

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

Gaussian 套裝軟體在計算化學上之應用

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2113-M-164-001-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：修平技術學院化學工程系

計畫主持人：陳培中

計畫參與人員：揭由志,劉仁煥

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 8 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

Gaussian 套裝軟體在計算化學上之應用

計畫編號：NSC-91-2113-M-164-001

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：陳培中教授 修平技術學院化學工程系

E-mail：cpcc@mail.hit.edu.tw

一、中英文摘要

本計畫係以分子軌域中之半經驗法，ab initio，及密度函數理論分別對雜環之硝基化合物及偶氮苯系列分子，就其分子結構，硝基之內轉動，激發態與最高吸收峯進行計算，並以線性迴歸之方式求得最高吸收峯之理論值與實驗值之關聯性。對雜環化合物我們選擇了 N-substituted 2-及 3-nitropyrroles, nitropyrazoles, 及 nitroimidazoles 除了求得其分子結構外，也對硝基之內轉動進行計算，我們發現這些化合物與苯環硝基化合物極為相似，內轉動的計算我們發現它們均是 V_2 型，但內轉動的能障與硝基的位置及其所接的原子有關。對偶氮苯系列分子，我們選擇了不同的取代基於不同的位置，我們發現分子結構受著取代基的影響，特別是有給電子基與得電子基時。我們也以各種計算方法求得它們的激發態，並據此求得吸收光譜中之最高吸收峯，我們發現最高吸收峯受到分子的對稱群影響，並非所有的最高吸收峯屬於 HOMO→LUMO 傳遞，我們也將實驗值與理論值以線性迴歸的方式求出，發現可以得到很好的配適方式。

Theoretical calculations of some heterocyclic compounds attached the nitro group and azobenzene derivatives, using the semi-empirical, ab initio, and density functional theory methods. Our purposes are to obtain the molecular structure of each compound, internal rotation of the nitro group, and the excited states of azobenzene derivatives and their absorption maxima. Some correlation equations of the absorption maxima between the theoretical results and the experimental data

were obtained through linear regression analyses.

For heterocyclic compounds, we selected N-substituted 2- and 3-nitropyrroles, nitropyrazoles, and nitroimidazoles. Molecular structures and internal rotation of the nitro group were calculated. We found that those molecules are quite similar to the benzene derivatives. Internal rotation of the nitro group of all molecules belongs to the V_2 barrier. The barrier height depends on the attached atom of the nitro group.

For azobenzene derivatives, we selected various substituted groups attached in different positions of the benzene rings. The molecular structures were calculated. Various theoretical methods were selected to calculate the excited states of the molecules and the absorption maxima can be determined. Calculations indicated that absorption maxima were affected by the symmetry group and not all the absorption maxima belong to the HOMO→LUMO transition. Some linear regression equations can be found when we compare the experimental and theoretical results of the absorption maxima.

二、計畫緣由與目的

我們利用高速電腦中心所提供的計算資源已完成了 10 餘個國科會計畫，特別是它所提供的 Gaussian 套裝軟體，此一軟體應用在分子軌域的計算，其精確性已舉世皆知。我們利用此一軟體及其它自購的計算軟體已經完成了 80 餘篇的著作，我們曾做了一系列的苯環硝基化合物與其它相關取代基之計算，其成果十分豐碩，我們除對硝基與苯環之關係徹底瞭解外，也瞭解各種取代基與硝基及苯環的關係，於是我們開始涉獵雜環化合物，特別是五環硝基化合物，本年度的研究

計畫我們分別對 N-substituted nitropyrroles, nitropyrazoles 及 nitroimidazoles 做了一系列的理論計算，除了探討五環的穩定性外，也對硝基在五環上面各個位置上所造成的影響做一探討，此外我們另外加入取代基於五環上面，觀察取代基與硝基的關係。硝基的內轉動是觀察硝基化合物的重要指標，它與硝基化合物的熱分解有很密切的關係，由內轉動的能障可提供我們熱分解的訊息，因此我們也將這些化合物之硝基的內轉動能障求出。

理論計算所得的結果是否值得信賴必須要有相關的實驗值佐證，因此它們之間是否存在線性關係或某種線性關係是我們所感興趣的，我們曾經發表了三篇文章探討系列化學物質之氣相生成熱之理論值與實驗值之關聯性，而得到了很好的線性迴歸方程式，因此我們將持續進行計算，找出更多的關聯性。

染料分子的分子結構及吸收光譜是一些光電產業中不可或缺的基本知識，我們選擇偶氮染料系列來探討，主要是這一系列的染料吸收光譜的數據甚多，可讓我們的計算值與實驗值比較，我們也嘗試將其關聯性求出，如其關聯性可以被發現，則我們將可預測這一系列所有分子的吸收光譜值，特別是最高吸收峯。

三、結果與討論

1. 我們利用 Gaussian 98 套裝軟體中之 Density functional theory (DFT) 之 B3LYP 方法並選用 6-311G** 基底函數將 10 個 N-substituted 2-and 3-nitropyrrole (X-2NPy (I) 及 X-3NPy (II)；其中 X=H(1), CH₃(2), OH(3), NH₂(4) 及 NO₂(5)，見圖 1) 之分子結構及硝基的內轉動求出，內轉動的結果如圖 2 所示，計算的結果發現它們的許多特性與苯環非常類似，而其硝基之內轉動均是以 V₂ 型式存在，其能障大小受到其鄰近取代基之影響，此篇文章已經發展於 J. Mol. Struct. (Theochem) 636,115,2003.

2. 同上，我們採用 DFT 之 B3LYP/6-31G* 方法對五雜環中之 Pyrazole, imidazole 及其相關的硝基異構物，進行分子結構及硝基內轉動的計算，其分子結構之示意圖如圖 3 所示，計算結果顯示它們與苯環硝基化合物類

似，就能量計算所得，nitropyrazoles 的異構物中以 4-nitropyrazole 最穩定，而 nitroimidazoles 之異構物中以 5-nitropyrazole 最穩定。我們也同時計算了硝基的內轉動，其結果如圖 4 及圖 5 所示，它們均為 V₂ 型，其中硝基內轉動之最大能障均發生在 C-NO₂ 鍵上，而並未發生在 N-NO₂ 鍵上，而並未發生在 N-NO₂ 鍵上，顯然地，硝基與 N 原子所形成的鍵結較與 C 原子所形成的鍵結弱，我們已將結果整理完成，現在正在尋求發表中。

3. 我們雖然將 88 個 imines 及 enamines 化合物之氣相生成熱求出，但我們一直無法找到足夠的實驗，依據 Castro 教授的研究指出，實驗數據愈多，則得到的關聯性愈準備，因此我們最後決定放棄此一一系列的比較，待將來有足夠的實驗數據時再來找出其關聯性。

4. 為了要得到更多偶氮化合物的分子結構及激發態的資料，我們先將順、反式偶氮苯的分子結構及其激發態求出，在求激發態時，我們除了使用 ZINDO/S 及 CIS 方法外，也同時引進了 TD (time-dependent) 方法，我們並引用了 Dunning 之 cc-Pvdz 基底函數，將偶氮苯之吸收光譜求出並將其最高吸收峯求得，我們發現 TD 的方法似乎是一個非常好的選擇，我們也將這一部份的成果投稿並發表在 J. Mol. Struct. (Theochem) 624, 191, 2003. 隨後我們做了一系列的偶氮化合物的激發態的計算，計算的數據如圖 6 及表 1 所示，我們所使用的計算資源非常龐大，幸好高速電腦中心能予以支援，才能使計算工作順利完成，從結果中我們發現並非所有的分子之最高吸收峯為 HOMO→LUMO，特別是取代基位於鄰位及間位時，我們也嘗試找出實驗值與理論值之關聯性，經過各種努力後我們得到了滿意的適配方程式，其結果如表 2 所示，此一部份的結果尚在整理中，我們也將尋求發表。

四、成果自評

本計畫之執行大都仰賴高速電腦中心的資源，由於使用者多，因此計算的速度較不易掌握，但由於高速電腦中心的大力支持，方能順利完成此計畫。經過了本年度的研

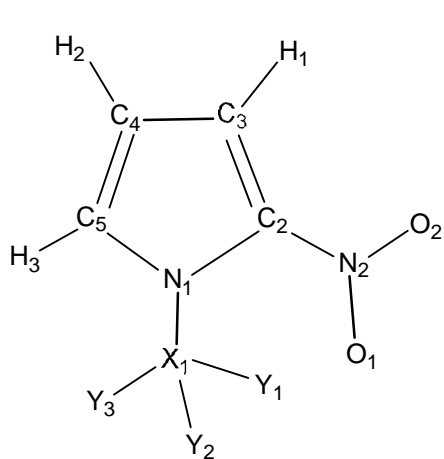
究，我們對雜環的硝基化合物有了更多的瞭解，也對硝基的內轉動型態及能障大小有所瞭解，同時更加知曉當硝基與不同的原子鍵結時會影響其內轉動之能障。對偶氮染料系料之吸收光譜學，我們可以以3種不同的計算方法求出，由於計算機的能力持續在增加中，我們發現已可用相當精密的 *ab initio* 及 DFT 方法求出，但我們也發現計算方法仍有若干的盲點尚待克服，特別是有關對稱群及 HOMO→LUMO 的部分。雖然我們一直想找出實驗值與理論計算值的關聯性，我們發現氣相生成熱可以找到很好的線性關係，我們也發現最高吸收峯也可以找到很好的線性關係，所以我們更加確信我們發展出來的線性迴歸方法可以廣泛地被應用，如果實驗值夠多，這會是一個非常好的方法去預測數個不知實驗值的化合物之特性。今年我們已發表了4篇文章，其中2篇是與本計畫有關的，我們預期還會有數篇文章會發表。

五、致謝

感謝國科會經費補助 (NSC-91-2113-M-164-001)，而高速電腦中心所提供的計算資源使我們的計算工作無慮，更值得感謝。

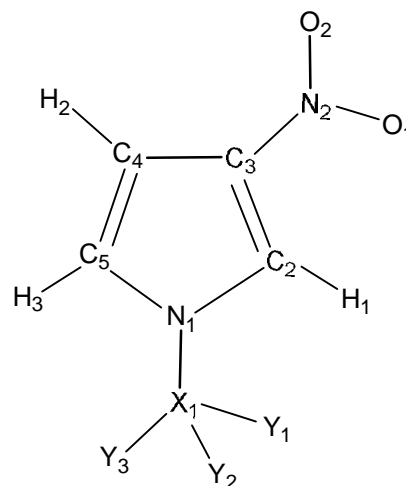
六、參考文獻

1. J. R. Sambrano, A. R. de Souza, J. J. Queralt, M. Oliva, J. Andres, *Chem. Phys.*, 264 (2001) 333.
2. A. L. Llamas-saiz, C. Foces-Foces, O. Mo, M. Yanez, E. Elguero, J. Elguero, *J. Comput. Chem.*, 16 (1995) 263.
3. R. Benassi, C. Bertarini, E. Kleinpeter, F. Taddei, S. Thomas, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 498 (2000) 201.
4. H. Yekeler, *Chem. Phys.*, 270 (2001) 391.
5. A. Szabo, V. I. Cesljevic, A. Kovacs, *Chem. Phys.*, 270 (2001) 67.
6. D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 549 (2001) 285.
7. Z. X. Chen, H. Xiao, W. Song, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 460 (1999) 167.
8. P. C. Chen, C. W. Wu, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 37 (1995) 87.
9. P. C. Chen, W. Lo, K. H. Hu, *Theor. Chim. Acta*, 95 (1997) 99.
10. P. C. Chen, W. Lo, S. C. Tzeng, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 428 (1998) 257.
11. C. I. Williams, M. A. Whitehead, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 393 (1997) 9.
12. A. El Hammadi, M. El Mouhtadi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 497 (2000) 241.
13. A. Mellouki, J. Lievin, M. Herman, *Chem. Phys.*, 271 (2001) 239.
14. P. C. Chen, S. C. Chen, *Int. J. Quantum Chem.*, 83 (2001) 332.
15. P. C. Chen, S. C. Chen, *Comput. & Chem.*, 26 (2002) 171.
16. P. C. Chen, Y. C. Chieh, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, in press.
17. P. C. Chen, J. C. Wu, *Comput. & Chem.*, 25 (2001) 117.
18. P. C. Chen, J. C. Wu, S. C. Chen, *Comput. & Chem.*, 25 (2001) 5439.
19. S. T. Lin, Y. F. Jih, P. P. Fu, *J. Org. Chem.*, 61 (1996) 5271.
20. J. Henriksen, S. Hammerum, *Int. J. Mass Spectrom.*, 179 (1998) 301.
21. X. Yao, X. Zhang, R. Zhang, M. Liu, Z. Hu, B. Fan, *Comput. & Chem.*, 25 (2001) 475.
22. J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag, New York, 1980.
23. H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, New York, 1987.
24. P. C. Chen, *J. Comput. Chem.*, 16 (1995) 945.
25. P. C. Chen, *Int. J. Quant. Chem.*, 60 (1996) 681.



N-substituted-2-nitropyrrole

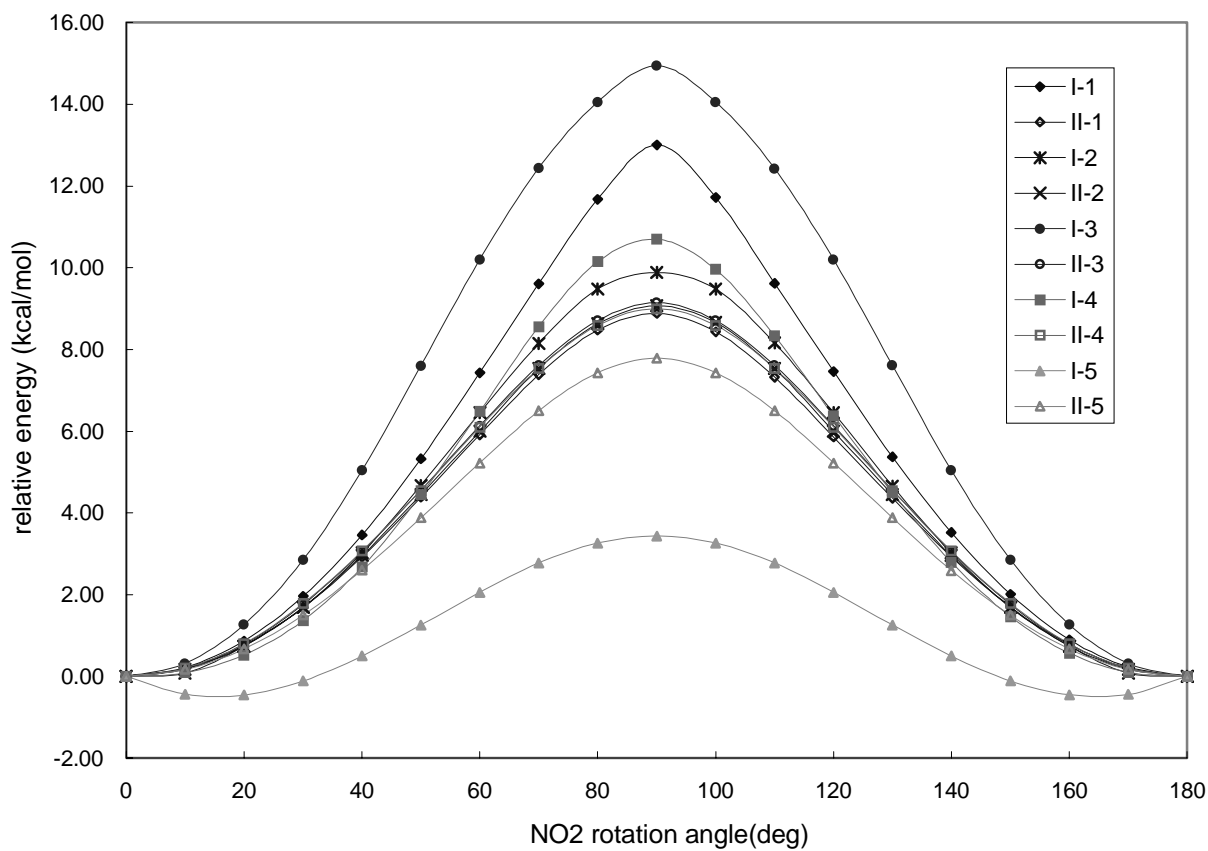
- I-1: X₁=H atom
- I-2: X₁=C atom, Y₁-Y₃=H atom
- I-3: X₁=O atom, Y₁=H atom
- I-4: X₁=N atom, Y₁, Y₂=H atom
- I-5: X₁=N atom, Y₁, Y₂=O atom



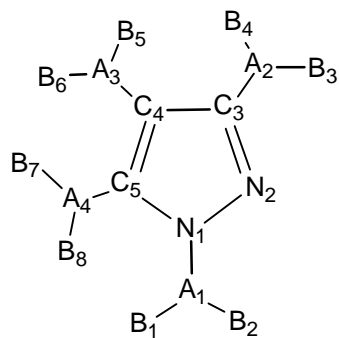
N-substituted-3-nitropyrrole

- II-1: X₁=H atom
- II-2: X₁=C atom, Y₁-Y₃=H atom
- II-3: X₁=O atom, Y₁=H atom
- II-4: X₁=N atom, Y₁, Y₂=H atom
- II-5: X₁=N atom, Y₁, Y₂=O atom

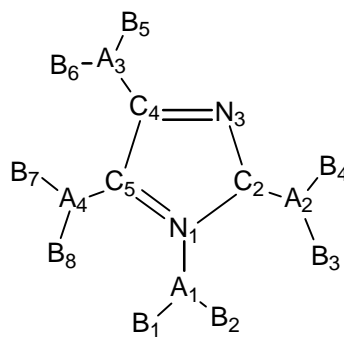
圖(1) 各種 N-Substituted nitropyrroles 之分子結構



圖(2) 各種 N-substituted nitropyrroles 之基硝之內轉動

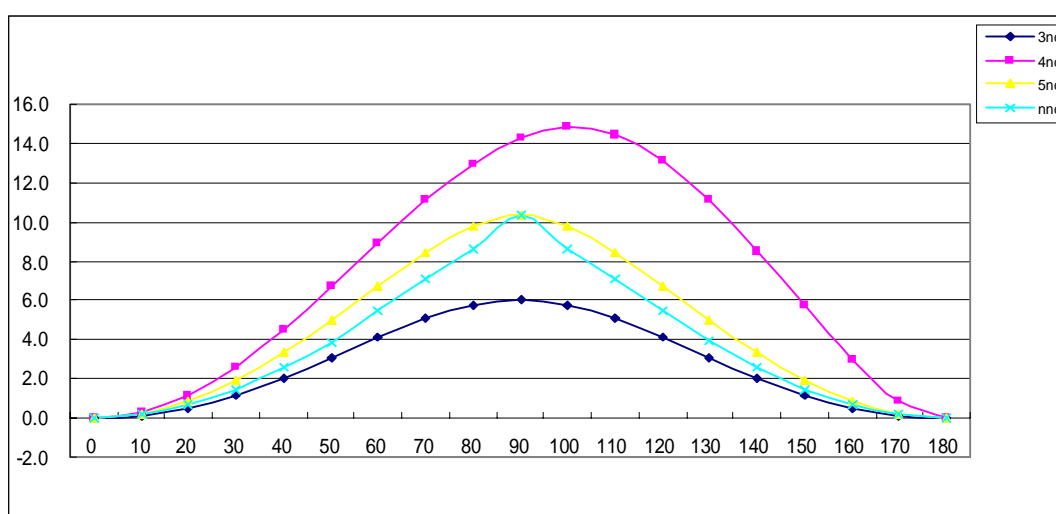


硝基咪唑



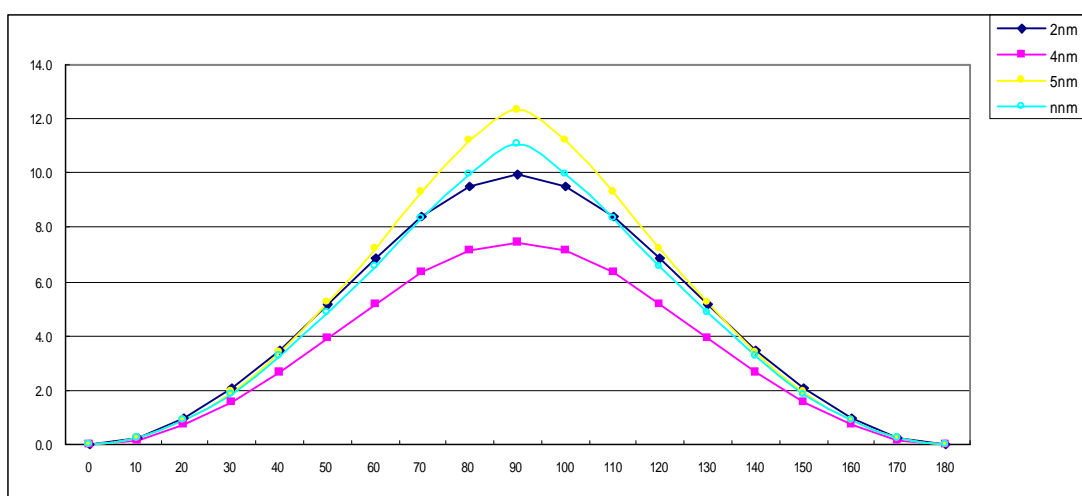
硝基咪唑

圖(3) 硝基五雜環分子結構圖(A=H 或 N ; B=O)



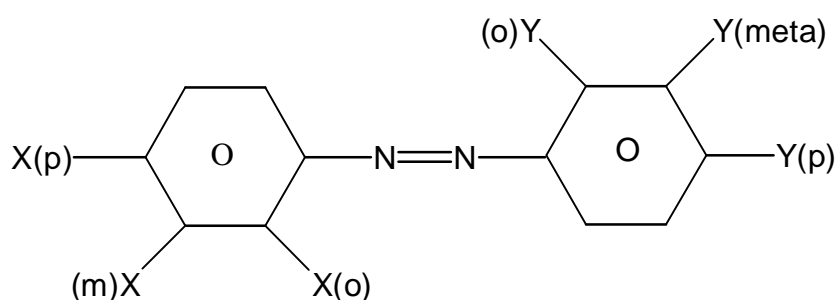
註：3nd：3-硝基吡唑 4nd：4-硝基吡唑
5nd：5-硝基吡唑 nnd：N-硝基吡唑

圖(4) 硝基吡唑異構物之硝基內轉動位能圖



註：2nm：2-硝基咪唑 4nm：4-硝基咪唑
5nm：5-硝基咪唑 nnm：N-硝基咪唑

圖(5) 硝基咪唑異構物之硝基內轉動位能圖



圖(6)各種偶氮染料之分子結構

- | | |
|--|---|
| 1, X=H, Y=NH ₂ (ortho) | 10, X=N(C ₂ H ₅) ₂ , Y=CN (ortho) |
| 2, X=H, Y=NH ₂ (meta) | 11, X=NC(C ₂ H ₅) ₂ , Y=CN (meta) |
| 3, X=H, Y=NH ₂ (para) | 12, X=N(C ₂ H ₅) ₂ , Y=CN (para) |
| 4, X=NHC ₂ H ₄ CN, Y=OMe (ortho) | 13, X=NHC ₂ H ₄ CN, Y=NO ₂ (ortho) |
| 5, X=NHC ₂ H ₄ CN, Y=OMe (meta) | 14, X=NHC ₂ H ₄ CN, Y=NO ₂ (meta) |
| 6, X=NHC ₂ H ₄ CN, Y=OMe (para) | 15, X=NHC ₂ H ₄ CN, Y=NO ₂ (para) |
| 7, X=H, Y=NO ₂ (ortho) | 16, X=NO ₂ , Y=NO ₂ (ortho) |
| 8, X=H, Y=NO ₂ (meta) | 17, X=NO ₂ , Y=NO ₂ (meta) |
| 9, X=H, Y=NO ₂ (para) | 18, X=NO ₂ , Y=NO ₂ (para) |

表(1)各種偶氮染料之最高吸收峯與強度之計算值

Compound	Transition	Absorption maximum (nm)				Oscillator strength				
		ZINDO	CIS	TD	Exp	ZINDO	CIS	TD	Exp	
1	52-53	¹ A	400.31	286.91	413.60	427	0.71	0.85	0.33	4.00
1	50-53	¹ A	--	--	312.87	427	--	--	0.61	4.00
2	52-53	¹ A	364.22	257.39	428.26	430	0.55	0.67	0.05	3.20
2	50-53	¹ A	--	--	307.94	430	--	--	0.92	3.20
3	52-53	¹ A	373.74	264.32	350.44	364	1.01	1.38	1.06	4.41
4	74-75	--	403.77	271.99	389.34	394	0.70	0.99	0.12	4.43
4	71-75	--	--	--	299.76	394	--	--	0.40	4.43
5	74-75	--	350.51	251.73	416.07	394	0.80	1.08	0.31	4.45
5	71-75	--	--	--	307.65	394	--	--	0.75	4.45
6	74-75	--	394.84	264.76	359.29	395	1.09	1.49	1.30	4.45
7	59-60	¹ A	381.19	253.80	575.55	320	0.65	1.08	0.00(¹ A ^{''})	4.30
7	58-60	¹ A	--	--	343.45	320	--	--	0.48	4.30
8	59-60	¹ A	350.86	243.75	485.01	315	0.91	1.12	0.00(¹ A ^{''})	4.20
8	58-61	¹ A	--	--	300.16	315	--	--	0.80	4.20
9	59-60	¹ A	370.04	252.61	509.75	333	1.11	1.40	0.00(¹ A ^{''})	4.40
9	58-60	¹ A	--	--	333.71	333	--	--	0.91	4.40

10	74-75	--	412.55	275.97	484.51	462	0.54	0.85	0.18	4.48
10	72-75	--	--	--	327.30	462	--	--	0.50	4.48
11	74-75	--	376.21	252.51	487.44	446	0.30	0.62	0.02	4.45
11	73-75	--	341.52	--	--	446	0.64	--	--	4.45
11	72-76	--	--	183.66	--	446	--	1.21	--	4.45
11	72-75	--	--	--	312.89	446	--	--	0.97	4.45
12	74-75	--	417.29	282.46	394.60	466	1.19	1.79	1.26	4.51
13	77-78	--	397.17	289.52	463.09	422	0.05	0.86	0.05	4.45
13	76-78	--	427.26	--	--	422	0.56	--	--	4.45
13	75-78	--	--	--	317.20	422	--	--	0.31	4.45
14	77-78	--	364.20	246.51	431.89	418	0.48	0.80	0.03	4.44
14	75-78	--	--	--	308.67	418	--	--	0.98	4.44
15	77-78	--	412.53	277.00	399.98	451	1.19	1.62	1.00	4.47
16	70-71	¹ B _u	349.46	257.54	744.92	--	0.75	0.91	0.00(¹ B _g)	--
16	69-71	¹ B _u	--	--	341.99	--	--	--	0.53	--
17	70-71	¹ B _u	325.80	245.80	317.45	--	0.95	0.99	0.67	--
18	70-71	¹ B _u	365.28	260.86	529.42	338	1.39	1.38	0.00(¹ B _g)	4.36
18	69-71	¹ B _u	--	--	343.69	--	--	--	1.05	4.36

表(2)各種偶氮染料之最高吸收峯之實驗值與理論值之關聯性

	Zindo	CIS	TD	Exp	Zindo 迴歸值	CIS 迴歸值	TD 迴歸值
1	400.31	286.91	312.87	427	417.8815	431.73	412.4231
2	364.22	257.39	307.94	430	405.4499	418.9341	400.5092
3	373.74	264.32	350.44	364	392.9271	408.825	385.8344
4	403.77	271.99	299.76	394	391.5546	381.0059	366.1412
5	350.51	251.73	307.65	394	365.3278	378.2537	368.4616
6	394.84	264.76	359.29	395	380.7729	374.7607	363.935
7	381.19	253.8	343.45	320	315.1991	292.1936	351.1995
8	350.86	243.75	300.16	315	307.3953	300.5153	296.694
9	370.04	252.61	333.71	333	339.3699	329.3474	327.505
10	412.55	275.97	327.3	462	456.8225	454.4057	460.1705
11	341.52	183.66	312.89	446	416.3186	373.5063	437.7309
12	417.29	282.46	394.6	466	457.0239	463.0416	466.5915
13	427.26	289.52	317.2	422	468.6411	469.1024	448.9564
14	364.2	246.51	308.67	418	434.5407	441.6749	433.0454
15	412.53	277	399.98	451	453.1995	457.1196	472.565
16	349.46	257.54	341.99	--	318.8128	330.7916	381.3041

17	325.8	245.8	317.45	--	279.6319	300.4325	292.1939
18	365.28	260.86	343.69	338	364.6523	372.837	370.3116
