = O₉ 伸缩振动(ν_{15})来支配。另外, ν_{16} 和 ν_{15} 的倍频相对强度没有发生改变, 所以分子被激发到 S_{2, FC} 后电子波包是含时的, 且电子波包是线性地沿着 C₂ = C₃ 伸缩振动(ν_{16})和 C₄ = O₉ 伸缩振动(ν_{15})来进行的。

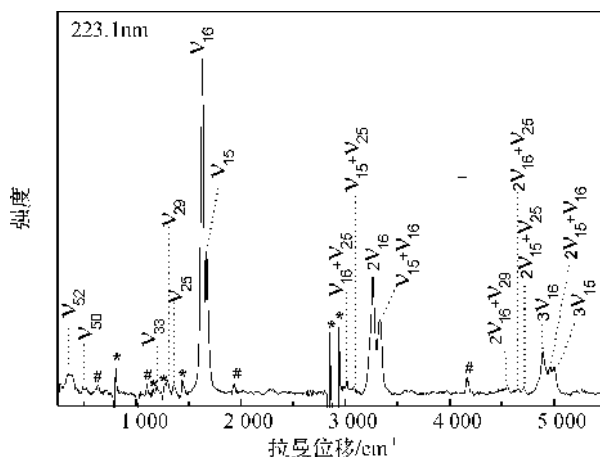


图 7 5M2H4O 的共振拉曼光谱指认图

注：* 表示扣减位置，# 表示激光线

5M2H4O 的倍频 ν_{16} 的变化与 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ 跃迁的特点有关, 这种跃迁使得 C=C 双键被大大的削弱, 所以 $S_2(\pi\pi^*)$ 势能面在 FC 区域沿着 C=C 反应坐标进行的时候速率很快, 导致 $S_2(\pi\pi^*)$ 态的 C=C 有很大的键级改变从而形成 C—C 单键。这与碘甲烷的 C—I 伸缩振动模的强倍频变化很类似, 碘甲烷在激发后的 $n_1 \rightarrow \sigma_{C-I}$ 跃迁使 C—I 直接断裂^[12-13]。另外, 联想到了与 5M2H4O 的 A 带共振拉曼光谱的强度模式非常相似的 I₂-烯烃复合物的电子转移带的共振拉曼光谱强度模式^[14-15]。I₂-烯烃复合物的共振拉曼光谱强度主要由 I—I 和 C=C 伸缩振动模式的倍频 ($n\nu_{C=C}$ and $m\nu_{I-I}$) 和组合频 ($n\nu_{C=C} + m\nu_{I-I}$) 贡献的, 这表明 I—I 和 C=C 键同时发生强烈的键级改变, 从而使得 C=C 和 I—I 键断裂形成了 I—C 键。而 C=O 双键的伸缩振动也

保持着一定的强度是由于有效的振动-电子耦合或 S_n/S_π 态混合引起的,所以在分子激发后可能发生 S_n 和 S_π 的势能面交叉,使 $C=O$ 双键也被拉长^[16-17]。因此,我们认为 5M2H4O 在被激发以后将沿着 $C=C$ 和 $C=O$ 双键大幅度伸长以的反应坐标进行。

3 结 论

采用理论计算和实验相结合的方法对光谱进行了指认,用共振拉曼实验技术研究了 5M2H4O 在 FC 区域的结构动力学信息,得出如下结论:

a) 5M2H4O 在甲醇、乙腈以及环己烷 3 种不同极性溶剂中的电子吸收光谱谱带形状和最大吸收峰位置没有太大的差异,说明溶剂对 UV 图及电子跃迁没有显著的影响。它的最强吸收带归属为 S_2 的 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ 轨道跃迁,实验得到的 $\lambda_{max} = 222.0 \text{ nm}$ (环己烷溶剂中),这与计算得到的明态 $S_2(\pi\pi^*)$ 态在 $\lambda_{max} = 212 \text{ nm}$ 较为吻合。

b) 溶剂极性对拉曼光谱会有微弱的影响,当极性由弱到强发生变化时 $C=O$ 伸缩振动(ν_8)会发生小幅度的红移,尤其是在甲醇溶剂中时 ν_{16} 和 ν_{15} 两个振动模式几乎耦合。

c) 5M2H4O 的 A 带共振拉曼光谱中 $C=C$ 伸缩振动(ν_{16})、 $C=O$ 伸缩振动(ν_{15})的基频,倍频和组合频占据了绝大部分,这表明 5M2H4O 在 FC 区域的激发态初始反应坐标是 $C=C$ 伸缩振动(ν_{16})、 $C=O$ 伸缩振动(ν_{15}),且这两个反应坐标是含时的,是线性地沿着 $C=C$ 伸缩振动和 $C=O$ 伸缩振动来进行的。 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ 跃迁的特点使得 $C=C$ 双键被大大的削弱从而形成 C_2-C_3 单键,而有效的振动-电子耦合或 S_n/S_π 态势能面交叉使 $C=O$ 双键也被拉长。

参考文献:

- [1] Coe J D, Ong M T, Levine B G, et al. On the extent and connectivity of conical intersection seams and effects of three-state intersections[J]. J Phys Chem A, 2008, 112(49): 12559-12567.
- [2] Fantacci S, Migani A, Olivucci M. CASPT2//CASSCF and TD-DFT//CASSCF Mapping of excited state isomerization path of a minimal model of the retinal chromo-

- phore[J]. J Phys Chem A, 2004, 108(7): 1208-1213.
- [3] Fang Wei-hai. A CASSCF study on photodissociation of acrolein in the gas phase[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(36): 8376-8384.
- [4] Shinohara H, Nishi N. Laser photofragmentation dynamics of an acrolein supersonic molecular beam at 193 nm[J]. J Chem Phys, 1982, 77(1): 234-245.
- [5] Lee A M D, Coe J D, Ullrich S, et al. Substituent effects on dynamics at conical intersections: α , β -enones[J]. J Phys Chem A, 2007, 111(47): 11948-11960.
- [6] 隋晓娟. 氨基尿嘧啶及子结构的激发态动力学的共振拉曼光谱研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
- [7] 李明娟. 嘧啶类衍生物的光诱导反应动力学研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [8] 汪 勇. 杂环酮类化合物溶剂效应的共振拉曼光谱研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [9] 李 磊. 环己烯酮类化合物的电子激发态和激发态势能面交叉动力学研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
- [10] 李少鹏, 吴光明, 郑旭明. I_2 -环己烯复合物的共振拉曼光谱和密度泛函理论计算研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(8): 1495-1498.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian09[M]. Wallingford, CT: Gaussian Inc, 2009.
- [12] Imre D, Kinsey J L, Sinha A, et al. Chemical dynamics studied by emission spectroscopy of dissociating molecules[J]. J Phys Chem, 1984, 88(18): 3956-3964.
- [13] Wang P G, Zeigler L D. Polarization analysis of the 266-nm excited resonance Raman spectrum of methyl iodide[J]. J Phys Chem, 1993, 97(13): 3139-3145.
- [14] Zheng X M, Fang W H, Phillips D L. Resonance Raman and ab initio investigation of I_2 -olefin complexes[J]. Chem Phys Lett, 2001, 342(3): 425-433.
- [15] 朱宏峰, 郑旭明. I_2 -1-己烯复合物电子转移振动重组能的共振拉曼强度分析[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(10): 1921-1925.
- [16] 许宗平, 赵彦英, 郑旭明, 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): 65-72.
- [17] 许宗平, 赵彦英, 郑旭明, 等. 2-乙酰基-1-甲基吡咯激发态结构动力学及溶剂效应的共振拉曼光谱和密度泛函理论计算[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(4): 772-780.

Resonance Raman Spectrum Study on Excited State Structural Dynamics of 5-Methyl-2-Heptylene-4-Ketone

XU Zhu-bing, XUE Jia-dan, ZHENG Xu-ming

(Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper obtains electronic absorption spectrum and resonance Raman spectrum of trans-5-methyl-2-heptylene-4-ketone (5M2H4O) in three different polar solvents - methyl alcohol, acetonitrile and cyclohexane, discusses Franck-Condon (FC) regional short-time dynamics under different polar solvents and A-absorption band and calculates the electron transition, geometric structure and frequency of vibration of 5M2H4O under B3LYP/6-31+G(*p*) calculation level. The result shows that the transition subject of the strongest absorption band (A-band 220nm) belongs to $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$. This paper identifies seven fundamental frequency vibration modes of resonance Raman spectrum according to theoretical calculation and Fourier-Raman and Fourier infrared experiment. C=C stretching vibration (ν_1) and C=O stretching vibration (ν_1) make the greatest contribution to Raman spectral intensity. This shows that the structural dynamics of this excited state is mainly conducted along C=C stretching (ν_1) and C=O stretching vibration (ν_1) reaction coordinate.

Key words: 5-methyl-2-heptylene-4-ketone; electron transition; density functional theory; excited state structural dynamics; resonance Raman spectrum

(责任编辑: 许惠儿)