

# $\text{XSO}_2\text{NCO}$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) 分子振动 光谱的从头算研究\* ——谐性力场和频率分布

鄢国森 薛 英 谢代前

(四川大学化学系, 成都 610064)

**摘要** 采用从头算方法以 6-31G\* 基组对  $\text{XSO}_2\text{NCO}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) 分子的振动谐性力场和红外光谱进行了研究。由最小二乘法通过拟合  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  分子的理论和实验频率优化了一套力常数校正因子, 然后将其迁移到  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  分子中, 以产生一个纯理论预测的振动基频。利用校正后的力场计算得到  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  和  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  的振动频率, 与实验值比较平均偏差分别为  $3 \text{ cm}^{-1}$  和  $5 \text{ cm}^{-1}$ 。根据用校正后力场进行简正坐标分析得到的势能分布(PED)和从头算红外光谱强度值对此二分子的振动基频的指认进行了讨论。

**关键词** 振动光谱 氟磺酰基异氰酸脂 氯磺酰基异氰酸脂 从头算

$\text{XSO}_2\text{NCO}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) 分子, 即氟或氯磺酰基异氰酸脂, 是能够转移  $-\text{NCO}$  基团的最具反应活性的分子之一, 在合成化学中占有重要的位置。由于其反应的多面性, 近年来, 它们也成了结构工作者关注的对象。气相电子衍射<sup>[1]</sup>、FT 微波光谱<sup>[2]</sup>以及从头算分子轨道方法<sup>[3]</sup>对此二分子的构象研究结果都表明在气相中只存在一个最稳定的构象——旁式结构。不多的几次红外和 Raman 光谱的实验测定结果也已发表。1970 年 Kanesaka<sup>[4]</sup>得到了  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  的液相红外和 Raman 光谱, 并对振动谱带进行了简单的基频指认。直到 1994 和 1995 年 Alvarez 等人<sup>[5,6]</sup>才又对  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  和  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  分子的远红外光谱及共振 Raman 效应进行了较为详尽的研究, 并作了一些理论计算, 但未得到完整的分子振动力场, 且振动基频的指认也有问题。本文利用从头算方法和 Pulay<sup>[7]</sup>提出的 SQM 力场校正方法研究了这两个分子的谐性力场和频率分布。

## 1 计算方法

$\text{FSO}_2\text{NCO}$  和  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  分子的几何结构优化是在 Hartree-Fock 自洽场水平上采用标准的 6-31G\* Gauss 基组由程序 Gaussian-90 完成的。并采用同样的基组计算了分子的振动力常数和红外光谱强度。为了进行简正坐标计算, 这些 Descartes 坐标力常数  $F_x$  通过自编程序被

1997-01-17 收稿, 1997-06-05 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29673029)

转变成局域内坐标下的力常数  $F_R$ . 通常使用 Pulay 提出的 SQM 方法<sup>[7]</sup>对内坐标力常数进行校正, 即

$$F_R^{\text{校正}} = C^{1/2} F_R^{\text{理论}} C^{1/2}, \quad (1)$$

其中  $C$  为对角矩阵, 其对角元  $C_{ii}$  即为第  $i$  个内坐标的校正因子. 力常数校正因子的优化过程是采用非线性最小二乘法来直接调整校正因子  $C_{ii}$  以使计算的振动频率拟合实验观测值. 最小二乘法的标准方程是<sup>[8]</sup>

$$(\tilde{J}WJ)\Delta C = \tilde{J}W\Delta\Phi, \quad (2)$$

式中  $\Delta\Phi$  的矩阵元  $\phi_i = \nu_i^{\text{obs}} - \nu_i^{\text{calc}}$ ,  $\nu_i$  是第  $i$  个振动频率;  $W$  是加权矩阵; Jacobi 矩阵元  $J_{ij} = \partial\nu_i/\partial C_j$ ;  $\Delta C$  的矩阵元就是计算出的需要调整的力常数校正因子的修改值. 本文中,  $J_{ij}$  的计算公式通过下面的推导得到: 根据分子振动理论中振动久期方程式和其他一些公式, 可得到

$$\Lambda = \tilde{L}_s U F_R^{\text{校正}} \tilde{U} L_s, \quad (3)$$

式中  $U$  是内坐标到对称坐标的变换矩阵,  $L_s$  是在对称坐标下振动久期方程的本征向量矩阵;  $\Lambda$  为本征值对角矩阵, 其对角元  $\lambda_i$  可由下式与振动频率联系起来

$$\lambda_i = 4\pi^2 C^2 \nu_i^2. \quad (4)$$

将(1)式代入(3)式中取  $\Lambda$  中的对角元  $\lambda_i$  结合(4)式就得到振动频率与校正因子的关系

$$\nu_i^2 = (4\pi^2 C^2)^{-1} \times (\tilde{L}_s U C^{1/2} F_R^{\text{理论}} C^{1/2} \tilde{U} L_s)_{ii}. \quad (5)$$

通过(5)式由  $\nu_i$  对  $C_{jj}$  求偏导数, 稍加整理得到  $J_{ij}$  的表达式如下

$$J_{ij} = (\partial\nu_i/\partial C_{jj}) = (8\pi^2 C^2 \nu_i)^{-1} \times (\tilde{L}_s U)_{ij} \times (\tilde{L}_s U C^{1/2} F_R^{\text{理论}} C^{1/2} \tilde{U} L_s)_{ij} \times C_{jj}^{1/2}. \quad (6)$$

在得到 SQM 力场后, 再按照 Wilson<sup>[9]</sup>的 GF 矩阵方法进行简正坐标分析计算出校正后的振动频率和势能分布(PED).

## 2 结果与讨论

$\text{FSO}_2\text{NCO}$  和  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  的优化结构参数与实验值列于表 1 中. 分子几何结构和原子编

表 1  $\text{XSO}_2\text{NCO}$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) 的几何结构参数<sup>a)</sup>

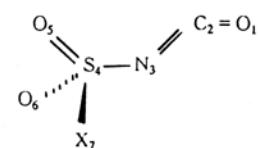
参数	$\text{X} = \text{F}$		$\text{X} = \text{Cl}$	
	<i>ab initio</i>	$\exp^{[5]}$	<i>ab initio</i>	$\exp^{[1,2]}$
$r(\text{C}_2 = \text{O}_1)$	0.113 1	0.118	0.113 1	0.123 3
$r(\text{N}_3 = \text{C}_2)$	0.121 7	0.123	0.121 9	0.114 6
$r(\text{S}_4-\text{N}_3)$	0.162 5	0.161	0.163 7	0.165 8
$r(\text{S}_4 = \text{O}_5)$	0.140 9	0.141	0.141 6	0.141 8
$r(\text{S}_4 = \text{O}_6)$	0.140 1	0.141	0.140 8	0.141 8
$r(\text{S}_4-\text{X})$	0.154 3	0.156	0.200 1	0.201 8
$\angle \text{N}_3\text{C}_2\text{O}_1$	174.6	175.0	174.6	175.6
$\angle \text{S}_4\text{N}_3\text{C}_2$	126.6	123.0	125.3	124.0
$\angle \text{O}_5\text{S}_4\text{N}_3$	110.2	101.0	109.1	109.2
$\angle \text{O}_6\text{S}_4\text{N}_3$	108.9	101.0	107.8	109.2
$\angle \text{XS}_4\text{N}_3$	97.8	-	100.4	97.9
$\angle \text{O}_5\text{S}_4\text{O}_6$	123.1	125.6	122.3	122.8
$\angle \text{O}_5\text{S}_4\text{X}$	106.8	117.0	107.4	107.8
$\angle \text{O}_6\text{S}_4\text{X}$	107.0	117.0	107.6	107.8
$\tau(\text{XS}_4\text{N}_3\text{C}_2)$	108.2	110.0	104.8	94.0

a) 键长单位为 nm, 键角单位为(°)

号如图1所示。2个分子的结构很相似,  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  中 F 原子的位置由 Cl 取代就成为  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ 。实验研究<sup>[1,2]</sup>和分子轨道方法计算<sup>[3]</sup>都表明该二分子在气相只存在一个稳定的构象——卤素原子与 -NCO 基团处在旁式位置。据此优化了旁式构象的几何参数。从表1中计算数据可看出, -NCO 基团中键长和键角的值在2个分子中很接近, 几乎未受 F 被 Cl 取代的影响。实验和计算结果都表明此二分子中不存在任何对称元素, 属于  $C_1$  点群, 因此  $3N - 6 = 15$  个振动基频的正则模式分解为 15A(IR, Raman 活性)。所选局域内坐标和对称坐标的定义见表2。

表2  $\text{XSO}_2\text{NCO}(\text{X}=\text{F}, \text{Cl})$  的局域内坐标和对称坐标

序号	局域内坐标	对称坐标	说明
1	$R_1 = r(1, 2)$	$S_1 = (2^{-1/2})(R_1 - R_2)$	NCO 对称伸展
2	$R_2 = r(2, 3)$	$S_2 = (2^{-1/2})(R_1 + R_2)$	NCO 对称伸展
3	$R_3 = r(3, 4)$	$S_3 = R_3$	SN 伸展
4	$R_4 = r(4, 5)$	$S_4 = (2^{-1/2})(R_4 - R_5)$	$\text{SO}_2$ 对称伸展
5	$R_5 = r(4, 6)$	$S_5 = (2^{-1/2})(R_4 + R_5)$	$\text{SO}_2$ 对称伸展
6	$R_6 = r(4, 7)$	$S_6 = R_6$	SX 伸展
7	$R_7 = \angle(3, 2, 1)$	$S_7 = R_7$	NCO 面内弯曲
8	$R_8 = \angle(4, 3, 2)$	$S_8 = R_8$	SNC 弯曲
9	$R_9 = (6^{-1/2})(2\angle(7, 4, 3) - \angle(5, 4, 3) - \angle(6, 4, 3))$	$S_9 = R_9$	$\text{SO}_2\text{X}$ 摆摆
10	$R_{10} = (2^{-1/2})(\angle(5, 4, 3) - \angle(6, 4, 3))$	$S_{10} = R_{10}$	$\text{SO}_2$ 扭摆
11	$R_{11} = (6^{-1/2})(2\angle(5, 4, 6) - \angle(5, 4, 7) - \angle(6, 4, 7))$	$S_{11} = R_{11}$	$\text{SO}_2$ 变形
12	$R_{12} = (2^{-1/2})(\angle(5, 4, 7) - \angle(6, 4, 7))$	$S_{12} = R_{12}$	$\text{SO}_2$ 摆摆
13	$R_{13} = (6^{-1/2})(\angle(7, 4, 3) + \angle(5, 4, 3) + \angle(6, 4, 3) - \angle(5, 4, 6) - \angle(5, 4, 7) - \angle(6, 4, 7))$	$S_{13} = R_{13}$	$\text{SO}_2$ 对称弯曲
14	$R_{14} = \rho(1, 2, 3, 4)$	$S_{14} = R_{14}$	NCO 面外弯曲
15	$R_{15} = \tau(7, 4, 3, 2)$	$S_{15} = R_{15}$	扭转

图1  $\text{XSO}_2\text{NCO}(\text{X}=\text{F}, \text{Cl})$  的几何结构

## 2.1 校正因子和力场

由于很少有 HF/6-31G\* 水平的力常数校正因子发表, 特别是对含磺酰基和 NCO 的分子, 因此,  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  和  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  分子力场校正因子不可能从其他相似分子的校正因子迁移而来。但 Durig<sup>[10]</sup>曾采用固定的校正因子: 伸展模式为 0.9, 弯曲模式为 0.8, 扭转模式 1.0 来校正 RHF/6-31G\* 的从头算力常数, 产生的校正振动频率与实验值比较误差为 5% ~ 6%。因此, 我们就以 Durig 的建议值作为力常数校正因子的初始值, 分别计算了  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  和  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  的振动频率, 结果列于表3和表4中的固定校正一栏。两分子的计算振动频率的平均误差分别由从头算结果的  $80 \text{ cm}^{-1}$  和  $73 \text{ cm}^{-1}$  降为  $33 \text{ cm}^{-1}$  和  $24 \text{ cm}^{-1}$ 。

显然, 固定校正因子所得到的振动频率误差还是太大。为了得到更可靠的力常数, 我们对校正因子通过最小二乘法进行优化。 $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  分子的实验振动频率的归属没有完全确定, 故校正因子的优化是针对  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  分子进行的。 $\text{FSO}_2\text{NCO}$  分子中扭转模式的观测频率未得到, 且该振动模式与其他模式相互作用很小, 于是在调整过程中让其校正因子保持为 1.0, 这样优化得到了独立的 13 个校正因子。考虑到  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  分子与  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  结构非常相似, 因此把上面优化得到的校正因子迁移到  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  中, 得到了除扭转模式以外的其余校正计算频率, 迁移效果非常好。然后在保持上述校正因子不变的情况下, 由  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$  分子对扭

转模式的校正因子进行了优化,再将其迁移到  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  分子中,从而给出了  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  分子中扭转模式的振动频率的理论预测值。综合起来,14 个校正因子的值列于表 5 中。得到的  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  与  $\text{CISO}_2\text{NCO}$  的 SQM 力场数据从略。

表 3  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  的计算和实验振动频率的比较<sup>a)</sup>

序号	归属	计算				实验 <sup>[5]</sup>		
		未校正	固定校正	优化校正	强度(IR)	PED/%	气相	强度
1	NCO 反对称伸展	2 505	2 376	2 274	1 554.4	$S_1(94)$	2 274	vs
2	$\text{SO}_2$ 反对称伸展	1 572	1 488	1 469	407.2	$S_4(95)$	1 472	vs
3	NCO 对称伸展	1 548	1 468	1 384	175.8	$S_2(87)$	1 382	s
4	$\text{SO}_2$ 对称伸展	1 329	1 258	1 240	264.6	$S_5(96)$	1 237	vs
5	SF 伸展	957	903	836	318.9	$S_6(85)$	839	vs
6	SN 伸展	861	801	768	196.2	$S_3(61), S_7(17)$	769	s
7	NCO 面内弯曲	721	648	644	132.3	$S_7(35), S_{13}(35)$	653	s
8	NCO 面外弯曲	686	614	605	72.5	$S_{14}(92)$	605	w
9	$\text{SO}_2$ 对称变形	580	522	531	29.8	$S_{11}(51)$	530*	
10	$\text{SO}_2$ 摆摆	562	507	513	41.3	$S_{12}(55), S_7(18)$	516	m
11	$\text{SO}_2\text{F}$ 对称弯曲	538	486	493	25.8	$S_{13}(41), S_3(20)$	501*	
12	$\text{SO}_2\text{F}$ 摆摆	394	352	369	0.7	$S_9(74), S_{11}(24)$	-	
13	$\text{SO}_2$ 扭摆	383	343	355	0.5	$S_{10}(48), S_{12}(30)$	361*	
14	SNC 弯曲	126	112	131	0.9	$S_8(96)$	133*	
15	扭转	49	49	47	0.5	$S_{15}(100)$	-	

a) 表中频率的单位为  $\text{cm}^{-1}$ , IR 强度的单位为  $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 固定校正因子: 伸展模式为 0.9、弯曲为 0.8、扭转为 1.0; 优化校正: SQM 力场; 带 \* 者为 Raman 光谱(液相)的频率

表 4  $\text{CISO}_2\text{NCO}$  的计算和实验振动频率的比较<sup>a)</sup>

序号	归属	计算				实验 <sup>[6]</sup>		
		未校正	固定校正	优化校正	强度(IR)	PED/%	气相	强度
1	NCO 反对称伸展	2 491	2 363	2 263	1 681.8	$S_1(94)$	2 260	vs
2	$\text{SO}_2$ 反对称伸展	1 536	1 455	1 435	385.4	$S_4(99)$	1 440	s
3	NCO 对称伸展	1 525	1 447	1 363	163.6	$S_2(90)$	1 361	m
4	$\text{SO}_2$ 对称伸展	1 285	1 218	1 202	267.4	$S_5(99)$	1 201	m
5	SN 伸展	849	788	756	205.8	$S_3(65), S_7(23)$	750	
6	NCO 面内弯曲	724	648	655	385.2	$S_7(13), S_6(17)$ $S_{13}(22)$	633	sh
7	NCO 面外弯曲	690	622	613	99.5	$S_{14}(38), S_7(18)$	615	w
8	$\text{SO}_2$ 变形	662	609	590	56.0	$S_{11}(28), S_{14}(51)$	597	vw
9	$\text{SO}_2\text{Cl}$ 对称变形	530	479	476	40.8	$S_{13}(32), S_{11}(18)$	479	vw
10	$\text{SO}_2$ 扭摆	472	424	434	10.6	$S_{10}(44), S_{12}(19)$	433	
11	SCI 伸展	454	421	399	0.2	$S_6(71)$	404	vw
12	$\text{SO}_2$ 摆摆	327	292	309	1.0	$S_{12}(82), S_{10}(30)$	304*	
13	$\text{SO}_2\text{Cl}$ 摆摆	299	267	280	2.1	$S_9(82), S_{11}(24)$ $S_{13}(26)$	279	
14	SNC 弯曲	128	114	132	0.9	$S_8(96)$	127*	
15	扭转	52	52	49	0.6	$S_{15}(100)$	49*	

a) 说明同表 3

表 5 校正因子

内坐标	$C_{ii}$	内坐标	$C_{ii}$	内坐标	$C_{ii}$
$R_1$	0.848 1	$R_7$	0.681 7	$R_{12}$	0.920 9
$R_2$	0.772 6	$R_8$	1.155 6	$R_{13}$	0.836 8
$R_3$	0.823 1	$R_9$	0.900 0	$R_{14}$	0.774 0
$R_4, R_5$	0.876 3	$R_{10}$	0.818 9	$R_{15}$	0.893 8
$R_6$	0.747 8	$R_{11}$	0.842 8		

## 2.2 振动频率和理论归属

$\text{FSO}_2\text{NCO}$  和  $\text{CISO}_2\text{NCO}$  分子的从头算力场由固定校正因子和优化校正因子校正后计算得到的振动频率和实验值以及红外光谱强度(未校正的力场计算所得)分别列于表 3 和表 4 中。所采用的实验光谱是分子的气相红外光谱。表中 PED 是由优化校正因子校正后的力场经 Wilson<sup>[9]</sup>GF 矩阵方法进行简正坐标分析得到的势能分布, 它和计算的红外振动强度一起构成了频率归属的基础。

从表 3 中可看出, 对  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  分子 HF/6-31G\* 从头算振动频率(未校正)与 Alvarez 的实验值<sup>[5]</sup>比较平均偏差为  $80 \text{ cm}^{-1}$ , 最大绝对误差达到  $231 \text{ cm}^{-1}$ 。这是计算中受基组大小的限制和未考虑电子组态相互作用, 故计算出的振动频率偏离观测值很大。其次, 理论力场经 Durig<sup>[10]</sup>提议的固定校正因子校正后, 计算频率(固定校正)的平均误差降为  $33 \text{ cm}^{-1}$ 。由此得到的频率归属基本上与实验一致, 可以为实验红外光谱的基频指认提供参考, 但结果仍没有达到光谱所要求的精度( $10 \text{ cm}^{-1}$ 以内)。最后, 以固定校正因子为初始值, 在其频率归属的基础上, 通过最小二乘法拟合计算频率与实验频率来调整校正因子, 得到了优化校正后的振动频率, 其平均误差为  $3 \text{ cm}^{-1}$ , 最大者为  $9 \text{ cm}^{-1}$ 。频率的计算值与实验值吻合得很好。

根据我们的计算结果(表 3 所示), 红外峰  $2\,274, 1\,382 \text{ cm}^{-1}$  很容易地分别归属于 NCO 基团的反对称和对称伸展,  $1\,472, 1\,237 \text{ cm}^{-1}$  的峰则分别由  $\text{SO}_2$  的反对称和对称伸展所贡献。 $\text{S}-\text{N}$  键伸展振动对应的峰则为  $769 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{S}-\text{F}$  伸展振动峰位于  $839 \text{ cm}^{-1}$  的高频位置。所有伸展振动频率  $\nu_1 \sim \nu_6$  的归属以及计算的峰强度都与文献[5]中实验结果相一致。低频部分( $500 \text{ cm}^{-1}$ 以下), 在气相红外光谱中未观察到, 其实验数据是取自液相 Raman 光谱的结果。我们的计算结果对  $\nu_{11} \sim \nu_{15}$  的归属与实验归属完全吻合, 而频率  $\nu_8, \nu_9, \nu_{10}$  的归属则与文献[5]不同。 $605 \text{ cm}^{-1}$  的峰 Alvarez 等人认为是由  $\text{SO}_2$  的变形振动引起的, 而我们的计算则表明该频率应归属到 NCO 的面外弯曲振动, 这与 Durig<sup>[10]</sup>等人从头算得到的三氟乙酰基异氰酸酯的 NCO 面外弯曲振动的频率为  $617 \text{ cm}^{-1}$  相近(HF/6-31G\*, 0.9 校正因子)。而  $\text{SO}_2$  弯曲振动频率应为  $530 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ), 原来归属到 NCO 面外弯曲振动的  $516 \text{ cm}^{-1}$  峰( $\nu_{10}$ )则属于  $\text{SO}_2$  的摇摆振动。至于  $\nu_7$  ( $653 \text{ cm}^{-1}$ ), 从 PED 可看出它牵涉到许多振动模式的偶合, NCO 面内弯曲的贡献稍占优势。 $\nu_{15}$  为扭转振动的贡献, 通过迁移  $\text{CISO}_2\text{NCO}$  分子的扭转振动模式的校正因子, 理论预测其频率为  $47 \text{ cm}^{-1}$ 。

对于  $\text{CISO}_2\text{NCO}$  分子(见表 4), 由从头算未经校正和固定校正的力场计算的振动频率与实验值比较, 平均误差分别为  $73 \text{ cm}^{-1}$  和  $40 \text{ cm}^{-1}$ , 差别是很明显的。在优化校正这一列, 力常数校正因子完全由  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  的校正因子迁移而来(扭转振动除外), 从而得到的计算频率没

有引进任何实验信息, 是纯理论预测的。与文献[6]相比, 表 4 中结果表明, 所有 6 个伸展振动模式  $\nu_1 \sim \nu_5$ ,  $\nu_{11}$ , 其红外峰的位置、归属及相对强度都与实验结果吻合得很好。红外谱图中的 127, 279  $\text{cm}^{-1}$  峰 ( $\nu_{14}$ ,  $\nu_{13}$ ) 分别归属于 SNC 的弯曲振动和  $\text{SO}_2\text{Cl}$  的摇摆, 计算值为 132, 280  $\text{cm}^{-1}$ 。文献[6]认为  $\nu_{12}$  为 285  $\text{cm}^{-1}$ , 而在文献[4]中此频率值空缺, 是由  $\text{SO}_2$  的摇摆振动引起的, 我们的计算值为 309  $\text{cm}^{-1}$ , 文献[6]的实验光谱中有  $\nu_{11}$  为 304  $\text{cm}^{-1}$ , 我们认为此频率实则应为  $\nu_{12}$ 。这样, 文献[6]对实验光谱的指认, 从  $\nu_7 \sim \nu_{11}$  应向下移一行, 变为  $\nu_8 \sim \nu_{12}$ , 即实验红外光谱的 597, 479, 433, 404, 304  $\text{cm}^{-1}$  等峰就被合理地分布到计算频率 590, 476, 434, 399, 309  $\text{cm}^{-1}$ 。对于  $\nu_7$ , 我们的计算值为 613  $\text{cm}^{-1}$ , 属 NCO 的面外弯曲。原实验分布该模式频率为 479  $\text{cm}^{-1}$ , 而上面的分析已将其归属  $\nu_9$ 。我们在 Alvarez<sup>[6]</sup>等人的气相红外光谱 615  $\text{cm}^{-1}$  处找到一个中等强度的峰, 此峰才应归属为 NCO 的面外弯曲振动, 即  $\nu_7$ 。 $\nu_6$  的计算值与实验值偏差较大 (22  $\text{cm}^{-1}$ ), 这可归结为该频率上多个振动模式的偶合造成了误差的积累。根据上面的频率分布,  $\text{CISO}_2\text{NCO}$  分子在计算频率和实验频率之间的平均误差为 5  $\text{cm}^{-1}$ , 可见这套力常数校正因子从结构相似的氟代分子迁移到氯代分子是成功的。

根据优化校正的 SQM 力场计算得到的振动频率和从头算红外光谱强度, 用 Gauss 函数和 Cauchy 函数的组合描述红外光谱峰的峰形曲线, 选择峰的半高宽为 50  $\text{cm}^{-1}$ , 采用 Graphtool 绘图软件绘制了  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  和  $\text{CISO}_2\text{NCO}$  的理论红外光谱图, 与实验光谱图一起分别见图 2 和图 3。

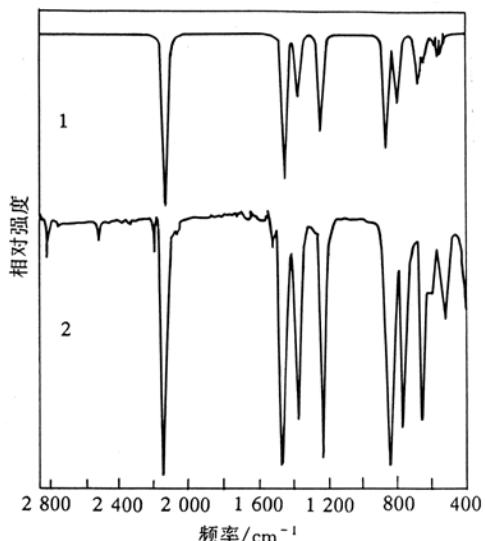


图 2  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  的计算(曲线 1)  
和实验(曲线 2)IR 光谱

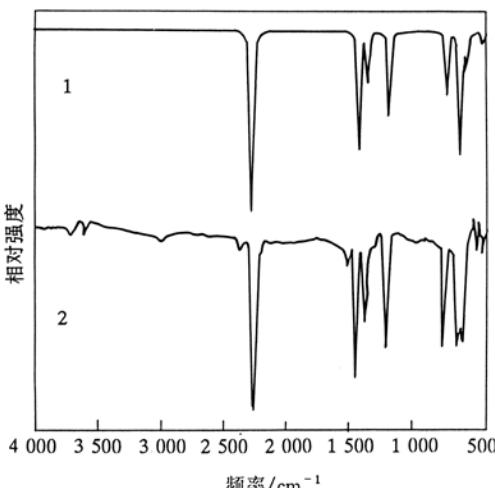


图 3  $\text{CISO}_2\text{NCO}$  的计算(曲线 1)和  
实验(曲线 2)IR 光谱

可以看出两个图中各自的计算和观测频率峰是很接近的, 这表明该二分子的理论模拟红外光谱是可信的。

## 参 考 文 献

- 1 Brunvoll J, Hargittai I, Seip R. Electron-diffraction investigation of the molecular structure of sulphonyl chloride isocyanate. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1978, 1: 299~302
- 2 Jo O L, Graybeal J D, Lovas F J, et al. Determination of the molecular structure of sulfonyl chloride isocyanate using microwave spectroscopy. *J Mol Spectrosc*, 1992, 152: 261~273
- 3 Nguyen M T, Hajnal M R, Vanquickenborne L G, et al. Structure and conformation of chlorosulfonylisocyanate and cyclopropylisocyanate. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1993, 89: 2 381~2 384
- 4 Kanesaka I, Kawai K. Infrared and Raman spectra of chlorosulfonyl isocyanate. *Bull Chem Soc Jpn*, 1970, 43: 3 298
- 5 Alvarez R M S, Cutin E H, Mack H G, et al. Vibrational and conformational study of FSO<sub>2</sub>NCO FT-IR, preresonance Raman effect, force field and theoretical calculations. *J Mol Struct*, 1994, 323: 29~38
- 6 Alvarez R M S, Cutin E H, Della Vedova C O. Conformational and bond properties of chlorosulfonyl isocyanate. *Spectrochimica Acta*, 1995, 51A: 555~561
- 7 Pulay P, Fogarasi G, Pongor G, et al. Combination of theoretical *ab initio* and experimental information to obtain reliable harmonic force constants, scaled quantum mechanical (SQM) force field for glyoxal, acrolein, butadine, formaldehyde and ethylene. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 7 037~7 047
- 8 Gans P. Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol 3. London: Heyden and Son Ltd, 1977. 101~147
- 9 Wilson E B, Decius J C, Cross P C. Molecular Vibration. New York: McGraw-Hill, 1955. 65~130
- 10 Durig J R, Guirgis G A, Krutules K A. Raman and infrared spectra, conformational stability, barriers to internal rotation, and *ab initio* calculations of trifluoroacetyl isocyanate. *J Mol Struct*, 1994, 328: 55~75