

# Study on Characters of Methylphenylphosph-Hinate by Quantitative Calculation

Cunhai Liu, Ye Liu, Xiaorui Liang, Jilei Zhang

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

Received: Feb. 4<sup>th</sup>, 2019; accepted: Feb. 19<sup>th</sup>, 2019; published: Feb. 27<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

The methyl phenylphosphinate is studied at the 6-31 + G(d, p) basis set level, using the B3LYP method of density functional theory, and the stable structure and its infra-red spectrum are gained. After researched, according to vibration modes, the infra-red spectrum of methyl phenylphosphinate mainly lies in three different regions: (0 - 800)  $\text{cm}^{-1}$ , (800 - 3000)  $\text{cm}^{-1}$  and (3000 - 4000)  $\text{cm}^{-1}$ . Because there is degeneration and non-infrared activity appears in the spectrum, the practicable number of the spectral line is less than that of the normal modes.

## Keywords

Methyl Phenylphosphinate, Density Functional Theory, Infra-Red Spectrum, Infrared Activity

---

# 苯基亚磷酸甲酯的量化计算研究

刘存海, 柳叶, 梁小蕊, 张纪磊

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

收稿日期: 2019年2月4日; 录用日期: 2019年2月19日; 发布日期: 2019年2月27日

---

## 摘要

本文应用密度泛函理论的B3LYP方法, 在6-31 + G(d, p)基组水平上对苯基亚磷酸甲酯分子进行了理论计算, 得到了分子的稳定构型及其红外光谱。分析后发现, 根据分子振动类型的不同可将红外光谱划分为(0~800)  $\text{cm}^{-1}$ 、(800~3000)  $\text{cm}^{-1}$ 和(3000~4000)  $\text{cm}^{-1}$ 三个区域, 由于存在简并和无红外活性的现象致

使红外谱中实际谱线的数目小于简正振动的数目。

## 关键词

苯基亚磷酸甲酯, 密度泛函理论, 红外光谱, 红外活性

Copyright © 2019 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

元素磷在生物体内主要存在于核苷酸和细胞膜中, 同时磷酸在生物的物质代谢和能量代谢中也发挥着重要作用, 因此, 磷是所有细胞必不可少的原酸。在生物圈中, 磷主要以三种状态存在: ① 在生物体内与有机分子结合; ② 以可溶解状态存在于水溶液中; ③ 不溶解的磷酸盐大部分存在于沉积物中。磷的循环主要在土壤、植物和微生物之间进行。微生物在其中起着重要作用, 它既参加了无机磷化物的溶解和有机物的矿化作用, 也参加了可溶性磷的同化作用。目前对于含磷化合物的合成、结构与反应、含磷生物活性物质及含磷化合物分析应用的研究十分活跃[1] [2] [3]。苯基亚磷酸甲酯是含磷类有机化合物, 是一种重要的晶体, 为了能更加深入地了解苯基亚磷酸甲酯的各类性质, 本文利用量化计算的方法对苯基亚磷酸甲酯分子的结构和红外光谱的特点进行了研究, 这对于快速分析实验中所获苯基亚磷酸甲酯分子的红外振动光谱具有极大的参考价值。

## 2. 计算方法

Gaussian 计算软件在化学计算领域应用比较广泛。它提供了多种泛函的密度泛函方法[3] [4], 可用于计算分子能量和结构、过渡态能量和结构、化学键和反应能量、红外和拉曼光谱反应路径和激发态性质等, 除了计算分子体系, 还可以计算溶液体系和周期性体系[4] [5] [6]。本文对苯基亚磷酸甲酯的分子结构及红外光谱的分布规律进行了系统的研究, 我们先用 Gauss View 构型软件构建了苯基亚磷酸甲酯分子的初始结构, 在 B3LYP/3-21G 水平上利用 Gaussian09 计算软件对初始结构进行了结构优化, 在此基础上利用 B3LYP/6-31 + G(d, p)的方法再次对构型进行了结构优化和频率计算, 频率计算没有出现虚频, 故确定构型为稳定构型, 通过对频率计算结构的分析得到了苯基亚磷酸甲酯分子的红外振动光谱, 并对光谱中出现的各条谱线进行了指认, 对谱线形成的机理进行了分析。频率计算采用 0.9613 [7]的修正因子进行矫正。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 分子的结构特点

苯基亚磷酸甲酯分子的稳定构型如图 1 所示。表 1 中列出了苯基亚磷酸甲酯分子的相关结构参数。在分子结构中共含有的 H-C、C-C、C-O、O-P、O=P 和 C-C 五种化学键, 分子结构不具有良好对称性。在苯环中, C-C 双键的键长各不相同, 其中 3C-4C 键长为 1.402 Å, 而 1C-2C 和 5C-6C 两个化学键的键长分别为 1.394 Å 和 1.396 Å, 3C-2C、5C-4C 和 6C-1C 三个键长分别为 1.402 Å、1.395 Å 和 1.397 Å。苯环中 H-C 键中 10H-5C、11H-6C 和 7H-1C 三个化学键的键长均为 1.087 Å, 8H-2C 和 9H-4C 两个化学键略有不同, 分别为 1.085 Å 和 1.086 Å, 在 CH<sub>3</sub> 基团中的三个 H-C 键的键长也各有不同, 其中 16H-15C

键长为 1.094 Å, 17H-15C 键长为 1.092 Å, 18H-15C 键长为 1.096 Å。结构中 O 原子参与形成的化学键中, 14O-15C 键长为 1.437 Å, 14O-12P 键长为 1.647 Å, 13O=12P 键长为 1.507 Å, 而结构中 P 原子参与形成的 12P-3C 键长为 1.822 Å。在各原子形成的尖角中,  $\angle 14O-12P-3C$  和  $\angle 17H-15C-14O$  分别为  $100^\circ$  和  $106^\circ$ ,  $\angle 16H-15C-14O$  和  $\angle 18H-15C-14O$  均为  $111^\circ$ , 而  $\angle 13O-12P-3C$  和  $\angle 15C-14O-12P$  分别为  $114^\circ$  和  $119^\circ$ , 分子其余键角均为  $120^\circ$ , 详见表 1。在各原子所形成的二面角中,  $\angle 7H-1C-6C$  和  $\angle 8H-2C-1C$  两个二面角均为  $179^\circ$ , 参与形成三个二面角的四个原子近似处于同一平面内。

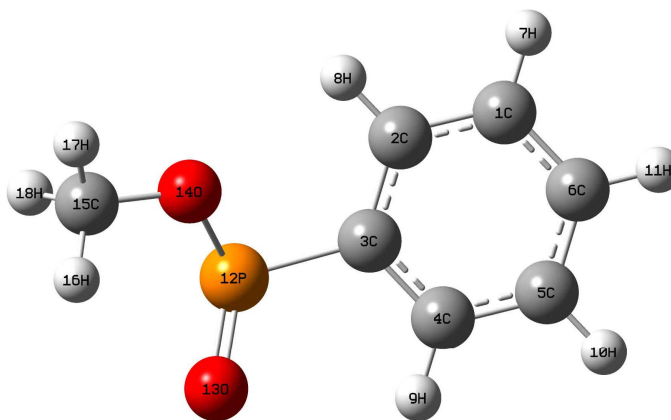


Figure 1. Stable structure of methyl phenylphosphinate  
图 1. 苯基亚磷酸甲酯分子的稳定构型

Table 1. Structure parameters of methyl phenylphosphinate  
表 1. 苯基亚磷酸甲酯分子的部分结构参数

键长(Å)		键角( $^\circ$ )		二面角( $^\circ$ )	
2C-1C	1.394	3C-2C-1C	120	4C-3C-2C-1C	-1
3C-2C	1.402	4C-3C-2C	120	5C-4C-3C-2C	1
4C-3C	1.402	5C-4C-3C	120	6C-1C-2C-3C	-1
5C-4C	1.395	6C-1C-2C	120	7H-1C-6C-5C	179
6C-1C	1.397	7H-1C-6C	120	8H-2C-1C-6C	180
7H-1C	1.087	8H-2C-1C	120	9H-4C-3C-2C	180
8H-2C	1.085	9H-4C-3C	120	10H-5C-4C-3C	179
9H-4C	1.086	10H-5C-4C	120	11H-6C-1C-2C	-180
10H-5C	1.087	11H-6C-1C	120	12P-3C-2C-1C	-177
11H-6C	1.087	12P-3C-2C	122	13O-12P-3C-2C	-161
12P-3C	1.822	13O-12P-3C	114	14O-12P-3C-2C	-36
13O-12P	1.507	14O-12P-3C	100	15C-14O-12P-3C	-170
14O-12P	1.647	15C-14O-12P	119	16H-15C-14O-12P	54
15C-14O	1.437	16H-15C-14O	111	17H-15C-14O-12P	174
16H-15C	1.094	17H-15C-14O	106	18H-15C-14O-12P	-68
17H-15C	1.092	18H-15C-14O	111		
18H-15C	1.096				

### 3.2. 苯基亚磷酸甲酯分子的红外振动光谱

红外振动光谱是由于分子振动能级的跃迁(同时伴随转动能级的跃迁)而产生的, 其谱线强度决定于跃

迁几率，理论计算[8]有：

$$\text{跃迁几率} \propto E_0 |\mu_{ab}|^2 E_0^2$$

式中  $E_0$  为红外电磁波的电矢量； $\mu_{ab}$  为跃迁偶极矩，它不同于分子的永久偶极矩  $\mu_0$ ，它反应振动时偶极矩变化的大小。因此，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，光谱强度相应就会较强；若分子在振动过程中偶极矩变化较小，则跃迁几率相应较小，红外光谱强度也就会较弱。

苯基亚磷酸甲酯分子的红外振动光谱如图 2 所示。分析发现，分子简正振动的数目要大于光谱中出现的谱线的实际数目，这主要是由于部分分子振动模式所引起的分子偶极矩没有发生较大变化，并且存在简并现象。此外，基本上红外光谱的每条谱线都是由多个振动模式叠加而成的。按分子振动类型的不同苯基亚磷酸甲酯分子的红外振动光谱可划分为(0~800)  $\text{cm}^{-1}$ 、(800~3000)  $\text{cm}^{-1}$  和(3000~4000)  $\text{cm}^{-1}$  三个区域。

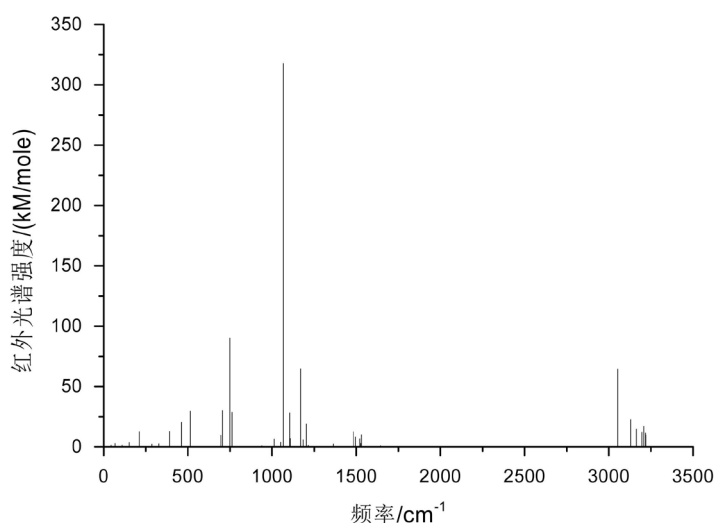


Figure 2. Infra-red spectrum of methyl phenylphosphinate

图 2. 苯基亚磷酸甲酯分子的红外光谱

在(0~800)  $\text{cm}^{-1}$  区域，主要以分子内各基团的整体转动和苯环的呼吸振动为主，该区域中光谱强度较其它区域低，最强峰出现在 749  $\text{cm}^{-1}$  位置，它是由含 15C 的  $\text{CH}_3$  基团绕 15C-14O 键的整体转动和苯环绕 3C-12P 键的整体转动的复合振动引起地，它也是整个红外光谱中的次强峰。该区域次强峰出现在 706  $\text{cm}^{-1}$  位置它是由苯环的呼吸振动引起地，此外含 15C 的  $\text{CH}_3$  基团的整体转动还在 515 位置引起一较强共振峰，而 762  $\text{cm}^{-1}$  位置的振动峰是由苯环的呼吸振动和含 15C 的  $\text{CH}_3$  基团的整体转动的复合振动造成。在该区域的光谱中，在 463  $\text{cm}^{-1}$  位置出现了三重简并现象，分别与整个苯环的整体转动、含 15C 的  $\text{CH}_3$  基团的整体转动及苯环的呼吸振动相对应。在 409  $\text{cm}^{-1}$  位置还出现了无红外活性的现象，其分子振动模式主要是整个分子中骨架原子的整体摆动。

在(800~3000)  $\text{cm}^{-1}$  区域，分子的振动模式主要为分子的弯曲振动，包含面外弯曲振动(扭曲振动和面外摇摆振动)和面内弯曲振动(剪式振动和面内摇摆振动)。该区域中的红外光谱的振动峰主要在(800~1700)  $\text{cm}^{-1}$  范围内，而在(1700~3000)  $\text{cm}^{-1}$  区域没有共振峰的出现，其中该区域的最强峰出现在 1067  $\text{cm}^{-1}$  位置，是由含 16H 和 18H 的扭曲振动引起地，该振动峰也是整个红外光谱的最强峰，该区域的次强峰出现在 1169  $\text{cm}^{-1}$  位置，它是由 16H 和 17H 的剪式振动及 13O 的面外摇摆振动引起地，1105  $\text{cm}^{-1}$  位置振动峰是由 7H

和 11H 的面外摇摆振动的复合振动引起地, 11H 的面内摇摆振动和 18H 的面外摇摆振动的复合振动在  $1204\text{ cm}^{-1}$  位置引起一较强共振峰; 在  $1483\text{ cm}^{-1}$  位置的振动峰是由 7H、8H 和 10H 的面内摇摆振动引起地, 振动模式如图 3 所示,  $1530\text{ cm}^{-1}$  位置的共振峰是由 16H 和 18H 的剪式振动引起地, 振动模式如图 4 所示。16H、17H 和 18H 的伞状振动在  $1495\text{ cm}^{-1}$  位置引起一较强共振峰, 振动模式如图 5 所示。8H、10H 和 11H 的面内摇摆振动在  $1109\text{ cm}^{-1}$  位置引起一共振峰, 但其强度较弱, 其振动模式如图 6 所示。 $1520\text{ cm}^{-1}$  位置谱峰是由 16H 和 17H 的剪式振动及 18H 的面内摇摆振动的复合振动在  $1520\text{ cm}^{-1}$  位置引起一共振峰。在  $1013\text{ cm}^{-1}$  位置出现了三重简并现象, 其分别与 8H 和 11H 的面内摇摆振动、9H 的面外摇摆振动及 13O 的面外摇摆振动相对应。 $867\text{ cm}^{-1}$ 、 $981\text{ cm}^{-1}$ 、 $1006\text{ cm}^{-1}$ 、 $1195\text{ cm}^{-1}$ 、 $1336\text{ cm}^{-1}$  和  $1631\text{ cm}^{-1}$  六个位置的谱峰出现了无红外活性的现象, 其中  $867\text{ cm}^{-1}$  位置振动峰是由 7H、8H、9H 和 10H 的面外摇摆振动引起地,  $981\text{ cm}^{-1}$  位置的振动峰是由 8H 和 10H 的面内摇摆振动引起地,  $1006\text{ cm}^{-1}$  位置振动峰是由 11H 和 7H 的扭曲振动引起地,  $1195\text{ cm}^{-1}$  位置振动峰是由 7H 和 11H 的剪式振动和 10H 的面外摇摆振动造成地,  $1336\text{ cm}^{-1}$  位置振动峰是由 16H 和 18H 的剪式振动引起地, 而  $1631\text{ cm}^{-1}$  位置共振峰是由 11H 和 8H 剪式振动及 17H 和 18H 的剪式振动的复合振动造成地。

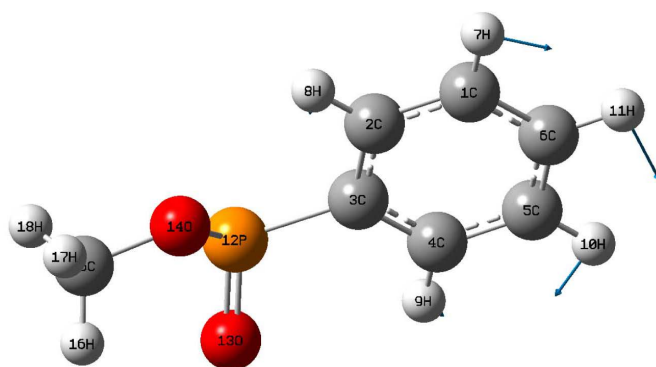


Figure 3.  $1483\text{ cm}^{-1}$  vibration mode  
图 3.  $1483\text{ cm}^{-1}$  振动模式

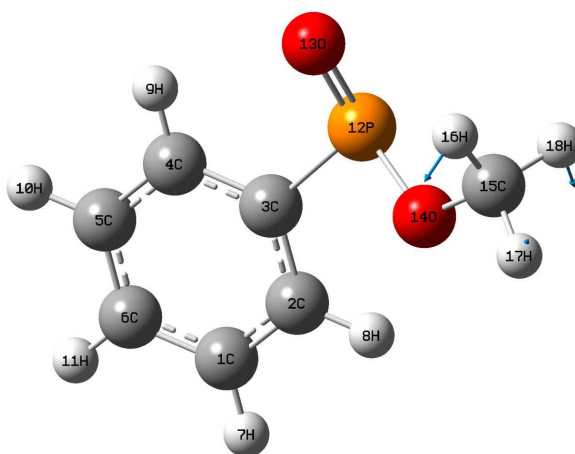


Figure 4.  $1530\text{ cm}^{-1}$  vibration mode  
图 4.  $1530\text{ cm}^{-1}$  振动模式

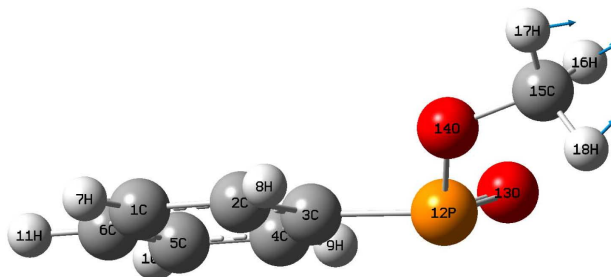


Figure 5. 1495  $\text{cm}^{-1}$  vibration mode  
图 5. 1495  $\text{cm}^{-1}$  振动模式

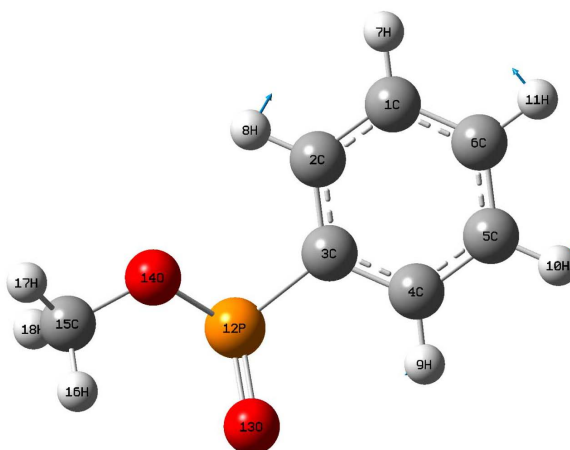


Figure 6. 1109  $\text{cm}^{-1}$  vibration mode  
图 6. 1109  $\text{cm}^{-1}$  振动模式

在(3000~4000)  $\text{cm}^{-1}$  区域, 该区域中的红外振动峰数量较少, 分子的振动类型主要为分子中 C-H 键的对称和反对称伸缩振动。该区域中的最强峰出现在 3053  $\text{cm}^{-1}$  位置, 它是由 16H、17H 和 18H 的对称伸缩振动引起地, 分子振动模式如图 7 所示。区域次强峰出现在 3129  $\text{cm}^{-1}$  位置, 其对应的分子振动模式主要是 17H 和 18H 的反对称伸缩振动。在 3163  $\text{cm}^{-1}$  位置出现的共振峰主要是由 16H 和 17H 的反对称伸缩振动引起地, 其分子振动模式如图 8 所示。11H 的伸缩振动在 3186  $\text{cm}^{-1}$  位置引起一较强共振峰, 而苯环中 7H、9H 和 10H 的伸缩振动在 3196  $\text{cm}^{-1}$  位置引起一共振峰, 分子振动模式如图 9 所示。3219  $\text{cm}^{-1}$  位置共振峰是由苯环中四个 H 原子的对称伸缩振动引起地, 分子振动模式如图 10 所示。此外, 3186  $\text{cm}^{-1}$  位置共振峰出现了无红外活性的现象, 其对应的分子振动模式主要是 8H 和 11H 的反对称伸缩振动。

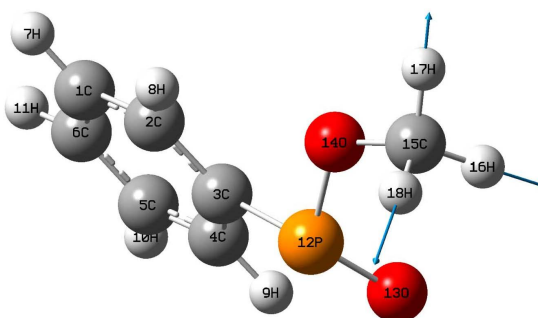


Figure 7. 3053  $\text{cm}^{-1}$  vibration mode  
图 7. 3053  $\text{cm}^{-1}$  振动模式

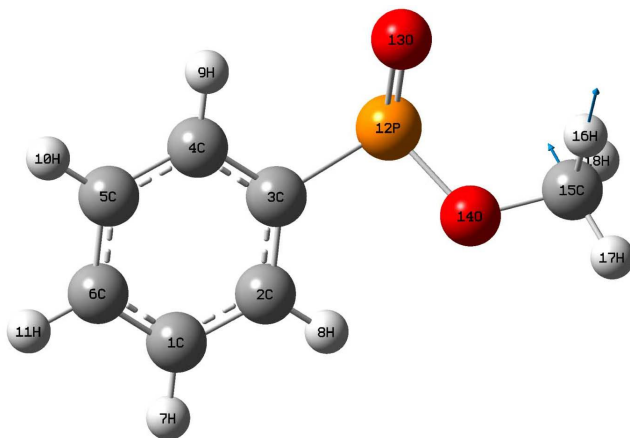


Figure 8. 3163  $\text{cm}^{-1}$  vibration mode  
图 8. 3163  $\text{cm}^{-1}$  振动模式

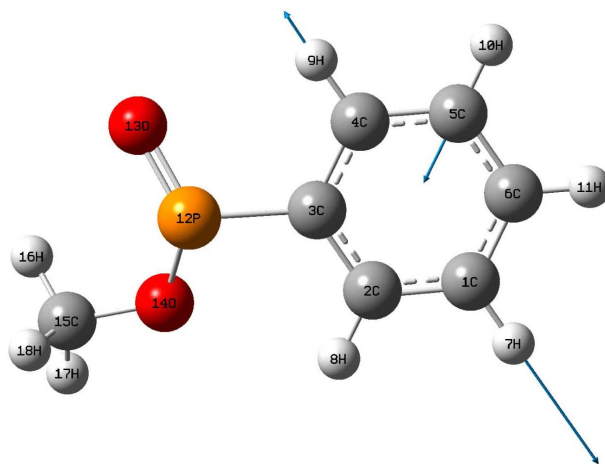


Figure 9. 3196  $\text{cm}^{-1}$  vibration mode  
图 9. 3196  $\text{cm}^{-1}$  振动模式

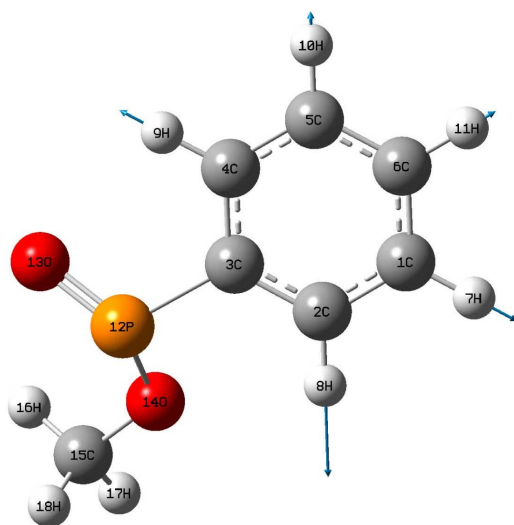


Figure 10. 3219  $\text{cm}^{-1}$  vibration mode  
图 10. 3219  $\text{cm}^{-1}$  振动模式

## 4. 结论

本文利用 Gaussian 计算软件在 B3LYP/6-31 + G(d, p) 水平上确定出了苯基亚磷酸甲酯分子的稳定构型, 并通过频率分析的方法得到了苯基亚磷酸甲酯分子的红外振动光谱。对分子结构特点进行了详细的分析, 然后对红外光谱中的谱线进行了指认归属。研究发现, 苯基亚磷酸甲酯分子的红外振动光谱可划分为 (0~800)  $\text{cm}^{-1}$ 、(800~3000)  $\text{cm}^{-1}$  和 (3000~4000)  $\text{cm}^{-1}$  三个区域, 每个区域中的谱线所对应的分子振动模式有所不同, 其中在 (0~800)  $\text{cm}^{-1}$  区域, 主要以分子内各基团的整体转动和苯环的呼吸振动为主, 该区域中光谱强度较其它区域低; 在 (800~3000)  $\text{cm}^{-1}$  区域, 分子的振动模式主要为分子的弯曲振动, 光谱的最强峰和次强峰均出现在该区域; 在 (3000~4000)  $\text{cm}^{-1}$  区域, 该区域中的红外振动峰数量较少, 分子的振动类型主要为分子中 C-H 键的对称和反对称伸缩振动。由于分子部分振动模式无红外活性或存在简并现象, 致使光谱中的实际光谱峰数量小于理论数量。

## 参考文献

- [1] 赵玉芬, 颜晓梅, 杨朝勇, 等. 生命有机磷化学、生化分析与生物传感研究进展[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2011, 50(2): 319-327.
- [2] 徐清, 赵长秋, 周永波, 等. 过渡金属催化磷-氢键的转化反应[J]. 有机化学, 2012, 32(10): 1761-1775.
- [3] 陈晓岚, 张守仁, 屈凌波, 等. 新型白杨素-7-氨基磷酸酯衍生物的合成与波谱学研究[J]. 波谱学杂志, 2009, 26(2): 239-246.
- [4] 张伏龙. 硅锗杂硫烯酮及其相关分子的量子化学计算研究[J]. 甘肃联合大学学报(自然科学版), 2008(6): 135-139.
- [5] 杨水蛟, 高爱华, 胡尚斌, 何小庆, 姜振益, 储三阳. 3-氨基-2,5-二氯苯甲酸振动光谱的密度泛函研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(7): 78-80.
- [6] 胡琼, 王国营, 欧家鸣, 王瑞丽. 组氨酸四种质子化结构振动光谱特性的密度泛函理论计算研究[J]. 红外, 2010, 31(2): 45-49.
- [7] 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>
- [8] 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: 223-227.

### 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](mailto:mp@hanspub.org)