

联苯菊酯分子的拉曼光谱研究

廉 帅¹, 陈 宾¹, 顾一帆¹, 宋 超^{2*}, 雷俊杰³, 高 勋^{1*}

1. 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022
2. 长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022
3. 西安应用光学研究所, 陕西 西安 710065

摘 要 联苯菊酯是一种 I 型拟除虫菊酯农药, 因药效好, 作用迅速, 易降解等优点而被广泛地应用于农业生产中。但联苯菊酯农药残留对有益昆虫, 水生动物有致死毒性, 对人类具有内分泌干扰作用, 雌激素效应, 并能存留于肝脏等多种器官, 对人体健康有严重危害。密度泛函理论是一种量子力学从头计算方法, 可以用来计算分子轨道和拉曼光谱。结合密度泛函理论和拉曼光谱研究物质是当前最为常用的拉曼光谱研究方法。采用密度泛函理论的 B3LYP/6-31G 基组, 对联苯菊酯分子构型进行优化并计算了其理论拉曼光谱。在实验中采用波长为 785 nm 激光作为激发光, 获得了联苯菊酯分析纯固体的自发拉曼光谱。将联苯菊酯理论拉曼光谱和实验拉曼光谱对比分析, 对联苯菊酯分子的振动模式进行分析和归属, 联苯菊酯分子结构相对复杂, 振动模式较多, 拉曼峰复杂繁多, 找到了位于 659, 948, 993 和 1 292 cm^{-1} 处拉曼活性相对较强的峰作为鉴别联苯菊酯的特征峰, 并可以根据这些特征峰对联苯菊酯分子进行定性定量分析。研究结果表明, 联苯菊酯的理论拉曼光谱和实验拉曼光谱具有较好的匹配性, 但二者在特征峰的波数上存在一定程度的偏移。这是由于理论计算考察的对象为联苯菊酯的气态单分子, 而联苯菊酯固体中存在复杂的分子间作用和基团间相互作用。当前对联苯菊酯的分子振动模式和拉曼光谱研究相对较少, 且联苯菊酯农药残留也是近年来备受关注的问题, 研究结果将为联苯菊酯农药残留的定性定量分析提供了一种新的可行方法, 并为作物表面农药残留快速检测奠定基础。

关键词 I 型拟除虫菊酯; 农药残留; 联苯菊酯; 密度泛函理论; 拉曼光谱

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1952-04

引 言

在当代农业中, 农药是保证农作物产量的一个必要条件。联苯菊酯(Bifenthrin)是一种 I 型拟除虫菊酯, 其具触杀, 胃毒作用^[1], 无内吸, 熏蒸作用, 杀虫谱广^[2], 作用迅速等特性, 同时具有相对良好的光稳定性, 对哺乳动物或者鸟类等非目标生物毒性较小^[3], 且容易降解等优点, 因此被广泛应用于防治棉铃虫、桃小食心虫、梨小食心虫、茶尺蠖、茶毛虫等经济作物虫害。但是, 在农作物生长过程中使用的联苯菊酯农药的残留物, 对蜜蜂^[4]、家蚕等有益昆虫和水生生物有致死毒性^[5], 增加了对人类和生物的健康风险。越来越多的报道表明联苯菊酯对哺乳动物和人类具有潜在的内分泌

干扰作用^[5], 免疫毒性, 而且能够残留于肝脏等多种器官中。相关研究表明, 联苯菊酯具有和其他拟除虫菊酯类似的细胞毒性, 神经行为损伤能力^[3]和雌激素效应^[6]。

常见的联苯菊酯提取检测方法有: 气相色谱法^[7]、串联质谱法^[8]、液相色谱法^[9]等化学方法, 这些化学检测方法需要相对专业的技术人员和相当复杂的样品处理过程, 存在工序复杂、费时费力和不能原位检测等问题。因此, 需要一种快速、操作便捷、工序简单、检测精确的检测技术, 进而对联苯菊酯的农药残留进行定性和定量检测。拉曼光谱技术具有操作简便, 预处理较少, 谱峰尖锐清晰, 可以较为精确地定性定量地对分子物质进行表征^[10], 被广泛应用于多种农药残留检测。密度泛函(density functional theory, DFT)理论方法是一种量子化学计算方法, 主要用于理论预测分子的拉

收稿日期: 2019-05-05, 修订日期: 2019-10-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575030), 吉林省自然科学基金项目(20180101283JC), 吉林省教育厅项目(JJKH20190539KJ)和长春理工大学创新基金项目(XJJLG-2017-10)资助

作者简介: 廉 帅, 1994 年生, 长春理工大学理学院物理系博士研究生 e-mail: 532442131@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: lasercust@163.com; songchaocc@126.com

曼光谱^[11]。利用密度泛函方法和拉曼光谱来研究分子性质是当前最有效的物质研究手段。Maria V Castillo 采用了密度泛函的 6-31G*, 6-311++** 基组, 结合实验光谱和 B3LYP, WB97X 计算, 研究了狄试剂在气相和水溶液中的结构和振动特性^[12]; Dong 等采用了密度泛函理论对溴氰菊酯的分子结构进行了理论分析, 采用了金纳米粒子和银纳米粒子作增强试剂获得了草莓中残留的溴氰菊酯拉曼信号^[13]; Abdulmujeeb T Onawole 等利用密度泛函的 B3LYP/6-311++G(d, p) 基组计算了克霉唑的拉曼光谱并用载银石墨烯作增强基底获得的表面增强拉曼光谱对比^[14]; Han 等测得了甲硝唑和罗硝唑的表面增强拉曼光谱, 并与使用密度泛函理论的计算光谱进行了比较^[15]。因此, 拉曼光谱技术可用来有效地检测植物表面残留的联苯菊酯。由于联苯菊酯农药残留是近年来关注的问题, 基于拉曼光谱技术对联苯菊酯的农药残留检测相关报道较少。

本论文结合以密度泛函和实验的方法开展联苯菊酯的拉曼光谱特性研究。使用 Gaussian09 软件中的 GaussView5.0 软件构建联苯菊酯的分子结构, 应用 B3LYP/6-31G 密度泛函基组, 对联苯菊酯的分子空间结构进行了优化并计算了理论拉曼光谱, 基于 785 nm 激光诱导获得联苯菊酯的实验拉曼光谱, 对比分析理论计算和实验得到的拉曼光谱, 对联苯菊酯分子振动模式进行了归属分析。研究结果将为农作物表面残留的联苯菊酯检测快速分析提供技术基础。

1 实验部分

联苯菊酯拉曼检测装置如图 1 所示, 拉曼激发光源采用波长为 785 nm、输出功率为 200 mW 的半导体激光器(FC-D-785, 长春新产业光电技术有限公司), 经带有准直、扩束(扩束倍率×5)和透镜(焦距 7.5 mm)聚焦作用的光纤聚焦到联苯菊酯固体样品表面, 产生的自发拉曼光谱由拉曼探头(RPB-785-1.5-SS, 上海如海光电科技有限公司)收集, 瑞利散射光由滤光片(785 nm)滤除, 耦合到配有 CCD 探测器的拉曼光谱仪(GE-Raman 785~1 100 nm, 长春新产业光电技术有限公司)中进行光谱探测, 拉曼光谱测量范围为 100~3 700 cm^{-1} , 光谱分辨率为 3.6 cm^{-1} , 光斑直径为 2 μm 。实验中为了提高拉曼光谱强度和光谱稳定, CCD 曝光时间为 4 s, 激光功率稳定度 < 1%。实验用的联苯菊酯为纯度 99% 的分析纯标准品(上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 当光谱测量结束后, 移动联苯菊酯固体样品, 选样品的不同部位进行多次测量, 以避免长时间的激光照射样品导致联苯菊酯产

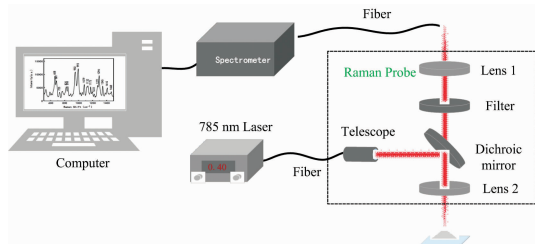


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment

生光解作用。将多次测得的拉曼光谱进行平均, 减小光谱数据误差。实验在室温环境 20 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 40% 和一个大气压环境下开展。

2 结果与讨论

2.1 联苯菊酯分子的几何结构

联苯菊酯为白色固体粉末, 分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClF}_3\text{O}_2$, 分子量 422.87, 微溶于水, 易溶于有机溶剂。采用密度泛函(DFT)理论的 B3LYP/6-31G 基组, 在 Gaussian09 软件中对联苯菊酯空间结构进行结构优化, 分子的结构式如图 2 所示。优化结果中没有发现虚频存在, 表明优化得到的联苯菊酯分子结构是稳定的, 优化后的联苯菊酯分子空间结构如图 3 所示。联苯菊酯分子骨架上有联苯环结构, 甲基, 三氟甲基三种主要基团。成键方式主要有 C—H, C—O, C—F, C=C, C=O, C—O, C—Cl。图 3 中每个原子上都标有编号和字母, 1C 表示 1 号碳原子, 32H 表示 32 号氢原子, 15F 表示 15 号氟原子, 10O 表示 10 号氧原子, 20Cl 表示 20 号氯原子。

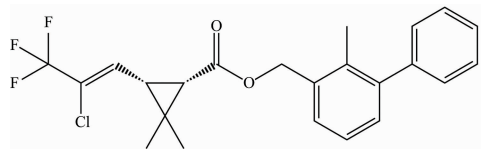


图 2 联苯菊酯结构式

Fig. 2 Chemical structural formula of Bifenthrin

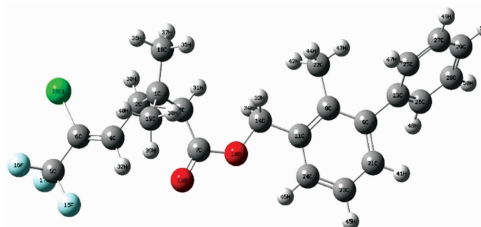


图 3 优化的联苯菊酯空间结构

Fig. 3 Optimized structure of Bifenthrin

2.2 联苯菊酯拉曼光谱振动分析

基于密度泛函理论计算的联苯菊酯的拉曼光谱如图 4 所示(强度归一化处理), 联苯菊酯分子拉曼活性较强, 主要集中在 500~1 500 cm^{-1} 频移范围。联苯菊酯分子振动模式较多, 拉曼峰位复杂。

理论计算联苯菊酯分子在 820, 1 118, 1 291, 1 354 和 1 410 cm^{-1} 频移处有较强的拉曼活性, 但在频移 1 354 cm^{-1} 处拉曼活性最强。在 820 cm^{-1} 处的振动由 1C, 2C, 3C 的伸缩振动及—CH₃ 基团(18C 及 35H, 36H, 37H 组成)的变形振动产生; 1 118 cm^{-1} 处的振动由—C—O—C—(7C, 10O, 14C 组成)基团的伸缩振动及 30H, 31H 的扭式振动引起; 1 291 cm^{-1} 处的振动比较强烈, 由 30H, 31H 的剪式振动、5C, 6C, 1C, 18C 的伸缩振动以及 1C 上的一CH₃ 基团(19C 及 38H, 39H, 40H 组成)的变形振动共同产生; 拉曼活性最

强的峰 $1\ 354\ \text{cm}^{-1}$ 是由苯环及苯环间的 —C—C— 键 (9C, 13C 构成) 的伸缩振动、苯环上的 41H, 47H, 49H 的面内摇摆振动的产生; $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 处则是由 14C 上的 33H 和 34H 的面外摇摆振动产生的; 其他拉曼谱峰的归属见表 1 所示。

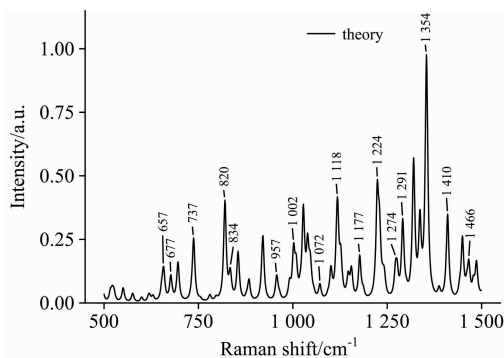


图 4 联苯菊酯理论计算光谱

Fig. 4 Bifenthrin theoretical calculation spectrum

曼光谱如图 5 所示。

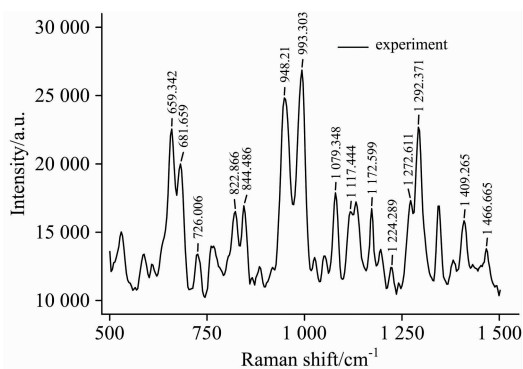


图 5 联苯菊酯实验光谱

Fig. 5 Bifenthrin experimental spectrum

实验结果表明联苯菊酯分子的实验光谱和理论计算光谱存在着微小的频移差, 这是由于理论计算光谱是针对气态单分子, 而实验测得光谱是针对固相而进行的。固相条件粉末相比气态单分子多了复杂的分子间相互作用和基团之间的作用。计算值和实验值之间的不一致可能是量子化学方法存在精确平衡几何条件下高估力常熟的不协调和普遍趋势导致的。另外, 在实验光谱采集过程中, 仪器产生的噪声和处理实验光谱的过程也会对光谱偏移产生一定程度的影响。

对比理论计算和实验测量的联苯菊酯分子拉曼光谱(如图 4 和图 5 所示), 发现二者具有较好的匹配性, 实验和理论上的拉曼光谱在频移上相差较小。频移为 659, 948, 993 和 $1\ 292\ \text{cm}^{-1}$ 处拉曼峰形清晰, 强度相对较高。因此可以将这几处频移的拉曼峰作为联苯菊酯定性定量分析的依据。

3 结 论

运用 Gauss View5.0 软件构造出联苯菊酯分子初步空间构型, 应用密度泛函(DFT)方法 B3LYP/6-31G 基组, 在 Gaussian09 软件中优化联苯菊酯分子的空间结构并计算了其理论拉曼光谱。通过和联苯菊酯农药分子的实验所测得的拉曼光谱进行比较, 发现具有较好的匹配性。并以此为基础, 对 $500\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 区间内的拉曼光谱进行了全面的归属, 比较了联苯菊酯农药分子的理论 and 实验所测得的拉曼光谱。找到了联苯菊酯分子的特征峰, 并分析了理论和实验光谱中存在微小差异的原因。

表 1 联苯菊酯理论计算和固体粉末振动频率的对比与归属

Table 1 Comparison of the theoretical and solid vibration frequencies of Bifenthrin and its assignment

理论/ cm^{-1}	实验/ cm^{-1}	归属
657(w)	659(s)	$\xi(\text{C}_{1, 2, 3, 18, 19})$
677(w)	682(m)	$\xi(\text{C}_{2, 3, 6, \text{Cl}_{20}}), \omega(\text{C}_5\text{—F}_{15, 16, 17})$
737(m)	726(w)	$\gamma(\text{H}_{47, 48, 49, 50, 51}), \delta(\text{C}_{11, 14}, \text{O}_{10})$
820(s)	823(m)	$\omega(\text{C}_{18}, \text{H}_{35, 36, 37}), \xi(\text{C}_{1, 2, 3})$
834(w)	844(m)	$\gamma(\text{H}_{41, 45, 46})$
957(w)	948(s)	$\delta(\text{H}_{37, 39})$
1 002(m)	993(s)	$\gamma(\text{H}_{31, 32}), \xi(\text{C}_{1, 18, 19})$
1 072(w)	1 079(m)	$\mu(\text{H}_{47, 48, 49, 50}), \omega(\text{C}_{22}, \text{H}_{42, 43, 44})$
1 118(s)	1 117(m)	$\xi(\text{C}_7\text{—O}_{10}\text{—C}_{14}), \theta(\text{H}_{30, 31})$
1 177(m)	1 173(m)	$\theta(\text{H}_{30, 31})$
1 224(s)	1 224(w)	$\xi(\text{C}_{2, 4}), \omega(\text{C}_{19}, \text{H}_{38, 39, 40}), \delta(\text{H}_{45, 46})$
1 274(w)	1 273(m)	$\theta(\text{H}_{33, 34}), \xi(\text{C}_{5, 6}), \mu(\text{H}_{30, 31, 32})$
1 291(s)	1 292(s)	$\delta(\text{H}_{30, 31}), \xi(\text{C}_{5, 6, 1, 18}), \omega(\text{C}_{19}\text{H}_{38, 39, 40})$
1 354(s)	1 346(m)	$\mu(\text{H}_{41, 47, 49}), \xi(\text{BR})$
1 410(s)	1 409(m)	$\gamma(\text{H}_{33, 34})$
1 466(m)	1 467(w)	$\omega(\text{C}_{22}, \text{H}_{42, 43, 44})$

注: ξ 伸缩振动; ω 变形振动; γ 面外摇摆振动; μ 面内摇摆振动; δ 剪式振动; θ 扭式振动; w: 弱; m: 中; s: 强; BR: 苯环

实验采用 785 nm 连续激光辐照联苯菊酯固体得到的拉

References

- [1] LI Xin(李 新). Agrochemicals(农药), 2016, 55(9): 625.
- [2] Liang Yanru, Gong Zhenbin, Li Wenquan. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(17): 9447.
- [3] Yang Y, Wu Nanxiang, Wang Chunlei. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(4): 1377.
- [4] Dai P, Wang Q, Sun J, et al. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(3): 644.
- [5] Zhang Jianyun, Huang Xin, Liu Hongling, et al. Toxicological Sciences, 2017, 162(1): 53.
- [6] Breanna C, Susanne M, et al. Aquatic Toxicology, 2014, 156: 17.
- [7] Gao X, Guo H, Wang Junwei, et al. Drug Testing and Analysis, 2018, 10(7): 1131.

- [8] QIAN Xun, YANG Qian-ru, ZHENG Zhen-shan, et al(钱 训, 杨茜茹, 郑振山, 等). Journal of Food Safety & Quality(食品安全质量检测学报), 2018, (17): 4555.
- [9] Gao N, Guo Xiaochuan, Zhang Kankan, et al. Instrumentation Science & Technology, 2014, 42(3): 267.
- [10] Dhakal S, Li Y, Peng Y, et al. Journal of Food Engineering, 2014, 123: 94.
- [11] HUANG Shuang-gen, WU Yan, HU Jian-ping, et al(黄双根, 吴 燕, 胡建平, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(1): 135.
- [12] Maria V Castillo, Maximiliano A Iramain, Lilian Davies, et al. Journal of Molecules Structure, 2018, 1154: 392.
- [13] Dong Tao, Lin Lei, He Yong, et al. Molecules, 2018, 23(6): 1458.
- [14] Abdulmujeeb T Onawole, Saheed A Popoola, Tawfik A Saleh, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 201: 354.
- [15] Han Caiqin, Chen Jing, Wu Xiaomeng, et al. Talanta, 2014, 128: 293.

The Study of Raman Spectroscopy of Bifenthrin Molecular

LIAN Shuai¹, CHEN Bin¹, GU Yi-fan¹, SONG Chao^{2*}, LEI Jun-jie³, GAO Xun^{1*}

1. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

3. Xi'an Institute of Applied Optics, Xi'an 710065, China

Abstract Bifenthrin is a type I pyrethroid pesticide, which is widely used in agricultural production due to its good efficacy, rapid action and easy degradation. However, bifenthrin pesticide residues have lethal toxicity to beneficial insects, aquatic animals, endocrine disrupting effects on humans, estrogen effects, and persistence in multiple organs such as the liver, which are seriously harmful to human health. Density functional theory is a mathematical ab initio calculation method that can be used to calculate molecular orbitals and Raman spectra. Density functional theory is a mathematical ab initio calculation method that can be used to calculate molecular orbitals and Raman spectra. Combining density functional theory and Raman spectroscopy to study materials is currently the most commonly used Raman spectroscopy research method. In this paper, the B3LYP/6-31G basis set of density functional theory was used to optimize the molecular configuration of bifenthrin and calculate its theoretical Raman spectrum. In the experiment, a laser having a wavelength of 785 nm was used as the excitation light, and a spontaneous Raman spectrum of the pure solid of bifenthrin analysis was obtained. By comparing the theoretical Raman spectroscopy and experimental Raman spectroscopy of bifenthrin, the vibration mode of bifenthrin molecules is analyzed and attributed. The molecular structure of bifenthrin is relatively complex, it has more vibration mode, and the Raman peak is more complicated. A peak with relatively strong Raman activity at 659, 948, 993 and 1 292 cm^{-1} was found as a characteristic peak for the identification of bifenthrin, and the bifenthrin molecules can be qualitatively and quantitatively classified according to these characteristic peaks. The results show that the theoretical Raman spectra of bifenthrin and the experimental Raman spectroscopy have good matching, but there is a certain degree of shift in the wave number of the characteristic peaks. This is due to the fact that the object of the theoretical calculation is the gaseous monomolecular of bifenthrin, and the complex intermolecular interaction and inter-group interaction exist in the bifenthrin solid. At present, there are relatively few studies on the molecular vibration mode and Raman spectroscopy of bifenthrin, and the bifenthrin pesticide residue has also attracted much attention in recent years. The research results provide a qualitative and quantitative analysis of bifenthrin pesticide residues. A new feasible method and lay the foundation for rapid detection of pesticide residues on crop surfaces.

Keywords Type I pyrethroid; Pesticide residue; Density functional theory; Raman spectroscopy; Bifenthrin

(Received May 5, 2019; accepted Oct. 16, 2019)

* Corresponding authors