

# KHẢO SÁT SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI LÊN PHỔ ĐẠO ĐỘNG CỦA ACROLEIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN LƯỢNG TỬ AB INITIO

Huỳnh Thành Đạt - Dương Ái Phương - Nguyễn Văn Đến

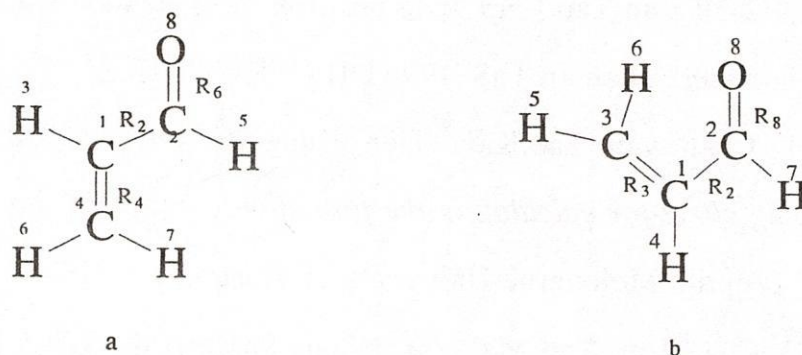
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

(Bài nhận ngày 01/12/1999)

**TÓM TẮT :** Mục đích của bài báo là sử dụng phương pháp tính toán lượng tử ab initio với bộ phần mềm Gaussian để khảo sát và giải thích một cách tường minh sự ảnh hưởng của dung môi lên các mode dao động, đặc biệt là các mode co giãn (stretching) như  $\nu(C=O)$ ,  $\nu(C=C)$ ,... Các kết quả tính toán như độ phân cực của phân tử, sự phân bố điện tích, sự thay đổi độ dài liên kết,... được dùng làm cơ sở để giải thích.

## I. GIỚI THIỆU

Acrolein ( $CH_2CHCHO$ ) là chất lỏng không màu đến màu vàng, được sử dụng trong tổng hợp chất hữu cơ sản xuất dược phẩm, thuốc diệt cỏ. Theo Foresman [3] phân tử acrolein có cấu trúc phẳng ở hai dạng trans và cis (hình 1).



Hình 1. Phân tử acrolein (a) trans., (b) cis.

T. Fischer [8] đã khảo sát phân tử này, nhưng chỉ tính toán và so sánh cường độ dải  $\nu(C=O)$  mà thôi.

## II. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Số mode dao động của phân tử khảo sát sẽ được tính toán bằng phương pháp lý thuyết nhóm.

Các tính toán lượng tử ab initio được thực hiện với bộ chương trình Gaussian 98. Các kết quả tính toán tần số dao động được so sánh với kết quả thực nghiệm bằng phần mềm Origin 3.0. Mô hình Onsager trường phản ứng tự hợp SCRF=Dipole được sử dụng khảo sát ảnh hưởng của dung môi lên một số mode dao động của phân tử acrolein.

### III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### III.1 Tính các mode dao động cơ bản của phân tử bằng lý thuyết nhóm

Theo hình 1, tất cả các nguyên tử trong phân tử acrolein cả dạng trans và cis cùng nằm trong cùng mặt phẳng. Hai dạng này chỉ có hai phần tử đối xứng là E và  $\sigma$ , do đó chúng đều thuộc nhóm đối xứng  $C_s$ . Áp dụng công thức Hertzberg [7], cho ta :

$$A' : 3m + 2m_0 - 3$$

$$A'' : 3m + m_0 - 3$$

$$N = 2m + m_0$$

trong đó :

m là số bộ hạt nhân tương đương không nằm trên bất cứ phần tử đối xứng nào;

$m_0$  là số hạt nhân nằm trên tất cả các phần tử đối xứng;

N (=8) là số nguyên tử trong phân tử.

Hình 1 cho ta :  $m = 0$ ;  $m_0 = 8$ . Thay vào các công thức trên ta được :

$$A' : 13 \quad A'' : 5$$

Kết hợp với bảng đặc biểu của nhóm  $C_s$  [6] ta có biểu diễn sau :

$$\Gamma(C_s) = 13A'(IR, R) + 5A''(IR, R)$$

Nghĩa là acrolein có 13 dao động đối xứng không suy biến  $A'$ ; 5 dao động bất đối xứng không suy biến  $A''$ . Tất cả đều hoạt động trong phổ IR lẫn Raman.

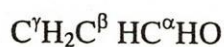
### III.2 Sự ảnh hưởng của dung môi lên phổ dao động

#### III.2.1 Phổ Raman tính toán và thực nghiệm của acrolein.

Bảng 1 trình bày kết quả tính toán cho phân tử acrolein bằng phương pháp *ab initio* với các hệ hàm cơ sở khác nhau. Các giá trị số sóng đã được hiệu chỉnh với hệ số 0.8929 [3].

**Bảng 1.** So sánh kết quả tính toán và thực nghiệm số sóng Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) cho phân tử acrolein với các hệ hàm cơ sở khác nhau

Mode dao động	Thực nghiệm	3-21G	6-31G(d)	6-31G(d, p)	6-31+G(d)	6-31++G(d, p)
$\tau_{\text{CC}}$	157	170	155	155	154	152
$\delta_{\text{CCCO}}$	327	316	310	310	311	311
$\tau_{\text{CH}_2}$	564	545	546	546	545	545
$\delta_{\text{CCO}}$	593	608	589	589	590	587
$\gamma_{\text{CH}}$	912	891	890	887	889	885
$\rho_{\text{CH}_2}$	959	1019	1001	999	1000	993
$\gamma_{\text{HCCH}}$	980	1029	1011	1009	1007	1001
$w_{\text{CH}_2}$	993	1062	1023	1021	1022	1018
$\nu_{\text{C-C}}$	1158	1125	1134	1130	1136	1132
$\delta_{\text{C=C-H}}$	1275	1281	1264	1257	1263	1256
$\delta_{\text{O-C-H}}$	1360	1376	1360	1352	1353	1346
$\delta_{\text{CH}_2}$	1420	1435	1424	1415	1421	1412
$\nu_{\text{C=C}}$	1625	1640	1653	1650	1638	1635
$\nu_{\text{C=O}}$	1724	1709	1798	1797	1778	1776
$\nu_{\text{CH}(\alpha)}$	2800	2817	2814	2792	2826	2802
$\nu_{\text{sCH}_2}$	3000	2959	2978	2958	2977	2958
$\nu_{\text{CH}(\beta)}$	3028	3009	3018	3001	3017	3001
$\nu_{\text{asCH}_2}$	3103	3040	3058	3040	3057	3041
		R =	R =	R =	R =	R =
		0.99944	0.99953	0.99946	0.99962	0.99961



Từ bảng 1 ta thấy rằng số dải phổ xuất hiện trong phổ Raman của acrolein phù hợp với kết quả tính toán bằng lý thuyết nhóm (18 dải).

Hệ số tương quan R ứng với hệ hàm cơ sở 6-31+G(d) là có giá trị lớn nhất (0.99962). Như vậy, chọn hệ hàm này để tính toán cho phân tử đang khảo sát

có khả năng đem lại kết quả tốt nhất. Đối với phân tử khác thì hệ hàm cơ sở tối ưu có thể khác, chẳng hạn như 6-31G hay 3-21G,... [7].

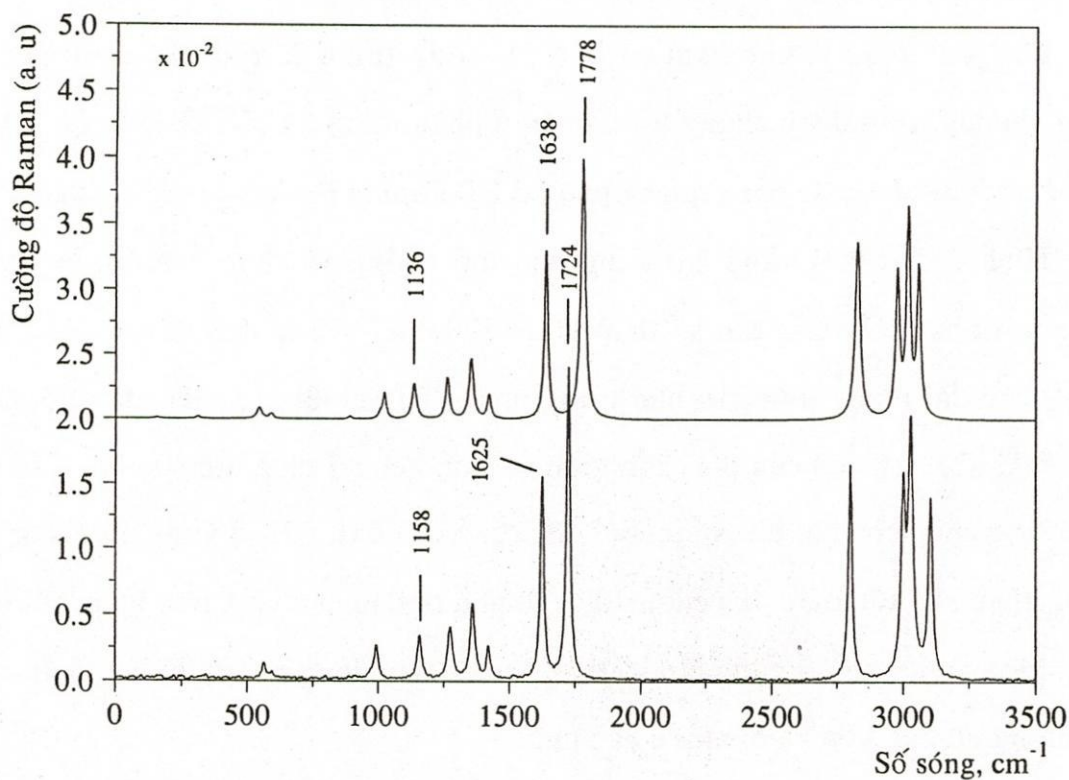
Phổ tính toán với hệ hàm cơ sở 6-31+G(d) (hình 2, trên) được mô phỏng bằng chương trình được chúng tôi viết trên phần mềm MATLAB 5.2. Phổ thực nghiệm (dưới) được do bằng quang phổ kế FT-Raman Bruker cận hồng ngoại.

Hình 2 cho thấy rằng hai dạng phổ mô phỏng và thực nghiệm là tương đồng với nhau. Ở vùng tần số thấp  $900-1500\text{ cm}^{-1}$  (vùng dao động biến dạng  $\text{CH}_2$ ), các dải tương ứng gần như trùng nhau. Tuy nhiên, các dải dao động co giãn  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  của phổ tính toán có hơi dịch về phía tần số cao. Các dải dao động động co giãn đối xứng, bất đối xứng của  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  ở vùng  $3000\text{ cm}^{-1}$  là trùng nhau khá tốt, mặc dầu cường độ của phổ tính toán có hơi nhỏ hơn chút ít.

Một số dải phổ ở vùng tần số thấp (mode dao động xoắn) không xuất hiện do cường độ quá yếu và bị nhiễu che phủ.

Mô tả các mode dao động (cột đầu tiên của bảng 1) được xác định bằng các tọa độ chuẩn tắc có được kết quả từ tính toán ab initio với phần mềm Gaussian 98.

Tất cả tọa độ Z trong bảng định hướng chuẩn (standard orientation) của các nguyên tử trong phân tử acrolein đều bằng không. Điều đó khẳng định thêm rằng phân tử khảo sát có cấu trúc phẳng [8].



**Hình 2.** So sánh phổ Raman tính toán và quan sát của acrolein (trên) tính toán, (dưới) thực nghiệm (với laser kích thích 1064 nm)

### III.2.2 Ảnh hưởng của dung môi lên phổ dao động của phân tử acrolein

#### III.2.2.1 Momen lưỡng cực và sự phân bố điện tích

Kết quả tính toán cũng cho thấy rằng cũng có sự phân bố lại điện tích ở các nguyên tử trong phân tử khảo sát khi tăng độ phân cực dung môi. Nhưng tổng Mulliken vẫn bằng không. Kết quả được trình bày trong bảng 3.

**Bảng 2 :** Kết quả tính toán ab initio cho phân tử acrolein đối với các dung môi khác nhau

(mô hình HF/6-31+G(d) SCRF = Dipole)

TT	Dung môi	Hằng số điện môi	Momen lưỡng cực	Hằng số lực (mdyne/A)	$\nu(\text{C=O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_{\text{Raman}}$ (C=O)	$R_6$ (C=O)	$R_2$ (C-C)	$R_4$ (C=C)
1	Thể khí		3.7319	22.0915	1773.0	119.12	1.19121	1.47849	1.32406
2	Carbon tetrachloride	2.23	4.1449	21.1853	1759.5	176.08	1.19337	1.47608	1.32476
3	Thể lỏng	2.90	4.2594	20.9181	1755.5	194.73	1.19399	1.47540	1.32499
4	Diethyl Ether	4.34	4.4064	20.5646	1750.2	220.61	1.19480	1.47453	1.32540
5	Aniline	6.89	4.5351	20.2457	1745.4	245.10	1.19552	1.47375	1.32558
6	DichloroMethane	8.93	4.5901	20.1066	1743.2	256.11	1.19583	1.47342	1.32571
7	DichloroEthane	10.36	4.6168	20.0385	1742.2	261.58	1.19598	1.47325	1.32578
8	Dimethyl Ether	12.00	4.6403	19.9785	1741.3	266.43	1.19611	1.47311	1.32583
9	3-Methyl-1-Butanol	14.70	4.6681	19.9067	1740.2	272.28	1.19627	1.47294	1.32589
10	2-Butanol	15.56	4.6823	19.8700	1739.7	275.30	1.19635	1.47285	1.32593
11	2-Propanol	18.30	4.6931	19.8420	1739.2	277.60	1.19641	1.47278	1.32596
12	1-Propanol	20.33	4.7035	19.8151	1738.8	279.83	1.19642	1.47272	1.32598

**Bảng 3 :** Phân bố điện tích trong phân tử acrolein cô lập và trong dung môi 1-propanol

Số thứ tự nguyên tử trong matrận Z	Nguyên tử	Phân bố điện tích	
		Phân tử cô lập	Trong dung môi 1-Propanol
1	C	-0.066082	-0.105465
2	C	0.139715	0.151519
3	H	0.254017	0.248518
4	C	-0.469506	-0.434799
5	H	0.178792	0.192335
6	O	-0.478423	-0.527233
7	H	0.225864	0.245691
8	H	0.215623	0.229434

Momen lưỡng cực của phân tử acrolein tăng dần theo độ phân cực của dung môi, từ 3.7319 Debye đối với phân tử cô lập đến 4.7832 Debye trong dung môi 1-Propanol (bảng 2). Nguyên nhân là do khi tăng dần độ phân cực sẽ làm thay đổi sự phân bố điện tích trong phân tử chất tan acrolein theo chiều hướng làm tăng phân cực của nó, cụ thể là phía bên C4 càng dương còn bên O6 càng âm (bảng 3). Tức là có sự tương tác giữa momen lưỡng cực của dung môi và momen lưỡng cực của chất tan. Ngoài ra, chiều dài phân tử ( $R_2 + R_4 + R_6$ ) cũng tăng chút ít. Tất cả những điều này tất nhiên sẽ làm cho momen lưỡng cực tăng.

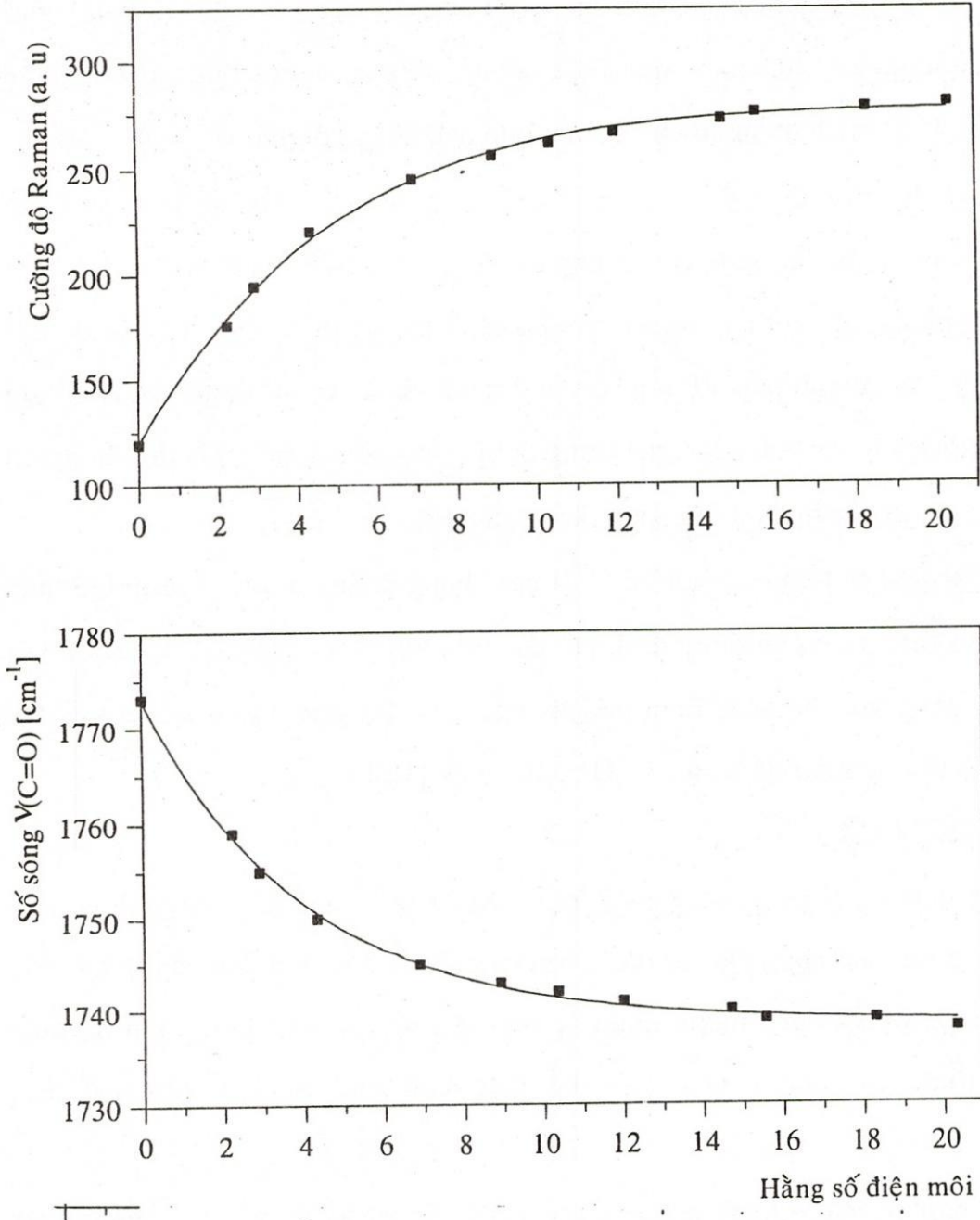
### III.2.2.2 Các dao động co giãn $\nu_{C=O}$ , $\nu_{C=C}$

Số sóng của dao động co giãn  $\nu_{C=O}$  giảm khi hằng số điện môi tăng (hình 3). Điều này có thể giải thích như sau. Trong phân tử acrolein có nhóm hút điện tử C=O và nối đôi tiếp cách C=C nên sẽ xảy ra hiệu ứng liên hợp âm [2, 5, 6]. Nhóm C=O hút điện tử  $\pi$  của nối C=C về phía mình làm cho phân tử có cực, tạo nên momen lưỡng cực hướng từ nguyên tử oxy đến nguyên tử carbon.



Hiệu ứng này tạo nên sự phân bố lại điện tử, dẫn đến mật độ điện tử nối đôi C=O giảm đi. Điều này dẫn đến nối đôi này yếu đi, tức hằng số lực giảm và

do đó tần số dao động giảm theo công thức  $\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ , trong đó  $\nu$  là tần số,  $K$  là hằng số lực,  $\mu$  là khối lượng rút gọn và  $c$  là vận tốc ánh sáng [4].



**Hình 3.** Sự phụ thuộc của số sóng, cường độ Raman của dải co giãn  $\nu(C=O)$  vào hằng số điện môi của dung môi



Khi hệ số phân cực của dung môi tăng, tức là điện trường ngoài càng lớn, thì sẽ làm tăng sự phân cực của phân tử. Ngoài ra, kết hợp với liên kết hydro kiểu



trong đó X là O hoặc N, sẽ làm cho liên kết C=O càng yếu đi. Điều này giải thích sự giảm hằng số lực, giảm tần số dao động, tăng momen lưỡng cực của phân tử (bảng 3). Giải thích tương tự cho trường hợp dao động co giãn  $\nu(C=C)$ .

**Cường độ Raman** của dải co giãn  $\nu(C=O)$  tăng theo hằng số điện môi của dung môi. Chúng tôi cho rằng có sự tăng cường độ như trên là do sự tăng độ biến thiên độ phân cực do kết quả tương tác của chất tan và dung môi. Cường độ dải này ở dạng trans mạnh gấp 4,8 lần so với ở dạng cis do có sự tương tác liên hợp giữa liên kết C=O và liên kết C=O trong dạng trans còn ở dạng cis thì không có tương tác này do cấu hình không gian khác nhau [8].

**Độ dài liên kết** của các nhóm C-H nói chung không bị ảnh hưởng khi thay đổi hằng số điện môi của dung môi. Độ dài liên kết C-C ngắn lại, các liên kết C=C, C=O tăng theo hằng số điện môi (bảng 3). Ở đây người ta nói liên kết đơn C-C có tính đôi, liên kết đôi C=C, C=O có tính đơn [1,2].

### III. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp tính toán ab initio chúng ta có thể giải thích được một cách cặn kẽ nguyên nhân của sự dịch chuyển phổ do độ phân cực của dung môi. Nhận biết được một cách tường minh sự thay đổi độ dài liên kết, phân lại điện tích,...mà trước đây chúng ta không thể biết được khi chỉ dựa trên phổ thực nghiệm.

Mặc dầu về mặt định lượng, các kết quả tính toán lý thuyết chưa hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm, nhưng trong một phạm vi nào đó thì có thể xem các kết quả thu được bằng phương pháp trên là đáng tin cậy có thể sử dụng để đánh giá định tính một số tính chất liên quan.

Tuy nhiên, phương pháp ab initio không tính được độ rộng dải phổ và riêng mô hình Onsager dù có lợi thế là tính toán nhanh, kết quả khá tốt nhưng chỉ áp dụng được cho các phân tử có độ phân cực lớn (từ 3 Debye trở lên).

**STUDYING THE INFLUENCE OF SOLVENTS ON THE VIBRATIONAL SPECTRUM OF ACROLEIN BY AB INITIO CALCULATIONS**

**Huynh Thanh Dat – Duong Ai Phuong – Nguyen Van Den**

**ABSTRACT:** *In the paper, the influence of solvents on the vibrational spectrum of acrolein will be investigated using ab initio calculations by program Gaussian 98 at 6-31+G(d) level with model Onsager SCRF = Dipole. It was found that these results of the calculation can explain parently the shifts of bands due to the polarizability especially for  $\nu(C=O)$ ,  $\nu(C=C)$  stretching ones. The FT-Raman spectrum of acrolein has also been recorded for comparison.*

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1]. Lê Ngọc Thạch - *Hoá hữu cơ*, Nhà xuất bản Giáo dục, 1999.
- [2]. Thái Doãn Tĩnh - *Cơ sở lý thuyết hoá hữu cơ*, Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật, 1999.
- [3]. James B. Foresman and Aeleen Frish - *Exploring chemistry with electronic structure methodes*, Gaussian , Inc., 1996.
- [4]. N.B. Colthup, L.H Daly, S.E. Wiberley - *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, Newyork, London, Tokyo, Toronto, 1990.
- [5]. Nguyễn Hữu Đỉnh, Trần Thị Đà - *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nhà xuất bản Giáo dục, 1999.
- [6]. Nguyễn Văn Đến, Dương Ai Phương, Huỳnh Thành Đạt - *Ứng dụng lý thuyết nhóm trong quang phổ học phân tử*, Đại học Khoa học Tự nhiên, 1998.
- [7] Bùi Thọ Thanh, Trang Mộc Khung - *Tần số hấp thu hồng ngoại : Tính toán ab initio và kết quả thực nghiệm*, Trường đại học Khoa học Tự nhiên, TP. HCM.
- [8]. T. Fischer, U. Niesar, E. D. Schmid - *Ab initio and semiempirical calculations of frequencies and Raman intensities of carbonyl compounds*, University of Freiburg, F. R. Germany.