

Study on Characters of Vee Akers by Density Functional Theory

Cunhai Liu, Ye Liu, Xiaodong Cui

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

Received: Oct. 1st, 2018; accepted: Oct. 16th, 2018; published: Oct. 23rd, 2018

Abstract

In this paper, B3LYP/6-31G(d) method was used to study the structure and infrared spectrum distribution of Vickers. It is found that according to the different types of molecular vibration, the infrared vibration spectrum of Vickers is mainly distributed in four regions. In the (0 - 500) cm^{-1} region, the vibration type of molecules is mainly integral rotation and swing. In the (500 - 1200) cm^{-1} region, the vibration type of molecules is mainly in-plane bending vibration. In the (1200 - 2500) cm^{-1} region, the molecular vibration type is mainly the out-of-plane bending vibration of each atom. The main type of molecular vibration is the stretching vibration of atoms in the region of (1200 - 2500) cm^{-1} . In addition, there are no infrared activity and degeneracy in their infrared spectra.

Keywords

Vee Akers, Infrared Spectrum, Infrared Activity, Degeneracy

维埃克斯的密度泛函理论研究

刘存海, 柳叶, 崔晓东

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10月1日; 录用日期: 2018年10月16日; 发布日期: 2018年10月23日

摘要

本文利用b3lyp/6-31G(d)的方法对维埃克斯分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, 维埃克斯的红外振动光谱主要分布在四个区域其中在(0~500) cm^{-1} 区域,

振动类型以各基团的整体转动或摆动为主,在(500~1200) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要是面内弯曲振动,在(1200~2500) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要为各原子的面外弯曲振动,在(2500~4000) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要为各原子的伸缩振动。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

维埃克斯, 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

维埃克斯属于神经性毒剂,化学名为 S-(2-二异丙基氨基乙基)-甲基硫代磷酸乙酯,常温状态为无色油状液体,有硫醇味,微溶于水,加碱煮沸可加快水解。工业品呈微黄、黄或棕色,贮存时会分解出少量的硫醇,因而带有臭味。维埃克斯毒剂的发明人是瑞典籍化学家拉斯·埃里克·塔梅林,他在1957年制造出维埃克斯毒剂,最初是想作为农药,但很快就发现,这种物质的毒性实在太大了,根本不适合当农药使用,拿来作为化学武器倒很合适。维埃克斯毒剂比沙林毒性更大,是最致命的化学武器之一,一旦接触到氧气,就会变成气体通过空气或水源传播,几乎无法察觉。维埃克斯是典型的持久性毒剂,杀伤作用持续时间为几小时至几昼夜,其毒害时间比其它神经性毒剂要长,毒性要强,致命剂量为10毫克,一小滴维埃克斯液滴落到皮肤上,如不及时消毒和救治,就可引起人员死亡,其中毒机理是阻碍人类神经信号的正常传递。2017年,陈晟对维埃克斯的发展历史、毒性机理、储存方法和以及其危害和预防措施等进行了详细介绍[1]。2014年,刘志伟等人采用微悬臂梁适配子传感器对维埃克斯等有毒物质进行了检测分析,建立了压阻式微悬臂梁适配子传感器检测维埃克斯等物质的动力学分析方法,根据拟合方程求出的传感器对不同浓度维埃克斯等物质反应达到平衡时的响应电压、响应时间均与实测值接近[2]。

密度泛函方法[3][4]是在量子力学基础上发展起来的一种计算方法,已被广泛地应用于计算化学、物理等领域,可成功地预测和解释各种材料中存在的现象。调研发现,目前国内外对维埃克斯的理论和实验研究较少。本文运用 Gaussian 09 计算程序,在 b3LYP/6-31G(d)水平上利用量化计算的方法对维埃克斯分子的结构特点和红外光谱分布及形成规律进行了研究,以期能为维埃克斯毒剂的快速检测提供理论支持。

2. 计算方法

首先利用 GaussView 和 ChemOffice 软件构建了维埃克斯分子的初始构型,然后运用 Gaussian 09 计算程序中的 HF/3-21g(d)方法对分子构型进行了初步优化,然后在 B3LYP/6-31G(d)方法水平上对分子构型进行了最终优化,得到了维埃克斯分子的稳定构型,并对所得构型进行频率计算和分析,得到了红外光谱。本文中频率计算采用 0.9613 [5]的修正因子进行矫正。

3. 结果与讨论

3.1. 维埃克斯分子的结构

维埃克斯分子结构如图 1 所示。表 1 中列出了维埃克斯分子的部分结构参数。分子结构呈现出链式

Table 1. The bond angle and dihedral angle of the intermediate the transition state
表 1. 间体和过渡态的键角和二面角

键长(Å)		键角(°)		二面角(°)	
2H1C	1.096	3H1C2H	108	4H1C3H2H	-116
3H1C	1.096	4H1C3H	108	5C1C3H4H	-121
4H1C	1.096	5C1C3H	111	6H5C1C3H	62
5C1C	1.538	6H5C1C	107	7C5C1C3H	177
6H5C	1.108	7C5C1C	111	8H7C5C1C	61
7C5C	1.535	8H7C5C	112	9H7C5C1C	180
8H7C	1.096	9H7C5C	110	10H7C5C1C	-58
9H7C	1.096	10H7C5C	110	11C5C1C7C	157
10H7C	1.096	11C5C1C	100	12H11C5C1C	-10
11C5C	2.515	12H11C5C	101	13C11C5C1C	98
12H11C	1.108	13C11C5C	88	14H13C11C5C	-167
13C11C	1.535	14H13C11C	109	15H13C11C5C	-48
14H13C	1.096	15H13C11C	113	16H13C11C5C	74
15H13C	1.096	16H13C11C	111	17C11C5C1C	-145
16H13C	1.096	17C11C5C	140	18H17C11C5C	73
17C11C	1.538	18H17C11C	113	19H17C11C5C	-167
18H17C	1.096	19H17C11C	110	20H17C11C5C	-48
19H17C	1.096	20H17C11C	110	21N5C1C7C	127
20H17C	1.096	21N5C1C	115	22C21N5C1C	-66
21N5C	1.479	22C21N5C	114	23H22C21N5C	125
22C21N	1.469	23H22C21N	111	24H22C21N5C	7
23H22C	1.095	24H22C21N	111	25C22C21N5C	-113
24H22C	1.095	25C22C21N	111	26H25C22C21N	-61
25C22C	1.535	26H25C22C	112	27H25C22C21N	59
26H25C	1.093	27H25C22C	111	28S25C22CN21	180
27H25C	1.093	28S25C22C	113	29P28S25C22C	83
28S25C	1.861	29P28S25C	100	30C29P28S25C	-159
29P28S	2.107	30C29P28S	103	31H30C29P28S	70
30C29P	1.823	31H30C9P2	110	32H30C29P28S	-171
31H30C	1.093	32H30C29P	109	33H30C29P28S	-51
32H30C	1.093	33H30C29P	111	34O29P28S25C	-32
33H30C	1.093	34O29P28S	116	35O29P28S25C	92
34O29P	1.495	35O29P28S	102	36C35O29P28S	-161
35O29P	1.633	36C35O29P	119	37H36C35O29P	-75
36C35O	1.451	37H36C35O	109	38H36C35O29P	43
37H36C	1.098	38H36C35O	109	39C36C35O29P	165
38H36C	1.094	39C36C35O	108	40H39CC3635O	180
39C36C	1.518	40H39C36C	110	41H39C36C35O	-61
40H39C	1.095	41H39C36C	111	42H39C36C35O	59
41H39C	1.095	42H39C36C	111		
42H39C	1.095				

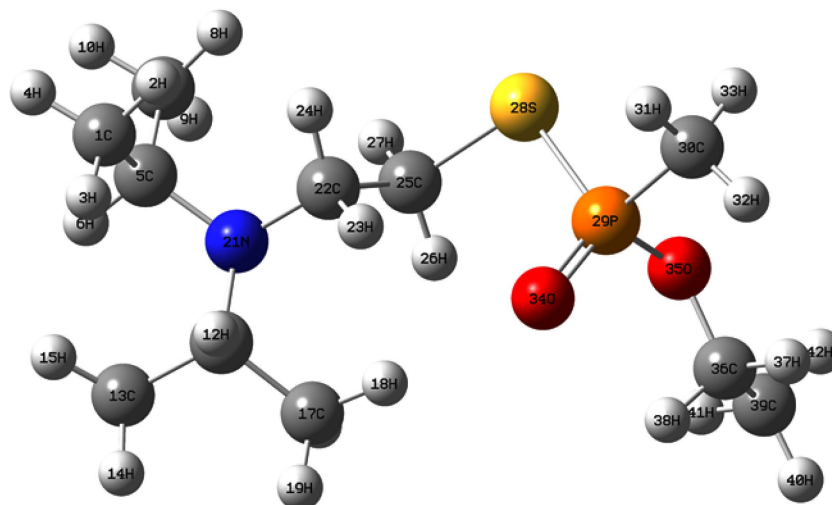


Figure 1. Stable structure of vee akers
图 1. 维埃克斯分子的稳定构型

结构的特点。结构中共存在 C-H、C-C、P=O、P-O、C-N、S-C、S-P 共 7 种化学键。在分子结构中，1C、7C、13C 和 17C 四个 C 原子所形成的 12 个 C-H 键键长近似相等为 1.096 Å，而 5C-6H 和 11C-12H 两个键的键长分别为 1.108 Å。链式结构中 22C 所形成的两个 C-H 键键长分别为 1.095 Å，25C 和 30C 所形成的五个 C-H 键键长分别为 1.093 Å，39C 所形成的三个 C-H 键键长分别为 1.095 Å，但 36C 原子所形成的两个 C-H 键键长出现了明显的差异，其中 36C-37H 键键长为 1.098 Å，36C-38H 键键长为 1.094 Å。结构中 N 原子所形成的三个 C-N 键键长也出现了不同，21N-5C、21N-11C 和 21N-22C 三个键的键长分别为 1.479 Å、1.483 Å 和 1.469 Å，28S-25C 和 28S-29P 两个键键长分别为 1.861 Å 和 2.107 Å，29P-34O 和 29P 和 35O 两个键键长分别为 1.496 Å 和 1.633 Å。此外，链式结构所形成的 C-C 键中，5C-7C、11C-13C 和 22C-25C 三个键的键长均为 1.535 Å，1C-5C 和 11C-17C 两个键键长均为 1.538 Å，而 36C-39C 键键长为 1.518 Å。结构中三个 C 原子所形成的键角中， $\angle 1C-5C-7C$ 为 111° ，在 21N 形成的键角中 $\angle 5C-21N-22C$ 、 $\angle 5C-21N-11C$ 分别为 114° 、 113° 和 116° ；29P 参与形成的键角中 $\angle 28S-29P-30C$ 为 111° ， $\angle 30C-29P-35O$ 为 105° ， $\angle 28S-29P-35O$ 为 102° 。结构中 29P 相连的 35O 所形成的键角 $\angle 29P-35O-36C$ 为 119° ， $\angle 35C-36C-39C$ 为 108° 。在各原子所形成的二面角中， $\angle 9H7C5C1C$ 、 $\angle 28S25C22C21N$ 和 $\angle 40H39C36C35O$ 三个二面角均为 180° ，因此分别参与形成三个二面角的四个原子处于同一平面内。

3.2. 维埃克斯分子的红外振动光谱

物质因受红外光的作用，引起分子或原子基团的振动，若振动频率恰与红外光波段的某一频率相等时就引起共振吸收，使光的透射强度减弱，由此所得的光谱称为红外光谱[6]。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[7][8]。

标准状况下，维埃克斯分子的红外光谱如图 2 所示。为了更好地分析维埃克斯的特性，我们对维埃克斯分子的红外光谱进行了详细分析，对光谱中出现的各条谱线进行了指认，对谱线形成所对应的各振动形式进行了归属。分析发现，维埃克斯分子的红外光谱中谱线数目少于分子的简正振动的数目，分析认为这主要是由于光谱中出现了无红外活性的现象[9]。根据分子的振动类型的不同可将维埃克斯分子的红外振动光谱划分为四个区域： $(0\sim 500)\text{ cm}^{-1}$ 、 $(500\sim 1200)\text{ cm}^{-1}$ 、 $(1200\sim 2500)\text{ cm}^{-1}$ 和 $(2500\sim 4000)\text{ cm}^{-1}$ 。此外，基本上红外光谱的每条谱峰都是由多个振动模式叠加而成的，且在光谱中出现了无红外活性和简

并的现象。

在(0~500) 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。此外还在多个频率位置上出现了简并现象。该区域中最强峰出现在 428 cm^{-1} 位置, 它是由含 30C 的甲基基团整体摆动和含 39C 的甲基基团的整体转动的复合振动形成地, 而同时含 39C 的甲基基团的整体转动还在 45 cm^{-1} 位置形成一共振峰, 但此共振峰的强度较低。次强峰出现在 288 cm^{-1} 位置, 它是由含 17C 的甲基基团的整体摇摆振动、含 1C 的甲基基团的整体摇摆振动和含 13C 的甲基基团的整体转动的复合振动引起地。 240 cm^{-1} 位置谱峰是由含 36C 的 CH2 基团的左右摆动引起地, 而 392 cm^{-1} 位置谱峰是由含 39C 的 CH3 基团的整体摆动和含 C13 的 CH3 基团整体转动造成地。 359 cm^{-1} 位置出现了双重简并现象, 分别与含 C13 的 CH3 基团的整体转动和含 C7 的 CH3 基团的整体转动相对应。此外, 在 25 cm^{-1} 、 71 cm^{-1} 、 88 cm^{-1} 、 236 cm^{-1} 和 265 cm^{-1} 四个频率位置出现无红外活性的现象, 其中 25 cm^{-1} 位置的分子振动为 C17 的整体转动, 71 cm^{-1} 位置的分子振动类型为 $29\text{P}=34\text{O}$ 的左右摆动, 88 cm^{-1} 位置的分子振动类型为含 25C 的 CH2 的左右摆动引起地, 而 236 cm^{-1} 和 265 cm^{-1} 两位置分子振动类型分别为含 30C 的 CH3 基团的整体摆动和含 39C 的 CH3 基团的整体转动引起地。

在(500~1200) cm^{-1} 区域, 分子的振动类型主要是面内弯曲振动。该区域中的最强峰和次强峰也是整个红外光谱中的最强峰和次强峰, 其中最强峰出现在 950 cm^{-1} 位置, 它是由 3H 和 4H 的面内摇摆振动引起地, 次强峰出现在 1056 cm^{-1} 位置, 它是由 14H 和 15H 的剪式振动引起, 以及 40H 和 41H 的剪式振动分复合振动造成地。 1060 cm^{-1} 位置谱峰是由 34O 的面内摇摆振动和 19H 和 20H 的剪式振动的复合振动引起地, 而 549 cm^{-1} 位置的谱峰强度较强, 它是由 9H 和 10H 的面内摇摆振动、19H 和 20H 的面内摇摆振动, 以及 37H 和 38H 的剪式振动的复合振动共同造成地。在 778 cm^{-1} 位置出现了三重简并现象, 对应的分子振动类型分别为 31H 和 32H 的面内摇摆振动、6H 的面内摇摆振动, 以及 18H 和 19H 的剪式振动。 717 cm^{-1} 位置谱峰是由 8H 和 9H 的剪式振动、40H 和 42H 的剪式振动, 以及 37H 和 38H 的面内摇摆振动

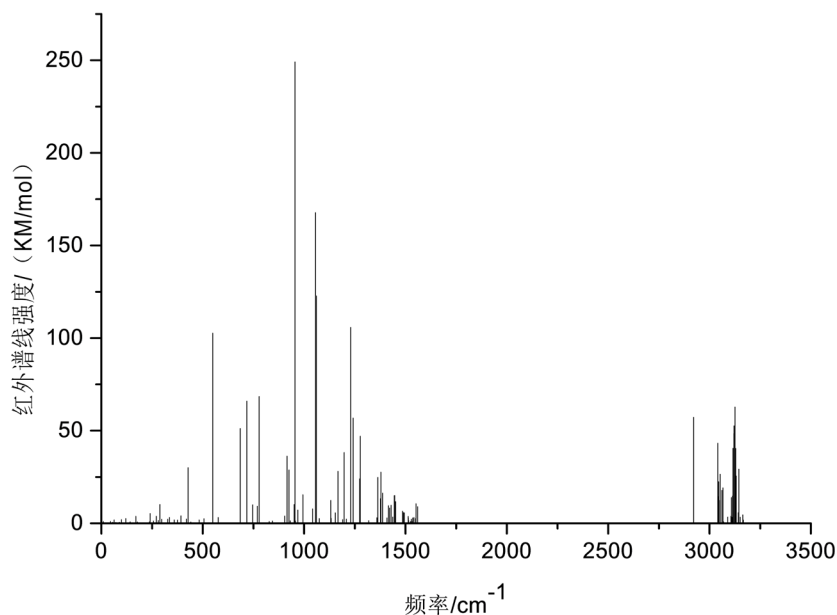


Figure 2. Infra-red spectrum of Vee Akers

图 2. 维埃克斯分子的红外光谱

引起地。684 cm^{-1} 位置谱峰是由 18H 和 20H 的面内摇摆振动及 14H 和 15H 的剪式振动的复合振动形成地。1167 cm^{-1} 位置谱峰对应的分子振动类型为 12H 和 14H 的剪式振动及 41H 和 42H 的面内摇摆振动。此外,由于 8H 和 10H 的剪式振动及 37H 和 38H 的面内摇摆振动时均没有引起偶极矩的变化,致使在 844 cm^{-1} 和 827 cm^{-1} 两个位置出现了无红外活性的现象。

在(1200~2500) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要为面外弯曲振动。该区域最强峰出现在 1229 cm^{-1} 位置,它是由与 35C 相连的 37H 和 38H 两个 H 原子的面外摇摆振动及 41H 和 42H 的扭曲振动的复合振动引起地,次强峰出现在 1242 cm^{-1} 位置,它是由 3H 和 4H 的扭矩振动及 12H 和 15H 的扭曲振动的复合振动形成地,而 8H 和 10H 的面外摇摆振动、26H 和 27H 的面外摇摆振动及 18H 和 19H 的面外摇摆振动共同作用引起地。同时,该复合振动在 1485 cm^{-1} 位置也形成一共振峰,但强度相比 1242 cm^{-1} 位置谱峰强度低。此外,含 C7 相连的 3 个 H 的伞状振动,以及含 39C 的 CH₃ 基团的伞状振动的复合振动在 1446 cm^{-1} 位置引起一共振谱峰,而含 13C 的 CH₃ 基团和含 C17 的 CH₃ 基团的伞状振动在 1376 cm^{-1} 位置形成一谱峰。1376 cm^{-1} 位置的谱峰对应的分子振动类型为含 1C 的 CH₃ 的伞状振动及 18H 和 20H 的扭矩振动的复合振动。同时,该复合振动还在 1514 cm^{-1} 位置引起一共振峰,但强度较低。此外,光谱中 1529 cm^{-1} 、1530 cm^{-1} 、1524 cm^{-1} 、1534 cm^{-1} 和 1765 cm^{-1} 五个位置上出现了无红外活性的现象,其中 1529 cm^{-1} 位置对应的是与 39C 相连的四个 H 原子的伞状振动,1530 cm^{-1} 位置与 7C 相连的四个 H 原子的伞状振动及 26H 和 27H 的扭曲振动的复合振动相对应,1524 cm^{-1} 位置与 13C 相连的两个 H 原子的扭曲振动对应,1534 cm^{-1} 位置与 7C 相连的 3 个 H 的伞状振动及 37 和 38H 面外摇摆振动的复合振动相对应,而 1765 cm^{-1} 位置谱峰是由 18H 和 20H 的扭矩振动和 37H 和 38H 的扭矩振动工作左右引起地。此外,8H 和 9H 的扭曲振动、37H 和 38H 的扭曲振动及 19H 和 20H 的扭曲振动在 1409 cm^{-1} 位置形成一三重简并现象。

在(2500~4000) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要为各原子的伸缩振动。其中区域最强峰出现在 3125 cm^{-1} 位置,它是由 14H 和 16H 的反对称伸缩振动及 9H 的伸缩振动的复合振动形成地,如图 3 所示。次强峰出现在 2921 cm^{-1} 位置,它是由 12H 的伸缩振动引起的。3120 cm^{-1} 位置谱峰是由 14H 和 16H 的反对称伸缩振动引起地,而 15H、6H 的伸缩振动,及 8H 和 9H 的反对称伸缩振动的复合振动在 3129 cm^{-1} 位置引起一较强共振谱峰。40H 的伸缩振动在 3131 cm^{-1} 位置引起一共振谱峰。18H 的伸缩振动和 24H 的伸缩振动的复合振动在 3142 cm^{-1} 位置形成一共振谱峰。而 41H 和 42H 的反对称伸缩振动在 3144 cm^{-1} 位置引起一较强共振谱峰。此外,3107 cm^{-1} 和 3068 cm^{-1} 两个位置所对应的 31H 的伸缩振动和 12H 的伸缩振动出现了无红外活性的现象。

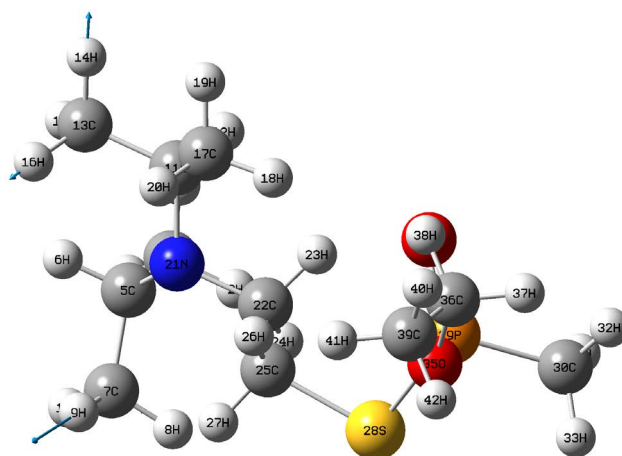


Figure 3. The vibration mode of 3125 cm^{-1}
图 3. 3125 cm^{-1} 位置谱线振动模式

4. 结论

本文通过理化计算获得了维埃克斯分子的稳定构型和红外振动光谱并在此基础上详细分析了维埃克斯分子的结构特点。维埃克斯分子的红外光谱主要分布在四个区域,在(0~500) 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(500~1200) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要是面内弯曲振动。在(1200~2500) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要为各原子的面外弯曲振动,包括面外摇摆振动、扭曲振动和伞状振动。在(2500~4000) cm^{-1} 区域,分子的振动类型主要为各原子的伸缩振动。

参考文献

- [1] 陈晟. 维埃克斯毒剂的前世今生[J]. 生命与灾害, 2017(4): 14-17.
- [2] 刘志伟, 童朝阳, 郝兰群, 等. 微悬臂梁适配子传感器检测维埃克斯、沙林及动力学分析[J]. 分析化学, 2014(8): 1143-1148.
- [3] Lee, C., Yang, W.T. and Parr, R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B*, **37**, 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
- [4] Becke, D.A. (1988) Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Physical Review A*, **38**, 3098-3102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [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.
- [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.
- [7] 董庆年. 红外光谱法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979: 8-10.
- [8] 王莉, 何勇, 刘飞, 等. 应用光谱技术和支持向量机分析方法快速检测啤酒糖度和 pH 值[J]. 红外与毫米波学报, 2008, 27(1): 51-55.
- [9] 朱淮武. 有机分子结构波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 31-38.

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: 2160-7567, 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: app@hanspub.org