

Study on Characters of Dipropyl Phthalate by Quantitative Calculation

Cunhai Liu, Yunchao Guo, Ye Liu, Xiaowei Sun, Yin Li

School of Basic Sciences for Aviation, Naval Aviation University, Yantai Shandong
Email: cunhai1118@163.com

Received: Apr. 22nd, 2018; accepted: May 8th, 2018; published: May 15th, 2018

Abstract

The regularity of structural characteristics and infra-red spectrum distribution rules of dipropyl phthalate molecular and ion are studied by the method of b3lyp/6-31G(d). After researched, the result shows that the infra-red spectrum of dipropyl phthalate mainly lies in four different regions, according to vibration modes, which are (0 - 400) cm^{-1} , (400 - 1300) cm^{-1} , (1300 - 1700) cm^{-1} and (1700 - 4000) cm^{-1} . Compared to the spectrum of dipropyl phthalate, the intensity of the spectral line, number and the type of molecular vibration of dipropyl phthalate ion exist obvious difference. The strongest and secondary peaks of the spectral lines appear shift and blue shift respectively. In addition, there is no infrared activity and degeneracy in both infra-red spectrum.

Keywords

Red Shift, Blue Shift, Infra-Red Spectrum, Infrared Activity, Degeneracy

邻苯二甲酸二丙酯的量化计算研究

刘存海, 郭云超, 柳叶, 孙晓伟, 李荫

海军航空大学航空基础学院, 山东 烟台
Email: cunhai1118@163.com

收稿日期: 2018年4月22日; 录用日期: 2018年5月8日; 发布日期: 2018年5月15日

摘要

本文利用b3lyp/6-31G(d)的方法对邻苯二甲酸二丙酯分子和离子的结构特点和红外光谱的分布规律进行了研究。研究发现根据分子振动类型的不同, 苯乙醇胺A的红外振动光谱主要分布在(0~400) cm^{-1} 、(400~1300) cm^{-1} 、(1300~1700) cm^{-1} 和(1700~4000) cm^{-1} 四个区域。与邻苯二甲酸二丙酯分子的红

外振动光谱相比, 邻苯二甲酸二丙酯离子的红外振动光谱在相同区域中谱线的整体强度、数目以及振动类型存在明显差异, 谱线的最强峰和次强峰分别出现了红移和蓝移现象。此外, 在两者的红外光谱中均存在无红外活性和简并的现象。

关键词

红移, 蓝移, 红外光谱, 红外活性, 简并

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs), 又称酞酸酯, 是重要的有机化合物, 主要用作塑料的增塑剂[1]。它是邻苯二甲酸形成的酯的统称, 当被用作塑料的增塑剂时, 一般指的是邻苯二甲酸与 4~15 个碳的醇形成的酯, 对塑料起改性或软化作用被普遍应用于玩具、个人护理品、食品包装材料等产品中。据统计, 2011 年全球塑料增塑剂总产量为 5.90×10^6 t, 其中, PAEs 类占主要地位, 约占 69% [2]。由于邻苯二甲酸酯超过一定量会干扰人类内分泌, 因此世界各国对邻苯二甲酸酯的限制要求日趋严苛, 其中有 23 种邻苯二甲酸酯被认为是有害物质并限制使用[3], 邻苯二甲酸二丙酯就是其中之一, 它是一种溶于乙醇、乙醚, 不溶于水的无色透明液体。目前对诸如邻苯二甲酸二丙酯等塑化剂的检测研究, 多采用质谱法、色谱法、电化学分析法和分光光度法等方法。

量化计算方法是在量子力学基础上发展起来的一种计算方法, 可被用于解释和研究材料的各类物理和化学性质[4]。调研发现, 目前国内外运用量化计算的方法对邻苯二甲酸二丙酯结构及红外光谱进行研究的较少, 本文运用量化计算的方法运用 Gaussian 09 计算软件对邻苯二甲酸二丙酯的中性分子和离子的结构特点和红外光谱特性进行了详细研究, 该研究可为邻苯二甲酸二丙酯的红外光谱痕量检测技术提供理论支撑。

2. 计算方法

邻苯二甲酸二丙酯中性分子和离子的初始构型均采用 GaussView3.09 软件进行猜测性构建, 然后, 然后采用 HF/3-21G 方法对上述初始构型进行了初步结构计算, 然后在 B3LYP/6-31G(d)方法水平上对分子构型进行了最终结构和频率优化, 获得了分子和离子的稳定构型, 经频率分析, 得到二者的红外光谱, 研究中频率分析的修正因子值采用 0.9613 [5]。

3. 结果与讨论

3.1. 分子的结构特点

邻苯二甲酸二丙酯的分子结构如图 1 所示。经对量化计算结果的分析, 得到了邻苯二甲酸二丙酯分子的部分结构参数, 见表 1。不难发现, 邻苯二甲酸二丙酯分子是通过邻苯二甲酸分子与两个正丙醇分子失去两个水分子后形成地。在整个分子结构中存在 C-H、C-C、C=C、C-O、C=O 共 5 种化学键。在分子结构中, 7H-1C、8H-2C、9H-5C 和 10H-6C 四个 C-H 键的键长均为 1.085 Å, 27C 和 14C 与相连的 H 原子所形成的 C-H 键键长均为 1.092 Å, 而在含 20C 和 33C 的两个甲基中, 除 21H-20C 和 34H-33C 两个

C-H 的键长为 1.094 Å 之外, 其余 C-H 键均为 1.096 Å。在苯环中, 相邻两个 C 原子所形成的键长要略小于分子中其它 C-C 键键长, 而苯环中 C 原子所形成的键角中, $\angle 4C-3C-2C$ 为 121° , $\angle 5C-4C-3C$ 为 118° , $\angle 3C-2C-1C$ 和 $\angle 6C-1C-2C$ 均为 119° , 而两个支链中骨干原子所形成的 $\angle 20C-17C-14C$ 和 $\angle 33C-30C-27C$ 均为 111° , $\angle 27C-25O-24C$ 和 $\angle 14C-12O-11C$ 均为 118° , $\angle 12O-11C-3C$ 和 $\angle 26O-24C-4C$ 分别为 118° 和 122° 。

3.2. 分子的红外光谱

红外振动光谱是由于分子振动能级间的跃迁产生地。一般而言, 多原子分子的复杂振动均可分解为诸多简单的基本振动, 这些基本振动被称为简正振动, 它包括伸缩振动和变形振动。伸缩振动分为对称伸缩振动和反对称伸缩振动。变形振动分为面内弯曲振动和面外弯曲振动, 而面内弯曲振动又分为剪式弯曲振动、面内摇摆振动和环的呼吸振动, 面外振动分为面外摇摆振动、扭曲振动和环的变形振动。此外, 红外吸收强度决定于振动时偶极矩变化的大小。若振动过程中偶极矩变化较大, 则跃迁几率就会越大, 红外光谱强度就会较强; 反之, 强度就会较弱[6]。

在标准状况下, 邻苯二甲酸二丙酯分子的红外振动光谱如图 2 所示。分析后发现按照分子振动类型的不同, 可将邻苯二甲酸二丙酯的红外光谱划分为 $(0\sim 400)\text{ cm}^{-1}$ 、 $(400\sim 1300)\text{ cm}^{-1}$ 、 $(1300\sim 1700)\text{ cm}^{-1}$ 和

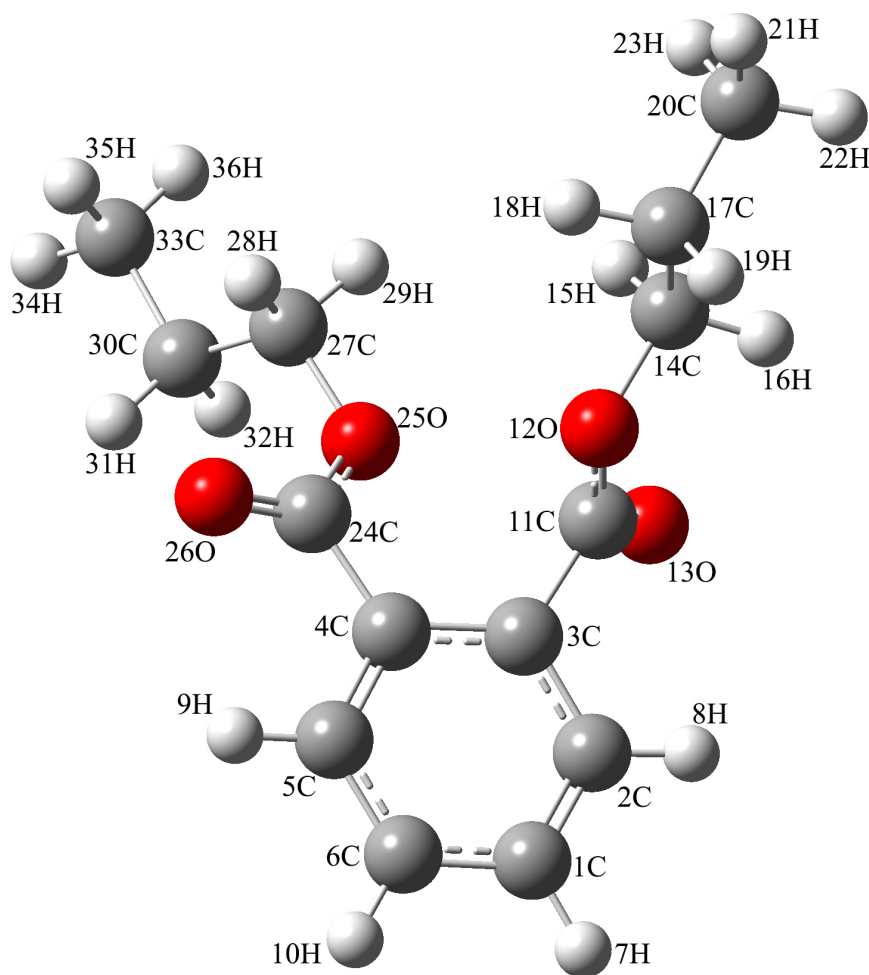


Figure 1. Stable structure of dipropyl phthalate
图 1. 邻苯二甲酸二丙酯分子的稳定构型

Table 1. System resulting data of standard experiment
表 1. 邻苯二甲酸二丙酯分子的部分结构参数

键长(Å)		键角(°)		二面角(°)	
2C-1C	1.378	3C-2C-1C	119	4C-3C-2C-1C	-7
3C-2C	1.424	4C-3C-2C	121	5C-4C-3C-2C	9
4C-3C	1.424	5C-4C-3C	118	6C-1C-2C-3C	3
5C-4C	1.381	6C-1C-2C	119	7H-1C-2C-3C	-178
6C-1C	1.411	7H-1C-2C	121	8H-2C-1C-6C	179
7H-1C	1.085	8H-2C-1C	122	9H-5C-4C-3C	176
8H-2C	1.085	9H-5C-4C	119	10H-6C-1C-2C	178
9H-5C	1.085	10H-6C-1C	120	11C-3C-2C-1C	172
10H-6C	1.085	11C-3C-2C	117	12O-11C-3C-2C	-121
11C-3C	1.494	12O-11C-3C	118	13O-11C-3C-2C	59
12O-11C	1.294	13O-11C-3C	114	14C-12O-11C-3C	-178
13O-11C	1.229	14C-12O-11C	118	15H-14C-12O-11C	65
14C-12O	1.488	15H-14C-12O	107	16H-14C-12O-11C	-52
15H-14C	1.092	16H-14C-12O	108	17C-14C-12O-11C	-173
16H-14C	1.092	17C-14C-12O	107	18H-17C-14C-12O	-58
17C-14C	1.515	18H-17C-14C	109	19H-17C-14C-12O	59
18H-17C	1.096	19H-17C-14C	109	20C-17C-14C-12O	-179
19H-17C	1.096	20C-17C-14C	111	21H-20C-17C-14C	180
20C-17C	1.535	21H-20C-17C	110	22H-20C-17C-14C	-61
21H-20C	1.094	22H-20C-17C	112	23H-20C-17C-14C	61
22H-20C	1.096	23H-20C-17C	112	24C-4C-3C-2C	-173
23H-20C	1.096	24C-4C-3C	123	25O-24C-4C-3C	28
24C-4C	1.509	25O-24C-4C	110	26O-24C-4C-3C	-157
25O-24C	1.335	26O-24C-4C	122	27C-25O-24C-4C	175
26O-24C	1.209	27C-25O-24C	11,8	28H-27C-25O-24C	41
27C-25O	1.472	28H-27C-25O	108	29H-27C-25O-24C	158
28H-27C	1.092	29H-27C-25O	103	30C-27C-25O-24C	-83
29H-27C	1.092	30C-27C-25O	112	31H-30C-27C-25C	63
30C-27C	1.523	31H-30C-27C	109	32H-30C-27C-25C	-54
31H-30C	1.096	32H-30C-27C	109	33C-30C-27C-25C	-176
32H-30C	1.096	33C-30C-27C	111	34H-33C-30C-27C	180
33C-30C	1.535	34H-33C-30C	110	35H-33C-30C-27C	-61
34H-33C	1.094	35H-33C-30C	112	36H-33C-30C-27C	60
35H-33C	1.096	36H-33C-30C	112		
36H-33C	1.096				

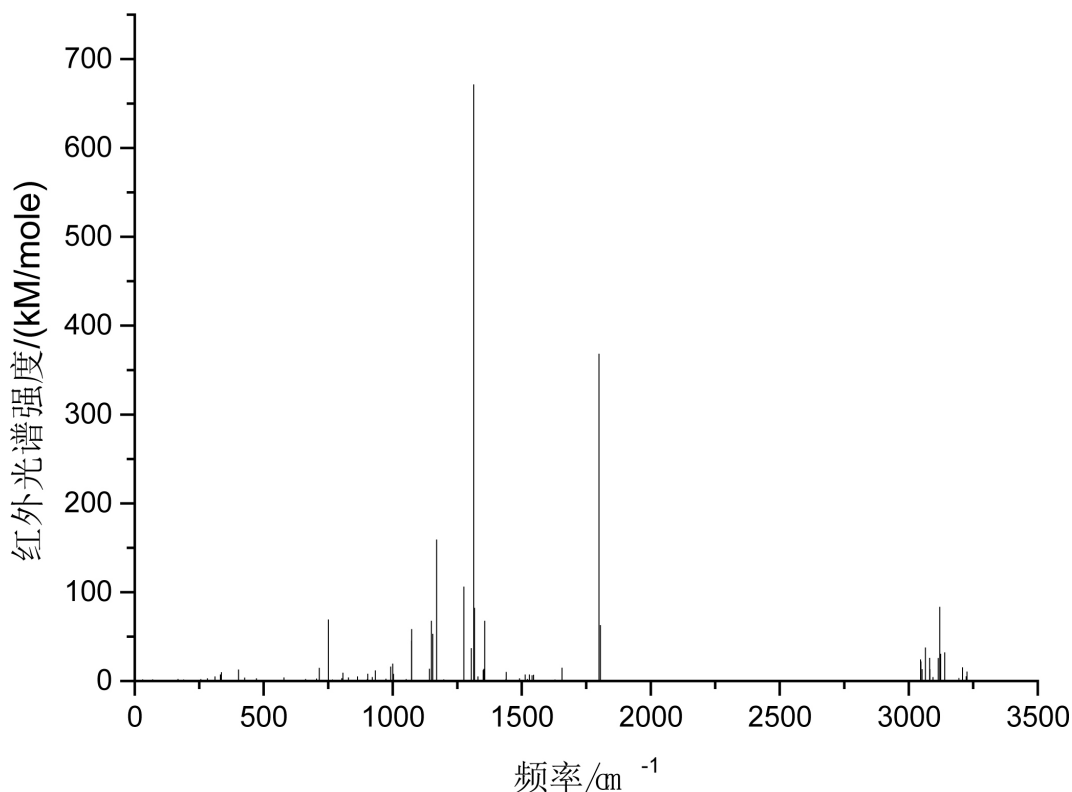


Figure 2. Infra-red spectrum of dipropyl phthalate

图 2. 邻苯二甲酸二丙酯分子的红外光谱

(1700~4000) cm^{-1} 四个区域。光谱中每条谱峰都是由多个振动模式叠加而成地，且在光谱中出现了无红外活性和简并的现象。

在(0~400) cm^{-1} 区域，分子振动类型主要是各基团的整体转动或摆动。本区域的红外光谱强度整体较低，这主要是由于该区域中的谱峰所对应的分子振动没有在较大程度上引起分子偶极矩的变化造成地，甚至有些分子振动没有引起偶极矩的变化，即没有对应谱线出现，也就是无红外活性。该区域中最强峰出现在 335 cm^{-1} 位置，它是由含 20C 的甲基基团整体转动形成地，次强峰在 331 cm^{-1} 位置，它是由含 20C 和 33C 两个甲基基团的整体转动造成地，同时该两个基团的整体转动还在 311 cm^{-1} 位置引起一谱线，但强度较 331 cm^{-1} 位置谱线弱的多。此外，含 20C 甲基基团的整体转动和含 33C 甲基基团的整体摆动在 cm^{-1} 位置形成一谱线。分子中除苯环外的两个支链的整体摆动在 189 cm^{-1} 形成一共振峰，而在 23 cm^{-1} 、84 cm^{-1} 、101 cm^{-1} 、116 cm^{-1} 和 235 cm^{-1} 五个位置出现了无红外活性的现象。

在(400~1300) cm^{-1} 区域，分子的振动类型主要是面内弯曲振动和苯环的呼吸振动。该区域最强峰出现在 1170 cm^{-1} 位置，它是由 8H、7H 和 9H 三个原子的面内摇摆振动的复合运动引起地，次强峰是由 8H 和 9H 面内摇摆振动造成地，出现在 1275 cm^{-1} 位置。苯环上 4 个原子的面内摇摆振动的复合振动在 750 cm^{-1} 位置引起一较强谱线，含 33C 甲基基团中 34H 的面内摇摆振动也在 1275 cm^{-1} 位置引起一谱线，即在 1275 cm^{-1} 位置出现了双重简并的现象。1150 cm^{-1} 位置的谱线是由 7H、8H 和 10H 三个原子的面内摇摆振动形成地，而该复合振动同时也在 1102 cm^{-1} 位置造成一谱线，但强度较前者低。7H 和 8H 两个原子面内摇摆振动的复合振动、7H 和 9H 两个原子面内摇摆振动的复合振动以及 9H 和 10H 两个原子的面内摇摆振动的复合振动军在 1073 cm^{-1} 位置造成一谱线，也就是在 1073 cm^{-1} 位置出现了三重简并现象。该区域的 436 cm^{-1} 、561 cm^{-1} 、768 cm^{-1} 三个位置没有出现谱线，也就是出现了无红外活性的现象，分别

是由 13O、25O 和 7H 的面内摇摆振动引起地。苯环的呼吸振动在 806 cm^{-1} 位置形成一谱线，而该呼吸振动和分子中 26O 的面内摇摆振动在 863 cm^{-1} 位置造成一谱线。

在 $(1300\sim 1700)\text{ cm}^{-1}$ 区域，分子的振动类型主要为面外弯曲振动和苯环的变形振动。该区域最强峰出现在 1313 cm^{-1} 位置，它是由与 27C 相连的两个 H 原子的面外摇摆振动、与 14C 相连的两个 H 原子的面外摇摆振动以及 32H 的面外摇摆振动共同引起地，该振动峰也是整个光谱中的最强峰。次强峰出现在 1316 cm^{-1} 位置，它所对应的分子振动类型主要是与 14C 相连的两个 H 原子的面外摇摆振动和苯环的变形振动。与 27C 相连的两个 H 原子的面外摇摆振动和与 30C 相连的两个 H 原子的面外摇摆振动的共同作用在 1356 cm^{-1} 位置形成一较强谱线，同时该复合振动在 1355 cm^{-1} 位置引起一谱线，但强度较低。27C 相连的两个 H 原子的扭曲振动和与 30C 相连的两个 H 原子的扭曲振动的复合振动在 1303 cm^{-1} 位置形成一谱线。此外，光谱中 1443 cm^{-1} 、 1444 cm^{-1} 、 1533 cm^{-1} 和 1525 cm^{-1} 四个位置上所对应的振动出现了无红外活性的现象，其中 1443 cm^{-1} 位置对应的是与 33C 相连的四个 H 原子的伞状振动， 1444 cm^{-1} 位置与 33C 相连的四个 H 原子的伞状振动对应， 1533 cm^{-1} 位置与 14C 相连的两个 H 原子的面外弯曲振动对应，而 1525 cm^{-1} 位置与 33C 相连的四个 C 原子的伞状振动和 30C 相连的 2 个 H 原子的面外摇摆振动的复合振动相对应。分子中 7H 和 10H 两个原子的面外摇摆振动的复合振动、15H 和 16H 两个原子的扭曲振动在 1513 cm^{-1} 位置造成双重简并，同时在 1530 cm^{-1} 位置出现了三重简并现象，分别与 13O 的面外摇摆振动、26O 的面外摇摆振动，以及 8H 和 9H 两个原子的面外摇摆振动的复合振动相对应。

在 $(1700\sim 4000)\text{ cm}^{-1}$ 区域，分子的振动类型主要为各原子的伸缩振动。分析发现在 $(1810\sim 3000)\text{ cm}^{-1}$ 区域光谱中没有对应的谱线出现。 1799 cm^{-1} 位置的谱线为该区域的最强峰，它也是整个光谱中的次强峰，是由 26O 的伸缩振动引起地。15H 和 16H 原子的反对称伸缩振动、18H 和 19H 的反对称伸缩振动，以及 22H 和 23H 的反对称伸缩振动共同在 3120 cm^{-1} 位置引起一较强共振峰，13O 的伸缩振动在 1804 cm^{-1} 位置引起一共振峰，15H 和 16H 两个原子的对称伸缩振动在 3064 cm^{-1} 位置形成一谱线。28H 和 29H 的反对称伸缩振动与 31H 和 32H 的反对称伸缩振动在 3139 cm^{-1} 位置形成一谱线，而强度与之相比差别不大的 3124 cm^{-1} 位置共振峰是由 21H 和 22H 原子的反对称伸缩振动形成地。光谱中在 3105 cm^{-1} 位置没有出现谱线，即出现了无红外活性的现象，对应的分子振动类型为 15H 和 16H 原子的反对称伸缩振动与 22H 和 23H 的反对称伸缩振动的复合振动。此外，在 3052 cm^{-1} 位置出现了双重简并现象，对应的分子振动类型分别为 18H 和 19H 对称伸缩振动，以及 31H 和 32H 的对称伸缩振动。

3.3. 离子的结构和红外振动光谱

为了更进一步分析邻苯二甲酸二丙酯的特性，还对其失去一个电子后所形成的离子的结构和红外光谱进行了研究。图 3 为计算获得的邻苯二甲酸二丙酯离子的稳定构型。通过对比发现在失去一个电子后，苯环中 C-H 键和 C-C 键的键长有所增加，两个支链中的 C-H 键和 C-C 键的键长有所减小，结构中 C=O 双键的键长略有增加，而其余的 C-O 键键长均有所减小。

图 4 邻苯二甲酸二丙酯离子的红外光谱。与分子的红外振动光谱相比，光谱中谱线的整体强度有所增加，无红外活性和简并现象有所减少，致使光谱中谱线的数量也有所增多。离子光谱的最强峰和次强峰分别出现在 1606 cm^{-1} 和 1680 cm^{-1} 位置，较分子光谱中的最强峰出现位置 1313 cm^{-1} 和次强峰出现位置 1799 cm^{-1} 相比，最强峰出现了红移现象，次强峰出现了蓝移现象。从振动类型看，在 $(400\sim 1300)\text{ cm}^{-1}$ 区域，的谱线所对应的振动类型主要是面内弯曲振动，而没有出现苯环的呼吸振动。在 $(1300\sim 1700)\text{ cm}^{-1}$ 区域，分子的振动类型中没有出现扭曲振动。在 $(0\sim 400)\text{ cm}^{-1}$ 和 $(1700\sim 4000)\text{ cm}^{-1}$ 两个区域，振动类型与分子的相同。

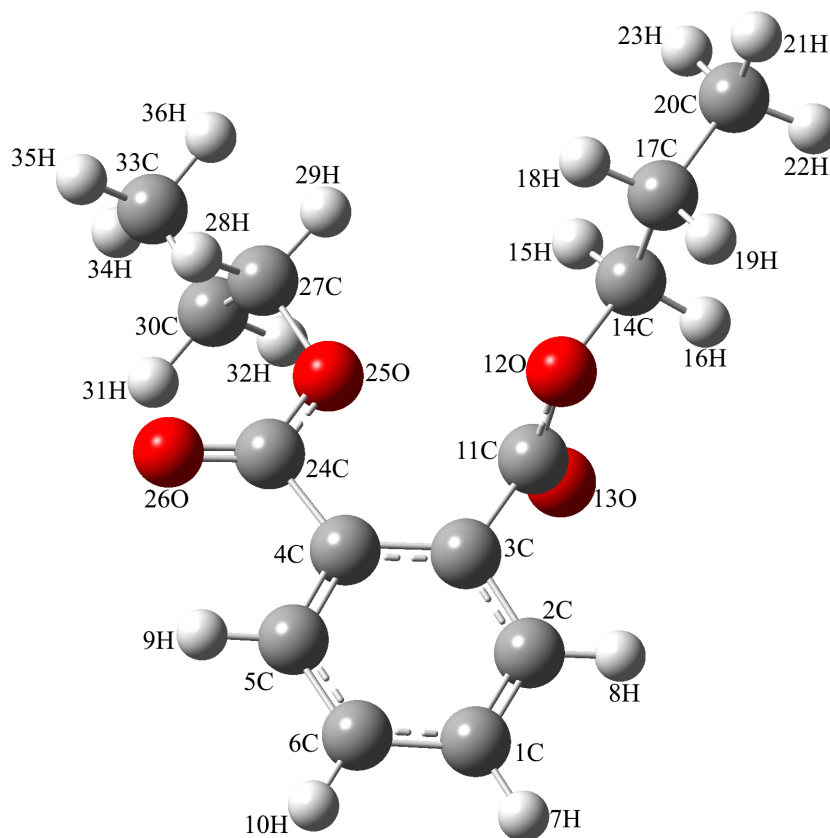


Figure 3. Stable structure of dipropyl phthalate ion
图 3. 邻苯二甲酸二丙酯离子的稳定构型

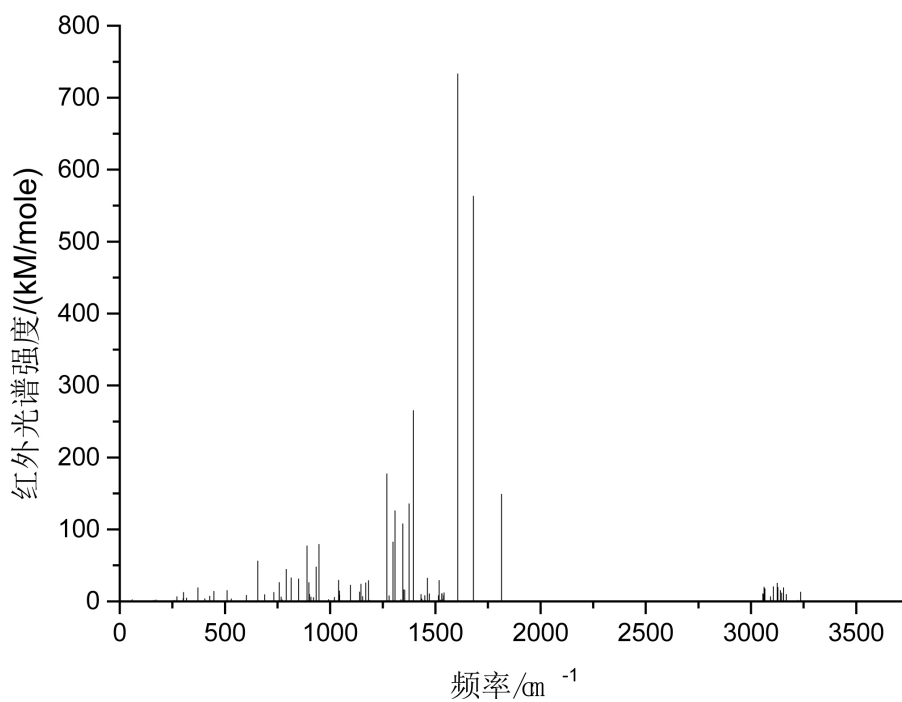


Figure 4. Infra-red spectrum of dipropyl phthalate ion
图 4. 邻苯二甲酸二丙酯离子的红外光谱

4. 结论

本文通过理化计算获得了邻苯二甲酸二丙酯分子和离子的稳定构型和红外振动光谱,对比分析了分子和离子的结构特点和红外光谱的分布规律。邻苯二甲酸二丙酯分子的红外光谱主要分布在四个区域,在(0~400) cm^{-1} 区域,谱线强度整体较低,振动类型以各基团的整体转动或摆动为主。在(400~1300) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要是面内弯曲振动和苯环的呼吸振动。在(1700~4000) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要为各原子的伸缩振动。在(1700~4000) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要为各原子的伸缩振动。与邻苯二甲酸二丙酯分子的红外振动光谱相比,谱线的整体强度、数目以及振动类型都有所不同,且谱线的最强峰和次强峰分别出现了红移和蓝移现象。在两者的红外光谱中均存在无红外活性和简并的现象。

参考文献

- [1] 赵丽君,高磊,衣玲学,等. 基于二维相关中红外光谱技术的邻苯二甲酸二丁酯检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37 (1): 109-113.
- [2] 宋雪英,崔小维,李嘉康,等. 邻苯二甲酸酯类塑化剂的土壤生态毒理学研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(11): 1886-1889.
- [3] 郑向华,林立毅,方恩华,等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中 23 种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2012(1): 89-93.
- [4] 黄丽娟,郭迎春. CO 基态的偶极矩的量化计算研究[J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30(6): 346-349.
- [5] Wong, M.W., Wiberg, K.B. and Frisch, M.J. (1991) Hartree-Fock Second Derivatives and Electric Field Properties in a Solvent Reaction Field: Theory and Application. *The Journal of Chemical Physics*, **95**, 8991-8996. <https://doi.org/10.1063/1.461230>
- [6] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 327-328.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-0916, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: mp@hanspub.org