

三种有机磷农药的荧光光谱模拟研究

王莹, 范杰

(四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:对3种有机磷农药化合物分子进行了理论研究。采用量子化学B3LYP方法,对3种有机磷化合物进行几何构型优化,采用的基组水平为6-31G。并对该类化合物进行振动分析,得出稳定的基态。最后采用单激发组态相互作用(CIS)方法,在6-31G基组水平下,计算其荧光光谱。计算所得荧光光谱与文献值较吻合。所有计算均采用Gaussian03程序。

关键词:荧光光谱;量子化学;CIS

中图分类号:O641

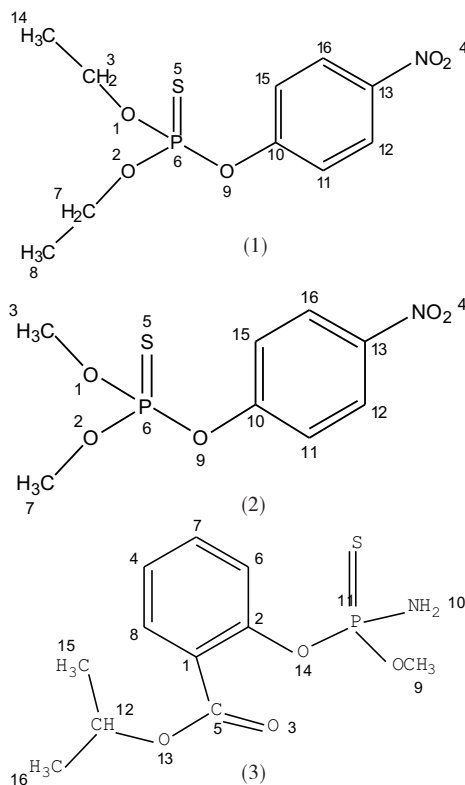
文献标志码:A

引言

从二十世纪40年代初到60年代末,全球的杀虫剂市场基本是三足鼎立的格局,即有机氯、有机磷和氨基甲酸酯三类杀虫剂并存^[1]。此时,占第一位的是有机氯,依次是有机磷和氨基甲酸酯类。到二十世纪80年代中,全球杀虫剂市场的最大变化是有机氯农药被淘汰。此时有机磷杀虫剂占第一位^[2]。目前我国应用最广泛的农药是有机磷农药^[3],有机磷农药能有效地抑制害虫、杂草及细菌的生长,促进农业产量提高,但他的缺点是毒性较高^[4],所以大量使用有机磷农药危害严重,会污染土壤、空气、环境,危害人体健康^[5-8]。为预防有机磷农药引起的危害,及时、准确的检测方法显得尤为必要。对乙基对硫磷、甲基对硫磷和水胺硫磷这3种有机磷农药进行了荧光光谱的理论研究,以期提供一种有效的检验方法。

1 量子化学计算原理与方法

荧光物质分子一般具有共轭大 π 键,结构上多个原子在同一平面。在适当的条件下可以发生分子内的电荷转移,产生强荧光。荧光产生机理可简单描述为:电



子从第一激发单重态跃迁回基态辐射所产生的光谱。如果完全忽略电子交换积分 K_{ij} 和库仑 J_{ij} 积分,辐射产

生的能量即分子中第一空轨道(LOMO)与最高占有轨道(HOMO)之间的能量差值^[9]。对3种有机磷农药分子进行构型优化,找出其基态的最稳定构型,并由振动光谱验证。在稳定构型的基础上利用单激发组态相互作用方法(CIS)计算它们的荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 几何构型

采用B3LYP/6-31G方法对3种化合物的基态进行几何构型优化。3种化合物的构型参数见表1。

表1 3种化合物的部分结构参数

化合物	键长/nm	键角/(°)	二面角/(°)
1	C(15)-C(16) = 1.393	∠P(6)O(9)C(10) = 132.061	∠C(10)O(9)P(6)S(5) = -61.736
	C(13)-C(12) = 1.399	∠O(1)P(6)S(5) = 117.245	∠O(9)O(2)P(6)S(5) = 117.772
	C(11)-C(12) = 1.392	∠O(2)P(6)S(5) = 117.362	∠O(1)O(2)P(6)O(9) = -104.411°
	O(9)-P(6) = 1.745	∠C(10)C(15)C(16) = 30.467	
	S(5)-P(6) = 2.056		
2	C(15)-C(16) = 1.392	∠P(6)O(9)C(10) = 128.445	∠C(10)O(9)P(6)S(5) = -59.318
	C(13)-C(12) = 1.397	∠O(1)P(6)S(5) = 118.778°	∠O(9)O(2)P(6)S(5) = 128.410
	C(11)-C(12) = 1.389	∠O(2)P(6)S(5) = 118.361	∠O(1)O(2)P(6)O(9) = 101.649°
	O(9)-P(6) = 1.720	∠C(10)C(15)C(16) = 119.114	
	S(5)-P(6) = 2.060		
3	C(1)-C(2) = 1.396	∠P(11)SO(14) = 117.655	∠C(2)O(14)P(11)-S = 62.809
	C(5)-O(3) = 1.224	∠C(1)C(2)C(5) = 122.355	∠C(1)O(3)O(13)C(5) = 178.262
	P(11)-O(14) = 1.706	∠C(15)C(16)C(12) = 113.932	∠C(2)O(14)P(11)O(9) = -175.861°
	P(11)-S = 2.072	∠P(11)SO(9) = 113.709	∠C(1)O(3)O(13)C(5) = 178.262°

从键角看,各键角度数约为120°。表1中数据表明,化合物1、2是左右对称。从二面角看,化合物1中∠O(1)O(2)P(6)O(9) = -104.411°,化合物2中∠O(1)O(2)P(6)O(9) = 101.649°表明苯环和其取代基基本不在同一平面。在化合物3中,∠C(2)O(14)P(11)O(9) = -175.861°,∠C(1)O(3)O(13)C(5) = 178.262°,可以看出,其苯环和取代基几乎处于同一平面,可以增强化合物的稳定性。3种化合物的构型都具有共轭大π键,基本具有产生荧光的条件。化合物1与化合物2的构型基本相似,荧光波长不会有较大差别。而化合物3中的共轭体系较大,会使荧光波长增大。

2.2 振动分析

为了判断分子是否是稳定的基态构型,采用B3LYP/6-31G方法计算了3种化合物的振动光谱(表2)。表2列出了每一种化合物的3个最小振动频率和

表3 3种化合物的前线轨道能量/eV

化合物	FOMO	TOMO	SOMO	HOMO	LUMO	SUMO	TUMO	FUMO	ΔE
1	-9.9790	-10.4884	-10.2533	-9.9790	0.6395	2.4360	2.7930	3.4714	10.6185
2	-10.9991	-10.5569	-10.1332	-9.7931	0.2936	0.7344	2.2024	3.0882	10.0867
3	-9.9817	-9.6056	-9.4151	-9.3449	1.8526	2.9957	3.7307	4.2556	11.1975

2.4 荧光光谱

利用单激发组态相互作用方法(CIS)计算了3种化

合物1和2中苯环上没有其它原子基团连接的C-C键长比有基团连接的C-C键长要短,说明C-C键上连接的基团对C-C键产生了影响。化合物1、2中连接的是硝基,由于N的电负性大于C,所以电子云会偏向它,使C-C键增长。化合物1、2、3中苯环上的C-C键键长均在正常C-C和C=C键长之间,体系为共轭体系。在化合物1中,∠O(1)P(6)S(5) = 117.245°,∠O(2)P(6)S(5) = 117.362°,化合物2中,∠O(2)P(6)S(5) = 118.361°,∠O(1)P(6)S(5) = 118.778°。

强度。从表2中数据可见,3种化合物的振动光谱中均未出现虚频率,说明构型优化基本合理,3种化合物均处于稳定的基态^[10]。

表2 3种化合物的振动光谱

化合物	频率/cm ⁻¹		振动强度/km·mol ⁻¹			
1	25.7497	27.5105	29.7167	0.1039	0.2008	1.0834
2	38.7234	56.7981	86.7772	0.3210	0.2718	0.2450
3	21.5467	35.2954	51.8593	1.3934	0.7700	2.5330

2.3 前线分子轨道能量

有机分子的荧光光谱是电子从第一激发单重态跃迁回基态辐射所产生的光谱。辐射的能量可以由前线区域轨道能级差ΔE,即HOMO与LUMO之间的能级差计算^[11]。3种化合物分子的前线区域轨道能量见表3。其中FOMO、TOMO、SOMO、HOMO分别表示第四、第三、次高、最高占有轨道,LUMO、SUMO、TUMO、FUMO分别表示最低、次低、第三、第四空轨道。

合物的荧光光谱,并与文献[12]中的实验值进行了比较,结果见表4。

表 4 3 种化合物的荧光光谱

化合物	跃迁	跃迁系数	荧光光谱/nm /cal.	荧光光谱/nm /exp. ^[12]	相对误差
1	76 - > 77	0.17559	298.66	315	5.19%
2	69 - > 70	0.52750	300.75	315	4.52%
3	76 - > 77	0.53606	321.13	345	6.87%

由表 4 数据可知,计算所得荧光光谱基本与实验值吻合,误差范围在 4.52% - 6.87% 之间。其中化合物 1 与化合物 2 的光谱值较接近,是由于二者结构极为相似,不同之处仅在于 O(1) 与 O(2) 所连基团分别为乙基和甲基,且两个基团离共轭体系较远,因而对荧光光谱产生影响较小。而化合物 3 荧光波长与其它两个化合物相比波长有所增大,是因为苯环所连的羰基增大了共轭体系,从表 2 中 $\angle C(1)O(3)O(13)C(5) = 178.262^\circ$ 接近于 180° 。

3 结束语

采用 B3LYP/6-31G 方法对 3 种有机磷农药化合物分子进行了几何构型优化,经振动频率分析为基态稳定构型。在此基础上利用单激发组态相互作用方法 (CIS) 进行了荧光光谱分析,3 种化合物的荧光数据均与文献值较吻合。其中,化合物 1、2 由于其结构上的相似性,光谱数值较接近。而化合物 3 的光谱发生了红移,是由于苯环所连羰基增大了共轭体系。另外,3 个化合物的荧光波长与实验值产生一定的差距,是由于在计算过程中均采用了理想气体模型,而实验值是在溶液中测定的,pH 值、溶剂效应等环境因素对光谱的吸收影响较大,故而存在一定的误差是被允许的。

参考文献:

- [1] 李永红.农药的发展与人类的健康[J].生物学通报,2001,26(5):12-14.
- [2] 张宗炳.杀虫剂毒理及应用[M].北京:化学工业出版社,1993.
- [3] 张一宾,孙晶.国内外有机磷农药的概况及对我国有机磷农药发展的看法[J].农药,1999,38(7):1-3.
- [4] 杨启勇,宫庆志.果蔬农药残留情事检测技术的研究与前景分析[J].农机化研究,2006(6):33-36.
- [5] 贺红武.有机磷农药产业的现状与发展趋势[J].世界农药,2008,30(6):29-34.
- [6] 董静.新型电化学传感器对土壤和水中甲基对硫磷的检测研究[D].泰安:山东农业大学,2013.
- [7] 赵惠宇.固相微萃取技术测定水中农药残留及有机磷农药与人血清蛋白的结合作用[D].北京:中国农业大学,2014.
- [8] 贺小敏,施敏芳.废弃农药厂土壤和地下水中有有机磷农药的健康风险评估[J].中国环境监测,2013,30(2):59-62.
- [9] 廖显威,李来才.几种稠环芳烃有机 EL 材料性能的量子化学理论研究[J].原子与分子物理学报,1999,16(3):451-456.
- [10] Hehre W J, Radom L, Pople J A. Ab Initio Molecular Orbital Theory[M]. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [11] 徐光宪,黎乐民,王德民.量子化学基本原理和从头计算方法[M].北京:科学出版社,1985.
- [12] 陈超,陈国庆,李润,等.几种有机磷农药的光谱特性研究[J].光谱学与光谱分析,2012,32(6):1594-1595.

Simulation on Fluorescent Spectra of Three Organophosphorus Pesticides

WANG Ying, FAN Jie

(School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The compounds molecule of three kinds of organophosphorus pesticides are studied theoretically. The geometric configurations of three organophosphorus compounds are optimized by B3LYP method of quantum chemistry on basis set level 6-31G. Vibrational analysis is completed for the compounds, and steady ground state is obtained. And then fluorescent spectra are calculated by singly excited configuration interaction method (CIS) on basis set 6-31G. The calculated results are in accordance with the fluorescent spectra in the reference. All calculations use the Gaussian 03 program.

Key words: fluorescent spectra; quantum chemistry; CIS