

共价三嗪骨架红外光谱的密度泛函理论计算

周密

伊犁师范大学新疆凝聚态相变与微结构实验室 新疆 伊宁 835000

摘要：共价三嗪骨架材料 (CTF) 在材料制备、工业应用等方面上被广泛应用。共价三嗪骨架材料 (CTF) 性质的进一步研究分析也变得更为必要。采用密度泛函理论方法，在得出的红外光谱图基础上分析了其结构性质，得出了对于红外光谱的低频区来说，以 C-C 单键的伸缩振动为主，C-N 键的伸缩振动也有贡献。在高波数段，通常是含有多种振动方式，如对 C-C 称伸缩振动、C-H 平面外摇摆振动、C-N 扭曲振动及面内筒式振动等。可以说，不同分子的振动模式导致不同频率的振动。分子随着红外光谱频率的不断变化，分子的振动形式也发生变化。这些理论研究能够为实际上的应用提供一些理论支持和参考。

关键词：共价三嗪骨架 (CTF)；密度泛函理论 (DFT)；红外光谱

几十年的漫长探索，多孔材料开辟了全新多样的领域，经历了从天然到人工，从简单到复杂，无机到有机，无序到有序的发展^[1]。而根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的标准，根据孔径尺寸的大小可将多孔材料分为三类：大孔材料 (> 50nm)、介孔材料 (2 ~ 50nm) 和微孔材料 (<2nm)^[2-3]。共价三嗪骨架材料 (CTF) 是近年发展起来的一种高性能材料。作为多孔材料的一种，最主要的结构特征是具有平面 π -共轭性质的芳香 1, 3, 5-三嗪环。由于此三嗪环能够与芳环产生共轭作用进而显著降低体系能量，也提高了整体分子的物理化学稳定性^[4]。而且，由于三嗪基团的引入，使得共价三嗪骨架 (CTF) 具有高的氮含量，丰富的氮含量会导致杂原子效应，分子骨架的杂原子效应可以大大提高共价三嗪骨架 (CTF) 在多个领域的应用性能，因此共价三嗪骨架 (CTF) 材料成为一种备受研究者青睐的新型材料^[5-6]。作为多孔有机聚合物 (POPs) 的子类型之一。共价三嗪骨架分子 (CTF) 既包含多孔材料共有的显著特性，更有其独有的元素结构所带来的优异性能。

关于对共价三嗪骨架 (CTF) 材料各项性能研究都颇有进展。例如在理论方面：陈敏^[7]通过在含有共价有机聚合物骨架材料中引入富氮官能团，利用这官能团与金属离子产生相互作用，从而可以在苯酚与苯胺衍生物的实验中起催化作用。另外在重金属吸附领域引入含硫官能团能够起去除和检测重金属离子作用。在实验应用方面：共价三嗪骨架 (CTF) 材料已经被多行业尝试应用。例如王冬月^[8]等发现，共价三嗪骨架 (CTF) 材料可以在气体的吸附中发挥作用，可以有效地减缓全球气候变暖，缓解空气污染，解决垃圾焚烧问题。此外共价三嗪骨架 (CTF) 在负载催化剂等方面也发挥了作用，例如郑亚倩^[9]就成功的把共价三嗪骨架材料与钼催化剂结合从而应用于化学反应，体现了共价三嗪骨架 (CTF) 材料在催化方面的优异特性。虽然共价三嗪骨架 (CTF) 材料在理论与应用上已经得到了广泛的深入研究，但是在运用密度泛函理论方法层面上对共价三嗪骨架 (CTF) 分子的结构还有对振动光谱分析的报道都不够全面。由此本文想要通过研究共价三嗪骨架 (CTF) 的红外振动光谱入手。将光谱图的结果与标准值对比，进而分析原子振动方式，频率位移和谱带强度等方面的特点。所得的计算结果，可以为进一步发挥共价三嗪骨架材料的性质和作用，提供一定的数据参考，还可以验证用红外光谱来研究物质内部结构方法的可行性。

1 计算方法与模型构建

密度泛函理论 (DFT) 是用来处理含多种复杂相互作用存在的多粒子体系能量的近似方法之一，主要使用在凝聚态物理、物理化学等诸多领域，并且能够很好的近似求解问题，进而获得广泛应用。Gaussian 是一种强有力的实验工具之一，其应

用范围很广泛，也通常用来解决各个领域的问题，比如计算势能曲面及其对激发电动力的结果等等。通常都是和 Gaussview 一起连用。

本文借助 GaussianView6.0 商用软件，使用 DFT 方法、B3LYP 泛函和 6-31++G (d, p) 基组对共价三嗪骨架 (CTF) 进行结构优化和频率计算。在没有任何外加条件的情况下，使其分子内力变为零，从而使共价三嗪骨架 (CTF) 能量最小化，从而计算得到共价三嗪骨架 (CTF) 分子的振动光谱，即红外光谱。随后通过 VEDA4 软件对分子振动光谱进行分析，获得共价三嗪骨架 (CTF) 的分子势能分布 (PED)，进而得到其振动模式归属。

2 结果与讨论

2.1 对共价三嗪骨架的红外光谱理论计算

共价三嗪骨架分子有 102 个原子，主要是碳、氢、氧、氮原子。优化后的分子结构，如图 1 所示，氢原子主要和碳原子形成 C-H 单键的形式，存在于结构同一平面。另外碳碳之间有单键、双键的形态，且交替存在于环状结构中。最后由碳氮单键，碳氮双键交替形成的环状结构与 C-C、C=C 形成的结构环状结构经 C-C 单键连接成大环形。一般的碳原子与碳原子的键长一般在 1.38 ~ 1.40 之间，键角为 120°。但当碳原子分别在属于含氮结构和非含氮结构的环形时，形成的键长为 2.27 左右，键角约为 150°。C-N 键长在 1.33-1.34 之间，在氮碳原子交替中，C-N-C 角度接近 116°，N-C-N 接近 123°，N-C-C 则为 118°。最后氢原子与碳原子键长均在 1.08 附近，键角均约为 120°。

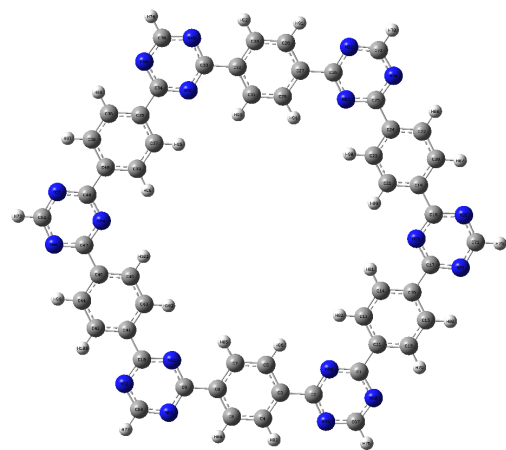


图 1 共价三嗪骨架 (CTF) 优化后的分子结构图

2.2 共价三嗪骨架红外光谱图

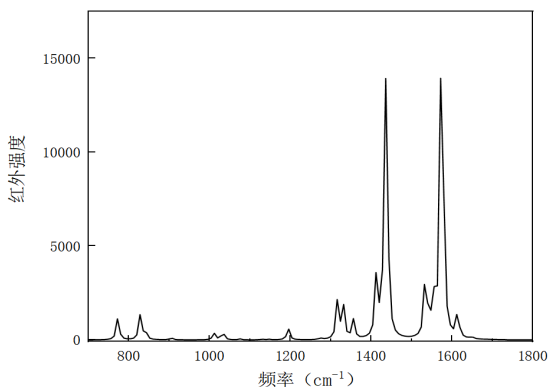


图2 优化后的共价三嗪骨架红外光谱主要区间

由图2所示为共价三嗪骨架(CTF)的红外光谱图,由于红外位移在低于 100cm^{-1} 、高于 3000cm^{-1} 时几乎不存在特征峰,因此图只展示 $0\text{cm}^{-1} \sim 1800\text{cm}^{-1}$ 波数段内的红外光谱图。

共价三嗪骨架(CTF)存在较多的谱峰,其中主要的特征峰在 424cm^{-1} 、 517.8cm^{-1} 、 779.86cm^{-1} 、 876.58cm^{-1} 、 900.06cm^{-1} 、 1058.18cm^{-1} 、 1596.12cm^{-1} 处。

2.3 振动频率及归属

表1 振动模式指认

序号	频率 (cm^{-1})	归属
1	288.12	$\text{C}_{43}\text{H}_{102}$, $\text{C}_{44}\text{H}_{99}$ 伸缩振动 $\text{H}_{101}\text{C}_{45}\text{C}_{46}\text{C}_{44}$ 二面角扭转振动
2	325.13	$\text{C}_{43}\text{H}_{102}$ 伸缩振动 $\text{H}_{102}\text{C}_{43}\text{C}_{45}$, $\text{H}_{100}\text{C}_{42}\text{C}_{44}$ 弯曲振动 $\text{H}_{101}\text{C}_{45}\text{C}_{46}\text{C}_{44}$ 二面角扭转振动
3	390.86	$\text{C}_{43}\text{H}_{102}$ 伸缩振动 $\text{H}_{102}\text{C}_{43}\text{C}_{45}$ 弯曲振动
4	424.00	$\text{H}_{102}\text{C}_{43}\text{C}_{45}$ 弯曲振动
6	456.84	$\text{N}_{52}\text{C}_{26}$ 伸缩振动
7	460.33	N_{60}C_1 伸缩振动
8	467.34	$\text{N}_{50}\text{C}_{34}\text{N}_{52}\text{C}_{34}$ 伸缩振动
9	474.21	$\text{N}_{66}\text{C}_{69}$ 伸缩振动 $\text{N}_{66}\text{C}_{69}\text{N}_{65}\text{C}_{48}$ 二面角扭转振动
10	492.81	$\text{C}_{44}\text{C}_{42}$, $\text{C}_{45}\text{C}_{43}$ 伸缩振动 $\text{N}_{66}\text{C}_{69}\text{N}_{65}\text{C}_{48}$ 二面角扭转振动
11	517.80	C_6C_4 伸缩振动
12	608.89	N_5C_{72} 伸缩振动
13	625.55	$\text{C}_{47}\text{C}_{46}$ 伸缩振动
14	654.73	$\text{C}_{14}\text{C}_{42}$, $\text{C}_{46}\text{C}_{45}$ 伸缩振动
15	700.71	$\text{N}_{57}\text{C}_{71}\text{N}_{55}$ 伸缩振动
16	754.09	$\text{C}_{12}\text{C}_1\text{C}_{13}\text{C}_{11}$ 摆动振动
17	766.89	$\text{C}_{23}\text{C}_{24}$ 伸缩振动 $\text{C}_{12}\text{C}_1\text{C}_{13}\text{C}_{11}$ 摆动振动
18	779.86	$\text{C}_{12}\text{C}_1\text{C}_{13}\text{C}_{11}$ 摆动振动 $\text{C}_{38}\text{C}_{40}$ 伸缩振动 $\text{C}_{39}\text{C}_{37}\text{C}_{35}$ 弯曲振动
19	876.58	$\text{C}_{40}\text{C}_{39}\text{C}_{37}\text{C}_{35}$ 二面角扭转振动
20	900.06	C_4C_5 弯曲振动
21	937.80	$\text{C}_{19}\text{C}_{21}$ 伸缩振动
22	953.85	$\text{C}_{28}\text{C}_{30}\text{C}_{32}$ 伸缩振动
23	973.94	$\text{C}_{28}\text{C}_{30}\text{C}_{32}\text{C}_{31}$ 伸缩振动
24	1002.67	$\text{C}_{11}\text{C}_{13}$ 伸缩振动
25	1058.18	$\text{C}_{14}\text{C}_{12}$, $\text{C}_{20}\text{C}_{22}$ 伸缩振动
26	1100.51	$\text{C}_{12}\text{C}_1\text{H}_3$ 弯曲振动
27	1596.12	$\text{H}_{77}\text{C}_{68}\text{N}_{63}$ 弯曲振动
28	1725.59	$\text{C}_{68}\text{H}_{77}$ 伸缩振动 $\text{H}_{76}\text{C}_{67}\text{N}_{60}\text{C}_1$ 二面角扭转振动
29	1750.90	C_4H_{81} 伸缩振动 $\text{H}_{80}\text{C}_{15}\text{C}_{16}$ 弯曲振动

通过 GaussianView6.0 观察共价三嗪骨架(CTF)红外光谱各谱峰的振动形式,利用 VEDA4 势能分布分析程序对其各个谱峰振动进行归属,归属情况如表1。表中第二列是 DFT 计算所得的红外光谱各谱峰的振动波数,每个谱峰所属的振动模式均在第3列中给出。观察表中得到以下结论:图中 424cm^{-1} 处的谱峰对应 $\text{H}_{102}\text{C}_{43}\text{C}_{45}$ 弯曲振动, 517.8cm^{-1} 处的谱峰对应 C_6C_4 伸缩振动, 779.86cm^{-1} 处的谱峰对应 $\text{C}_{12}\text{C}_1\text{C}_{13}\text{C}_{11}$ 摆动振动, 876.58cm^{-1} 处的谱峰对应 $\text{C}_{38}\text{C}_{40}$ 伸缩振动、 $\text{C}_{39}\text{C}_{37}\text{C}_{35}$ 弯曲振动、 $\text{C}_{40}\text{C}_{39}\text{C}_{37}\text{C}_{35}$ 二面角扭转振动, 900.06cm^{-1} 处的谱峰对应 C_4C_5 弯曲振动, 1058.18cm^{-1} 处的谱峰对应 $\text{C}_{14}\text{C}_{12}$, $\text{C}_{20}\text{C}_{22}$ 伸缩振动, 1596.12cm^{-1} 处的谱峰对应 $\text{H}_{77}\text{C}_{68}\text{N}_{63}$ 弯曲振动, 1750.90cm^{-1} 处对应 C_4H_{81} 伸缩振动、 $\text{H}_{80}\text{C}_{15}\text{C}_{16}$ 弯曲振动。

3 结论

本文介绍了共价三嗪骨架(CTF)的应用及相关研究,Gaussian 软件以及 VEDA4 软件的应用,基于对这些技术以及材料的理论调研,本论文完成了以下工作:

1) 对于红外光谱的低频区来说,以 C-C 单键的伸缩振动为主,C-N 键也有一部分伸缩振动。在高频阶段,通常是含有多种振动方式并存的方式,如对称伸缩振动、平面外摇摆振动、扭曲振动及面内筒式振动。振动的键也包含了 C-C 键 C-N 键 C-H 键等。可以说,分子随着红外光谱频率的不断变化,分子的振动形式也发生变化。

2) 现在对共价三嗪骨架(CTF)材料方面的研究以实际应用为主。本文提出了对共价三嗪骨架(CTF)材料红外光谱方面的研究。通过对不同频率下分子材料反应的振动方式的研究,能够了解到键长、键角方面的变化。这些理论研究能够为实际上的应用提供一些理论支持和参考。

参考文献

- [1] Ding S, Wang W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(2): 548-568.
- [2] Matthias Thommes; Katsumi Kaneko; Alexander V. Neimark; James P. Olivier; Francisco Rodriguez-Reinoso; Jean Rouquerol; Kenneth S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87: 1051.
- [3] Zhu L J, Zhang Y B. Crystallization of covalent organic frameworks for gas storage applications [J]. Molecules, 2017, 22: 1149-1177.
- [4] 徐琛, 付县, 喻桂朋, 潘春跃. 三嗪基共价微孔有机聚合物的研究进展 [J]. 高分子通报, 2018(06): 72-84.
- [5] Puthiaraj, Pillaiyar; Lee, Yu-Ri; Zhang, Siqian; Ahn, Wha-Seung. Triazine-based covalent organic polymers: design, synthesis and applications in heterogeneous catalysis [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 16288-16311.
- [6] Han Wang; Danni Jiang; Danlian Huang; Guangming Zeng; Piao Xu; Cui Lai; Ming Chen; Min Cheng; Chen Zhang; Ziwei Wang. Covalent triazine frameworks for carbon dioxide capture. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 22848-22870.
- [7] 陈敏. 含三嗪环共价有机聚合物的合成及其性能研究 [D]. 湖南理工学院, 2022.
- [8] 王冬月. 共价三嗪骨架材料的合成及其吸附分离二氧化碳和检测金属离子研究 [D]. 中国矿业大学, 2021.
- [9] 郑亚倩. 共价三嗪骨架材料负载纳米钨催化剂的制备及其有机催化性能研究 [D]. 云南大学, 2021.