

特丁基对苯二酚的密度泛函理论计算及红外光谱分析

张竺立, 逯美红, 高鹏慧, 王志军

(长治学院 物理系, 山西 046011)

摘要: 特丁基对苯二酚(Tert-butylhydroquinone, TBHQ)是一种常见的新型合成抗氧化剂,可以被用来延长食物的保质期,但过量使用会危害健康。目前的检测方法中振动光谱技术具有无损快速的优点,因此采用密度泛函理论与振动光谱技术相结合的研究方法可以为TBHQ的检测提供理论依据和参考。理论上,基于密度泛函理论DFT(RB3LYP)的三参数混合方法以及6-31G(d,p)和6-311++G(d,p)基组对TBHQ分子空间结构进行优化,给出了TBHQ的键长、键角和二面角等空间结构参数值,确定该分子空间构型为非平面结构。采Multiwfn和VMD程序计算并分析TBHQ分子的前线轨道和静电势,预测了该分子的反应活性位点,得出苯环和酚羟基的反应活性最强。TBHQ分子静电势最小值位于酚羟基的O原子附近,最大值位于酚羟基的H原子附近。亲电试剂和亲核试剂通过静电作用将与酚羟基发生作用。实验上,利用傅里叶变换红外光谱仪对TBHQ分子进行检测,然后在优化结构的基础上计算TBHQ分子的理论红外光谱。将得到的理论红外光谱与实验采集的数据进行对比,呈现出较好的一致性。理论计算结果可见TBHQ分子在0-2000 cm^{-1} 和2000-4000 cm^{-1} 范围两个区域有明显的红外活性,前者主要是指纹区的振动,后者是官能团的振动;从计算结果还可以明显看出943.9 cm^{-1} 为叔丁基C-C伸缩振动以及C-H面外弯曲振动。由于-OH极性基团的取代,在1278.3 cm^{-1} 、1307.1 cm^{-1} 、1439.1 cm^{-1} 、1587.5 cm^{-1} 处出现了较强的骨架振动吸收峰和酚羟基-OH面内弯曲振动模式。这些均可作为TBHQ分子的特征峰。这为理解TBHQ的作用机理提供了重要信息,也为食品添加剂的检测研究提供了理论依据。

关键词: 特丁基对苯二酚; 红外光谱; 密度泛函理论; 静电势; 前线分子轨道

中图分类号: O657.33 **文献标志码:** A **DOI:** 10.19855/j.1000-0364.2025.021005

Density functional theory calculation and infrared spectral analysis of tert-butylhydroquinone

ZHANG Zhu-Li, LU Mei-Hong, GAO Peng-Hui, WANG Zhi-Jun

(Department of Physics, Changzhi University, Changzhi 046011, China)

Abstract: Tert-butylhydroquinone (TBHQ) is a common new synthetic antioxidant that can be used to extend the shelf life of foods, but excessive use can be harmful to health. The vibration spectrum technology has the advantages of non-destructive and fast detection methods, so the research method combining the density universal connotation theory and vibration spectrum technology can provide theoretical basis and reference for the detection of TBHQ. In theory, the molecular structure of TBHQ was optimized based on the three-parameter mixing method of density functional theory DFT(RB3LYP) and the 6-31G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets. The spatial structure parameters of TBHQ, such as bond length, bond angle and dihedral angle, were given, and the spatial configuration of TBHQ was determined to be non-planar. Multiwfn and VMD programs were used to calculate and analyze the front orbital and electrostatic potential of TBHQ molecule. The reactive sites of TBHQ molecule were predicted. It was concluded that benzene ring and phenolic hydroxyl group have the strongest re-

收稿日期: 2023-06-11

基金项目: 山西省高等学校教学改革创新项目(J20221074); 山西省高等院校科技开发项目(2020L0622, 2021L517)

作者简介: 张竺立(1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事理论化学计算研究。E-mail: zlzhang2023@163.com

通信作者: 逯美红。E-mail: lmhxueer@126.com

active activity. The minimum electrostatic potential of TBHQ molecule is near the O atom of the phenol hydroxyl group, and the maximum is near the H atom of the phenol hydroxyl group. Electrophiles and nucleophiles will interact with phenolic hydroxyl groups by electrostatic interaction. In the experiment, the TBHQ molecule was detected by Fourier transform infrared spectrometer, and then the theoretical infrared spectrum of TBHQ molecule was calculated based on the optimization of the structure. The theoretical infrared spectra obtained are compared with the experimental data, showing a good agreement. The theoretical calculation results show that TBHQ molecule has obvious IR activity in the range of $0 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ and $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. The former is mainly the vibration of fingerprint region, and the latter is the vibration of functional group. It is also obvious from the calculation results that 943.9 cm^{-1} is tert-butyl C - C stretching vibration and C - H out-of-plane bending vibration. Due to the substitution of polar groups of -OH, strong skeleton vibration absorption peaks and in-plane bending vibration modes of phenol hydroxy - OH appear at 1278.3 cm^{-1} , 1307.1 cm^{-1} , 1439.1 cm^{-1} and 1587.5 cm^{-1} . These can be used as the characteristic peaks of TBHQ molecule. This provides important information for understanding the action mechanism of TBHQ, and also provides a theoretical basis for the detection of food additives.

Key words: Tert-butylhydroquinone; Infrared spectrum; Density functional theory; Electrostatic potential; Frontier molecular orbital

1 引言

随着经济的发展,食品工业通过人为选择添加试剂可以对食物起到保鲜、着色、调味等作用.但是如果长期食用含有过量人工合成的添加剂食品会威胁到人体的健康^[1-4].特丁基对苯二酚,简称TBHQ,是一种常见的合成抗氧化剂,大多为白色粉末或粉状结晶,有较强的抗氧化能力,在油脂及食品防腐保鲜方面应用较广,分子式如图1所示.因此TBHQ作为一种可保持食物不变质的新型合成抗氧化剂,分析其在食品残留中的作用机制和寻求一种快速检测技术就显得十分必要.张曼等人^[5]通过太赫兹光谱检测麦当劳食品中的TBHQ,结果显示TBHQ在 $0.2 - 22\text{THz}$ 范围内有明显的吸收特性,与理论结果吻合较好.韩群^[6]用凝胶色谱精华去除油脂,以气相色谱法进行定量检测食用油中的TBHQ,该方法主要适用于大批量植物油样品中特丁基对苯二酚的定量检测.Lorena Athie Goulart等人^[7]在玻碳(GC)电极上通过差分脉冲伏安法(DPV)分析大豆生物柴油中的抗氧化剂叔丁基对苯二酚(TBHQ),该方法的实验结果与使用带紫外检测的高效液相色谱(HPLC-UV)获得的结果相似,证明了该方法适用于测定大豆生物柴油样品中的TBHQ.Chinna等人^[8]用傅里叶红外光谱、拉曼光谱和密度泛函理论研究了DTBHQ的构象异构体,并将计算出的振动波数与红外和拉曼实验数据进行比较,具

有较好的一致性.施斌等人^[9]基于密度泛函理论对TBHQ的红外光谱的激发态机制进行研究,对紫外光谱做分子轨道和电子空穴分析.但该研究并没有对分子中原子的电荷分布进行研究,无法定量的分析TBHQ的作用机理.没有解释环烃和酚羟基的静电势分布对红外光谱产生影响.本团队先前^[10]基于密度泛函理论和实验对TBHQ、BHA的拉曼光谱进行对比研究,并对主要的拉曼特征峰的振动模式进行了指认,为TBHQ的检测提供了一定的依据,但该研究仅运用拉曼光谱进行分析且没有对TBHQ的分子间相互作用进行研究.目前关于TBHQ分子全面的红外光谱检测和对前线轨道和静电势的定量分析研究较少.

本文利用Gaussian 09软件^[11]进行计算,基于密度泛函理论使用B3LYP泛函,6-31G(d,p)和6-311++G(d,p)基组进行结构优化.在优化分子结构的基础上,对TBHQ的分子结构、前线轨道、静电势等微观性质进行计算.利用Multiwfn^[12]和VMD程序对分子基态的前线轨道和静电势进行分析.将TBHQ的红外实验光谱和理论光谱进行对比,对分子的振动模式进行指认归属.这些研究为更好地理解抗氧化剂的作用机理、改造以及检测TBHQ提供了重要的信息.

2 计算及测试方法

TBHQ样品纯度99%,购自郑州市绿源生物科技有限公司.实验装置采用德国布鲁克公司

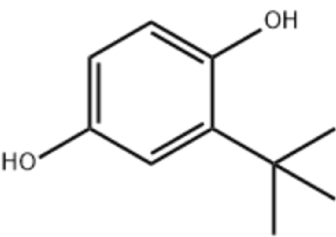


图 1 TBHQ 的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of TBHQ

(Bruker Corporation)的傅里叶变换红外光谱仪, 光谱分辨率为 2 cm^{-1} , 光谱范围为 $200\sim4500\text{ cm}^{-1}$, 曝光时间为 5 秒, 室温恒温为 22°C .

理论计算利用 GaussView5.0 软件对 TBHQ 分子进行分子空间模型搭建如图 2 所示, 再利用 Gaussian09 软件中的密度泛函理论(RB3LYP)以及 6-311++G(d,p)和 6-31G(d,p) 基组分别对 TBHQ 进行空间结构优化. 通过使用 Multiwfn 结合 VMD 程序绘制和分析 TBHQ 分子的表面静电势分布图和高质量分子轨道等值面图. 在优化结构的基础上计算分子的红外光谱, 将理论数据与实验数据进行对比寻找分子的红外特征峰, 对特征峰的的振动模式进行归属.

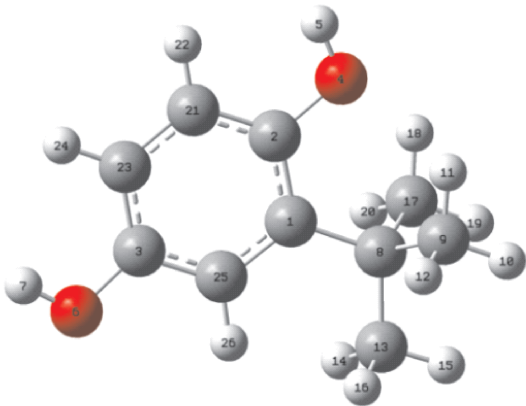


图 2 优化后的 TBHQ 分子空间构型
Fig. 2 The optimized spatial configuration of TBHQ molecule

3 结果与分析

3.1 TBHQ 分子的空间几何结构

利用 Gaussian09 软件中的密度泛函理论 (RB3LYP)以及 6-31G(d,p)和 6-311++G(d,p)基组对 TBHQ 分子进行空间结构优化计算其红外光谱. 将计算结果比较发现两种基组计算的光谱结果较为相近. 6-31G(d,p)基组计算出来的

光谱与实验更为接近, 且计算时间较短. 现在对 6-31G(d,p)基组优化后的分子结构进行分析, 并将计算出的理论光谱与实验光谱分为两个光谱范围进行对比. 对于 TBHQ 分子优化后的空间几何参数, 包含键长、键角和二面角. 详见表 1. 理论计算结果无虚频, 能量为 $1.5\times10^4\text{ eV}$, 说明优化后的分子很稳定. 理论计算 TBHQ 分子的偶极矩为 $8.7\times10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$, 可以出现较强的红外光谱吸收峰. 优化后的 TBHQ 分子为三维非平面结构, 分子中含有苯基、酚羟基、叔丁基, 两个酚羟基在对位上, 和叔丁基排斥作用小, 也就是空间位阻小, 叔丁基的键角也基本相同, 具有良好的稳定性. 从 $\text{C1}-\text{C2}-\text{O4}-\text{H5}=-180.02^{\circ}$ 和 $\text{C23}-\text{C3}-\text{O6}-\text{H7}=0.0068^{\circ}$ 的扭转角值可以看出羟基是平面的, 位于苯环部分的同一平面. 优化后的几何构型表明, 取代 C1 苯环位置的叔丁基基团 C17H₃、C9H₃、C13H₃为离面, 从二面角 $\text{C1}-\text{C8}-\text{C17}-\text{C18}=60.02^{\circ}$ 、 $\text{C1}-\text{C8C13}-\text{C16}=-61.07^{\circ}$ 、 $\text{C9}-\text{C8}-\text{C17}-\text{C18}=-61.02^{\circ}$ 、 $\text{C9}-\text{C8}-\text{C13}-\text{C16}=59.73^{\circ}$ 可以看出. 在 B3LYP 水平上, 苯环上 C-C 键长度的大小为 1.393 \AA 至 1.416 \AA , 大于双键长度(1.34 \AA), 但小于单键长度(1.54 \AA). 而取代基(羟基和叔甲基)的引入导致两者之间的差异不大, 这可能是由于羟基和叔甲基之间的空间排斥力导致. 结构相对稳定. 优化后的分子中 C-C 键长度基本相同, 苯基上的羟基 R(4,5)和 R(6,7)键长度相同, 羟基容易氧化, 具有很强的还原作用, 所以 TBHQ 具有较好的抗氧化性.

表 1 TBHQ 优化后的几何参数

Table 1 Optimized geometrical parameters of TBHQ			
Bond length/ (Å)			
R(1, 2)	1.4159	R(9, 10)	1.0961
R(1, 8)	1.5426	R(9, 11)	1.0906
R(1, 25)	1.3981	R(9, 12)	1.0953
R(2, 4)	1.3795	R(13, 14)	1.0949
R(2, 21)	1.3937	R(13, 15)	1.0946
R(3, 6)	1.3729	R(13, 16)	1.0949
R(3, 23)	1.3912	R(17, 18)	1.0906
R(3, 25)	1.3989	R(17, 19)	1.0961
R(4, 5)	0.9657	R(17, 20)	1.0953
R(6, 7)	0.9657	R(21, 22)	1.0885
R(8, 9)	1.5486	R(21, 23)	1.3952

(续表 1)			
$R(8, 13)$	1.5416	$R(23, 24)$	1.0874
$R(8, 17)$	1.5486	$R(25, 26)$	1.0821
Bond Angle / (°)			
$A(2, 1, 8)$	121.9283	$A(11, 9, 12)$	108.3716
$A(2, 1, 25)$	116.6083	$A(8, 13, 14)$	112.1053
$A(8, 1, 25)$	121.4634	$A(8, 13, 15)$	109.1581
$A(1, 2, 4)$	118.9655	$A(8, 13, 16)$	112.1063
$A(1, 2, 21)$	120.8793	$A(14, 13, 15)$	107.465
$A(4, 2, 21)$	120.1552	$A(14, 13, 16)$	108.3337
$A(6, 3, 23)$	123.236	$A(15, 13, 16)$	107.4642
$A(6, 3, 25)$	117.0171	$A(8, 17, 18)$	111.6912
$A(23, 3, 25)$	119.7469	$A(8, 17, 19)$	109.8873
$A(2, 4, 5)$	108.5157	$A(8, 17, 20)$	110.625
$A(3, 6, 7)$	108.8588	$A(18, 17, 19)$	108.3021
$A(1, 8, 9)$	109.8887	$A(18, 17, 20)$	108.3715
$A(1, 8, 13)$	111.9392	$A(19, 17, 20)$	107.8505
$A(1, 8, 17)$	109.889	$A(2, 21, 22)$	119.3031
$A(9, 8, 13)$	107.5572	$A(2, 21, 23)$	121.2526
$A(9, 8, 17)$	109.9506	$A(22, 21, 23)$	119.4443
$A(13, 8, 17)$	107.5569	$A(3, 23, 21)$	118.8258
$A(8, 9, 10)$	109.8896	$A(3, 23, 24)$	121.0042
$A(8, 9, 11)$	111.6899	$A(21, 23, 24)$	120.1699
$A(8, 9, 12)$	110.6242	$A(1, 25, 3)$	122.687
$A(10, 9, 11)$	108.301	$A(1, 25, 26)$	120.5912
$A(10, 9, 12)$	107.8513	$A(3, 25, 26)$	116.7219
Dihedral angle / (°)			
$D(8, 1, 2, 4)$	0.0117	$D(1, 8, 9, 11)$	-60.0516
$D(8, 1, 2, 21)$	-180.0026	$D(1, 8, 9, 12)$	60.7533
$D(25, 1, 2, 4)$	180.0173	$D(13, 8, 9, 10)$	57.6452
$D(25, 1, 2, 21)$	0.003	$D(13, 8, 9, 11)$	177.8619
$D(2, 1, 8, 9)$	60.5644	$D(13, 8, 9, 12)$	-61.3331
$D(2, 1, 8, 13)$	-179.9926	$D(17, 8, 9, 10)$	-59.1909
$D(2, 1, 8, 17)$	-60.55	$D(17, 8, 9, 11)$	61.0258
$D(25, 1, 8, 9)$	-119.4414	$D(17, 8, 9, 12)$	-178.1693
$D(25, 1, 8, 13)$	0.0015	$D(1, 8, 13, 14)$	61.0309
$D(25, 1, 8, 17)$	119.4442	$D(1, 8, 13, 15)$	179.9802
$D(2, 1, 25, 3)$	-0.0093	$D(1, 8, 13, 16)$	-61.0709
$D(2, 1, 25, 26)$	179.9972	$D(9, 8, 13, 14)$	-178.1643
$D(8, 1, 25, 3)$	179.9963	$D(9, 8, 13, 15)$	-59.215
$D(8, 1, 25, 26)$	0.0028	$D(9, 8, 13, 16)$	59.734

(续表 1)			
$D(1, 2, 4, 5)$	-180.0181	$D(17, 8, 13, 14)$	-59.7742
$D(21, 2, 4, 5)$	-0.0039	$D(17, 8, 13, 15)$	59.1751
$D(1, 2, 21, 22)$	180.0068	$D(17, 8, 13, 16)$	178.124
$D(1, 2, 21, 23)$	0.0063	$D(1, 8, 17, 18)$	60.052
$D(4, 2, 21, 22)$	-0.0077	$D(1, 8, 17, 19)$	-179.7306
$D(4, 2, 21, 23)$	-180.0082	$D(1, 8, 17, 20)$	-60.7542
$D(23, 3, 6, 7)$	0.0068	$D(9, 8, 17, 18)$	-61.0252
$D(25, 3, 6, 7)$	-179.9899	$D(9, 8, 17, 19)$	59.1922
$D(6, 3, 23, 21)$	180.0067	$D(9, 8, 17, 20)$	178.1686
$D(6, 3, 23, 24)$	0.0003	$D(13, 8, 17, 18)$	-177.8616
$D(25, 3, 23, 21)$	0.0033	$D(13, 8, 17, 19)$	-57.6442
$D(25, 3, 23, 24)$	-180.0032	$D(13, 8, 17, 20)$	61.3322
$D(6, 3, 25, 1)$	-179.9969	$D(2, 21, 23, 3)$	-0.0095
$D(6, 3, 25, 26)$	-0.0032	$D(2, 21, 23, 24)$	179.9969
$D(23, 3, 25, 1)$	0.0063	$D(22, 21, 23, 3)$	179.99
$D(23, 3, 25, 26)$	180	$D(22, 21, 23, 24)$	-0.0035
$D(1, 8, 9, 10)$	179.7317		

3.2 TBHQ 的分子前线轨道

分子轨道中的最高占据分子轨道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低位占据分子轨道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 及其能极差常用来判断分子的稳定性、化学活性等性质^[13,14]. 将优化后的分子结构用 Multiwfn 结合 VMD 程序分析^[15] 和绘制了 TBHQ 的高质量分子轨道等值图, 如图 3 和图 4 所示. TBHQ 分子的 HOMO 为轨道 45, 能级为 -0.1967a. u.; LUMO 为轨道 46 能级为 0.0012a. u.. HOMO 能级与 LUMO 能级之间的能级差为 0.1979a. u., 表明有电子从 HOMO 向 LUMO 转移的能力. 在轨道分类上 HOMO 与 LUMO 轨道均属于 alpha + beta 型轨道. HOMO 轨道会集中在富电子、大共轭基团上, 酚羟基是供电子基团, 苯环的环内共轭双键拥有富电子性, 所以 HOMO 轨道主要集中在连接酚羟基的苯环上, 从图 3 也可以观察到此分布. 分子的 LUMO 轨道主要集中在缺电子基团上, 由图 4 可以看出 LUMO 轨道主要集中在未连接酚羟基的苯环的 C-H 上, 少部分在叔丁基的两个 C-H 上.

3.3 静电势能分析

分子的静电势被用于研究分子识别、分子间的相互作用区域和作用力分析, 可以进一步探索

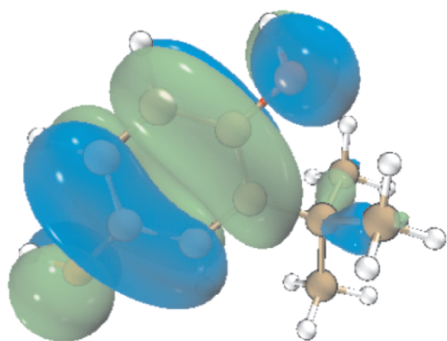


图 3 HOMO 轨道电子云

Fig. 3 Electronclouds in HOMO orbit

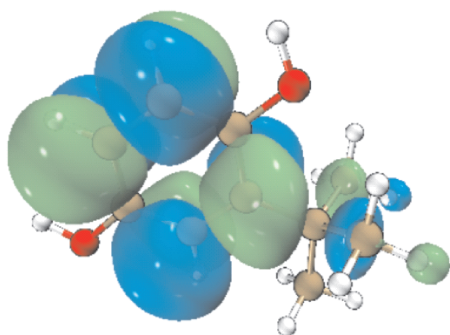


图 4 LUMO 轨道电子云

Fig. 4 Electronclouds in LUMO orbit

分子的电子云密度在空间中的分布^[16,17]. 可以通过定量分析静电势的大小研究分子之间静电作用、预测反应活性位点等. 通常, 分子范德华表面上的静电势用来预测亲电和亲核反应活性位点, 通过定量分析确定静电势在分子范德华表面上的极小点和极大点, 距离分子表面上静电势最小点(最大点)位置最近的原子最有可能发生亲电(亲核)反应的位点. 使用 DFT 的 B3LYP/6-31G(d, p) 基组进行频率计算, 使用 Multiwfn 和 VMD 程序^[17]进行作图. 图 5 中 TBHQ 分子存在 12 个极大值点和 9 个极小值点. 静电势图上不同颜色代表不同的电荷分布, 蓝色区域代表负电性区域, 即电子的密集区域, 此区域容易受到亲电试剂的进攻; 红色区域代表正电性区域, 此区域容易受到亲核试剂的进攻. 图 5 中黄球对应静电势的极大值点, 青球对应静电势的极小值点. 静电势能图主要是由原子的电负性所决定的, 由于氧原子具有较强的电负性, 电荷多在此类原子上分布, 因此酚羟基的氧原子附件出现极小值的电负性区域. 在与叔丁基临近的酚羟基静电势点分别为 -14.37 kcal/mol、 -14.35 kcal/mol、 -19.50 kcal/mol. 与叔丁基距离较远的酚羟基的氧原子静电势

分布极值点为 -28.03 kcal/mol. 其余的 4 个负电性极值点分布在以苯环为中心的镜面对称处, 分别为 -15.71 kcal/mol、 15.73 kcal/mol、 16.47 kcal/mol 和 -16.45 kcal/mol. 因此较为孤立的酚羟基中的 O 原子最有利于与亲电试剂发生反应形成氢键作用. 而对于酚羟基的 H 原子电负性较弱, 因此在 H 原子附近产生了极大值的正电性区域对应的极值点分别为 50.9 kcal/mol 和 49.84 kcal/mol. 因此在化学反应初始阶段, 亲电试剂和亲核试剂通过静电作用将与酚羟基发生作用. 这一结果与 TBHQ 分子的前线轨道分析结论相对应. 综合分析 TBHQ 分子的电负性较强容易得电子发生还原反应, 从而分子具有较强的还原性, 可以被用作抗氧化剂.

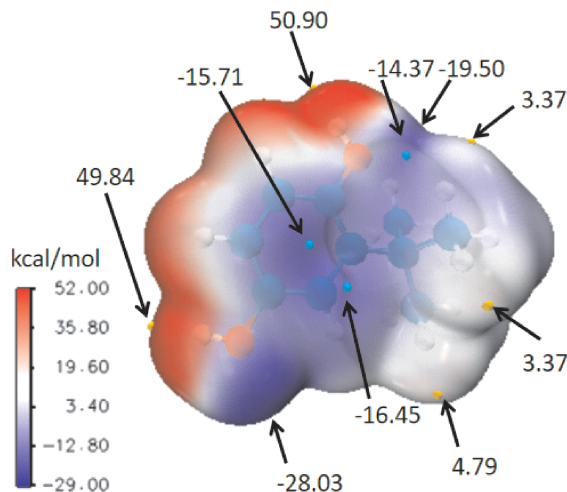


图 5 TBHQ 的静电势能图

Fig. 5 Electrostatic potential energy diagram of TBHQ

3.4 TBHQ 的振动光谱分析

红外光谱可以反应分子官能团和分子结构等信息, 对抗氧化剂的鉴定具有很好的参考价值. 本文通过实验和理论相结合的方法, 对 TBHQ 分子的红外光谱进行了测定, 得到相应的振动频率和强度, 并将实验结果和理论计算进行对比分析, 绘制了对应的光谱图如图 6 和 7 所示. 实验值和理论值在不同位置有 $0 \sim 20$ cm^{-1} 的差别, 这是因为在计算出理想的理论值后, 提取数据是对其有一定的近似保留所导致的. 在用修正因子矫正后吻合较好. 将实验测得的红外光谱数据与不同基组计算的光谱数据进行线性回归拟合得到如图 8 和 9 中所示. 所得线性方程分别为 $y = 0.937x + 35.57$ 和 $y = 0.943x + 37.98$, 线性系数分别为 0.9998 和 0.9995 , 线性良好, 实验测得的数据与

计算所得数据具有较好的一致性. 其中基组为 6-31G(d,p) 计算的光谱线性系数较大, 故采用基组为 6-31G(d,p) 的理论计算光谱数据与实验光谱数据进行对比分析. 经分析可知, 实验与理论结果出现偏差主要原因是: ①实验结果的测量是在 22℃, 而理论计算是在绝对零度的条件下进行的, 这对于结果有一定的影响; ②理论计算是对单个的分子进行的, 而实验研究的样品是无数的分子进行的, 所以结果会有一定的偏差; ③实验测量的是固体粉末, 结构比较复杂, 所以相对于理论计算的单个分子有更加复杂的振动, 故而和理论结果存在一定的差异.

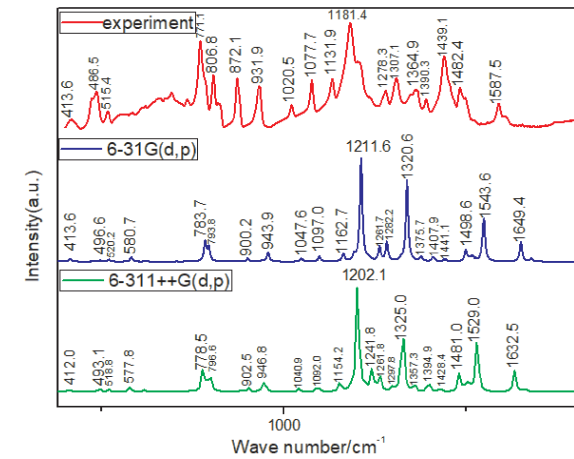


图 6 TBHQ 分子在 0 ~ 2000 cm^{-1} 范围内的实验与理论红外光谱对比图

Fig. 6 Comparison of experimental and theoretical infrared spectra of TBHQ molecules in the range of 0 ~ 2000 cm^{-1}

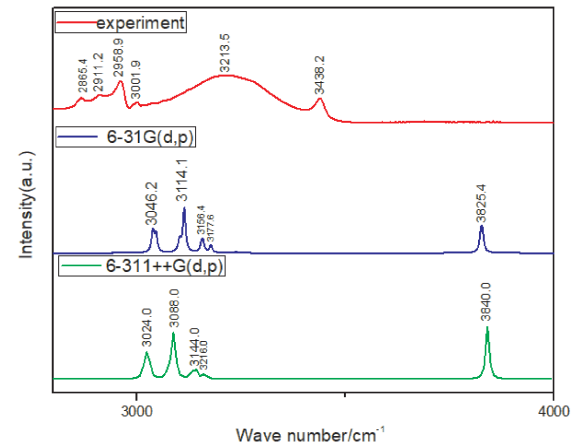


图 7 TBHQ 分子在 2000 ~ 4000 cm^{-1} 范围内的实验与理论红外光谱对比图

Fig. 7 Comparison of experimental and theoretical infrared spectra of TBHQ molecules in the range of 2000 ~ 4000 cm^{-1}

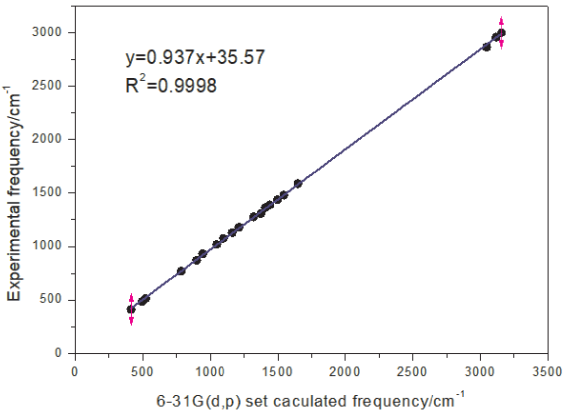


图 8 实验和基组为 6-31G(d,p) 理论计算红外光谱频率线性回归拟合

Fig. 8 Experiment and base group for 6-31G(d,p) theoretical calculation of infrared spectral frequency linear regression fitting

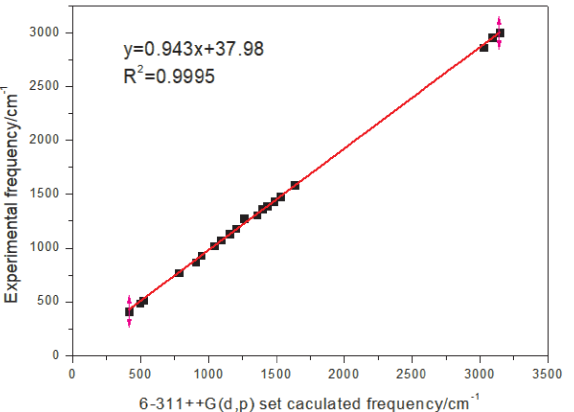


图 9 实验和基组为 6-311++G(d,p) 理论计算红外光谱频率线性回归拟合

Fig. 9 Experiment and base group for 6-311++G(d,p) theoretical calculation of infrared spectral frequency linear regression fitting

TBHQ 的 FT-IR 光谱中可以看出, TBHQ 红外光谱理论结果与实验结果吻合的很好, 这些峰仅有 0 ~ 20 cm^{-1} 的偏差, 可以作 TBHQ 的红外标识峰. TBHQ 分子近似于 C_{1i} 点群对称性, 具有 26 个原子和 72 个振动模式. 利用 GaussView5.0 软件可视化窗口, 对 TBHQ 的 400 ~ 4000 cm^{-1} 范围内进行红外标识峰振动模式的分析, 并归属如下表 2 所示. 表 2 中给出了在 DFT/6-31G(d,p) 基组下, Gaussian09 软件计算的振动频率、实验测量的振动频率以及各频率谱线对应的振动模式归属. 利用红外频移表征物质的特征结构, 可以由特征峰归属分析推测样品中 TBHQ 的存在. 对于实验结果与计算结果的偏差, 将计算结果用计算函数 DFT(RB3LYP) 和 6-31G(d,p) 基组修正因子

表 2 TBHQ 的理论振动频率及模式归属
Table 2 Theoretical vibration frequencies and mode assignment of TBHQ

Cal. /cm ⁻¹	Scal. /cm ⁻¹	Exp. /cm ⁻¹	Assignment
413.6	397.5	413.6	σ9C - 17C _{Tb} , β6O - 7H _{Ph}
496.6	477.3	486.5	γ _a C - H _{Be} (ring deformation)
520.2	500.0	515.4	ν _{as} C - C _{Be} (ring deformation), δ C - C _{Tb} ("umbrella")
783.7	753.4	771.1	ν _{as} C - C _{Be} (ring deformation), νC - C _{Tb}
900.2	865.3	872.1	γC - H _{Be}
943.9	907.4	931.9	νC - C _{Tb} , γC - H _{Tb}
1047.6	1007.0	1020.5	βC - H _{Be} , γC - H _{Tb}
1097.0	1054.5	1077.7	β _a C - H _{Be} , β4O - 5H _{Ph} , γC - H _{Tb}
1162.7	1117.7	1131.9	β _a C - H _{Be} , βO - H _{Ph}
1211.6	1164.7	1181.4	β _{as} C - H _{Be} , βO - H _{Ph}
1320.6	1271.7	1278.3	νC - C _{Be} (ring deformation), β _a C - H _{Be} , βO - H _{Ph} , γC - C _{Tb}
1375.7	1322.4	1307.1	νC - C _{Be} (ring deformation), βO - H _{Ph}
1407.9	1353.4	1364.9	δC - H _{Tb} ("umbrella")
1441.1	1385.3	1390.3	δC - H _{Tb} ("umbrella")
1498.6	1440.6	1439.1	νC - C _{Be} (ring deformation), β _a C - H _{Be} , βO - H _{Ph} , γC - H _{Tb}
1543.6	1483.8	1482.4	σC - H _{Tb}
1649.4	1585.5	1587.5	νC - C _{Be} (ring deformation), β _a C - H _{Be} , βO - H _{Ph}
3046.2	2928.3	2865.4	ν _a C - H _{Tb}
3114.1	2993.5	2958.9	ν _{as} C - H _{Tb}
3156.4	3034.2	3001.9	ν _{as} C - H _{Tb}

Notes: ν, stretching; δ, bending; σ, shear vibration; β, in-plane bending; γ, out-of plane bending; ρ, rocking; a, symmetric; as, asymmetric; Be, benzene; Tb, Tert-butyl; Ph, phenol hydroxyl, Scal, theoretical correction value

(乘以 0.9613)进行修正。

在红外光谱中 300 ~ 1300 cm⁻¹ 区间为指纹频率, 在这一区域有基团频率也有指纹频率. 该区域谱带主要是单键伸缩振动和变角振动的吸收^[18]. 表 2 中给出了 TBHQ 的指纹区振动模式归属主要为 C - C 和 C - H 振动, 部分为基团 - OH 振动. 红外光谱中 1330 ~ 4000 cm⁻¹ 区间为基团振动频率. TBHQ 分子的官能团为叔丁基 - C(CH₃) 和酚羟基 - OH, 其取代位置分别为 1, 4, 6. CH₃ 变角振动分为不对称变角振动和对称变角振动. 不对称变角振动频率位于 1460 cm⁻¹ 附近, 对称变

角振动频率位于 1375 cm⁻¹ 附近. 在通常的有机化合物中, CH₃ 对称变角振动具有特征性, 它很少受到其他振动频率的干扰, 如果在 1380 cm⁻¹ 和 1375 cm⁻¹ 之间出现吸收峰, 说明肯定存在 CH₃ 基团. 从表 2 中可以看到实验红外光谱振动频率 1364.9 cm⁻¹ 和 1390.3 cm⁻¹ 为叔丁基 - C(CH₃) 中 C - H “伞” 弯曲振动. 实验振动频率 1439.1 cm⁻¹ 和 1482.4 cm⁻¹ 为叔丁基 - C(CH₃) 中 C - H 非对称摇摆振动. 为由于当两个或三个 CH₃ 基团连接在同一个碳原子上时, CH₃ 对称变角振动在有些化合物中会发生耦合作用, 使谱带分裂^[19]. 叔丁基的 CH₃ 受位阻影响较大, 夹角变小, 使分裂的两个峰间距更大, 分别位于 1395 cm⁻¹ 和 1365 cm⁻¹, 2 个峰中后者强度约是前者的 2 倍, 从图 3 的实验红外光谱中可以看到 1390.3 cm⁻¹ 和 1364.9 cm⁻¹ 两个波峰被叔丁基裂解, 且强度大小符合振动归属理论. 理论光谱中光谱峰的分裂位置分别为 1441.1 cm⁻¹ 和 1407.9 cm⁻¹, 并且两个峰的频率振动模式都是 C - H 变角振动. 不仅甲基对称变角振动频率受影响, 骨架振动频率也会收到影响. 叔丁基骨架振动频率为 930 cm⁻¹ ~ 925 cm⁻¹, 由实验红外光谱图可以发现在频率为 931.9 位置处有峰值, 且其理论峰值为 943.9 cm⁻¹, 其振动模式为叔丁基 C - C 伸缩振动以及 C - H 面外弯曲振动. 芳香族化合物的红外光谱在 1625 cm⁻¹ ~ 1365 cm⁻¹ 之间都出现 3 ~ 4 个尖锐吸收谱带, 并且芳香环上取代基的数量、位置和性质会影响碳碳骨架振动谱带的数目、位置和强度^[19]. 芳香环上极性基团的取代增加了芳香环骨架振动带的强度, 拓宽了骨架振动的频率范围. 由于 TBHQ 分子中 - OH 极性基团的取代, 在 1278.3 cm⁻¹、1307.1 cm⁻¹、1439.1 cm⁻¹、1587.5 cm⁻¹ 处出现了较强的骨架振动吸收峰和酚羟基 - OH 面内弯曲振动模式.

4 结 论

通过对新型的合成抗氧化剂 TBHQ 进行红外光谱检测, 并与利 Gaussian09 软件计算得到的红外光谱图进行对比, 得到了 TBHQ 这种常见的新型合成抗氧化剂的主要红外特征峰, 并对该合成抗氧化剂的结构特点及特征频率振动模式进行明确的指认. 通过前线分子轨道计算, 得到 HOMO 和 LUMO 之间能级差为 0.1979 eV, 对轨道分布结果分析得出苯环和酚羟基的反应活性最强. 在

结构优化的基础上,绘制了TBHQ分子的表面静电势分布图,将表面静电势图与不同静电势区间内的表面积大小分布图进行综合分析得到TBHQ分子静电势最小值位于酚羟基的O原子附近,最大值位于酚羟基的H原子附近.因此在化学反应初始阶段,亲电试剂和亲核试剂通过静电作用将与酚羟基发生作用.一方面,该研究对食品抗氧化剂的检测具有重要意义,为食品抗氧化剂的抗氧化机理的研究提供了新思路;另一方面,对食品抗氧化剂的改造提供了重要的理论依据.

参考文献:

- [1] Comert E D, Gokmen V. Evolution of food antioxidants as a core topic of food science for a century[J]. *Food Res. Inter.*, 2018, 105: 76.
- [2] Zeb A. Concept, mechanism, and applications of phenolic antioxidants in foods[J]. *J. Food Biochem.*, 2020, 44: 13394.
- [3] Mohanan A, Nickerson M T, Ghosh S. Oxidative stability of flaxseed oil: effect of hydrophilic, hydrophobic and intermediate polarity antioxidants[J]. *Food Chem.*, 2018, 266: 524.
- [4] Xu X L, Bi Y L, Wang H Y, *et al.* Transformation of TBHQ in lard and soybean oils during room temperature storage[J]. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2019, 121: 1800510.
- [5] Zhang M, Cai H, Shen J L. Terahertz spectra of the food additive tebutadiene and its determination[J]. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2011, 31: 1809 (in Chinese) [张曼, 蔡禾, 沈京玲. 食品添加剂特丁基对苯二酚的太赫兹光谱及其检测分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31: 1809]
- [6] Han Q. Determination of tert-butylhydroquinone in vegetable oils by gel purification-gas chromatography[J]. *Chem Anal Met.*, 2016, 25: 66 (in Chinese) [韩群. 凝胶净化-气相色谱法测定植物油脂中特丁基对苯二酚[J]. *化学分析计量*, 2016, 25: 66]
- [7] Goulart L A, Teixeira A R L. Development of an analytical method for the determination of tert-butylhydroquinone in soybean biodiesel[J]. *Fuel*, 2014, 115: 126.
- [8] Chinna B P, Subramanian N. FT-IR, FT-Raman spectra, density functional computations of the vibrational spectra and molecular conformational analysis of 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone[J]. *Spectrochim. Acta A*, 2011, 83: 165.
- [9] Bin S, Li Y, Tianyu T, *et al.* Spectral and density functional studies on tert-butylhydroquinone[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2021, 70: 104 (in Chinese) [施斌, 袁荔, 唐天宇, 等. 特丁基对苯二酚的光谱及密度泛函研究[J]. *物理学报*, 2021, 70: 104]
- [10] Lu M H, Lei H Y, *et al.* Raman spectroscopic study of two commonly used synthetic antioxidants[J]. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2017, 37: 2087 (in Chinese) [逯美红, 雷海英, 王志军, 等. 两种常用合成抗氧化剂的拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37: 2087]
- [11] Frich M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Revision D.01 [CP]. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
- [12] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wave function analyzer[J]. *J. Comp. Chem.*, 2012, 33: 580.
- [13] Xavier R J, Gobinath E. FT-IR, FT-Raman, *ab initio* and DFT studies, HOMO-LUMO and NBO analysis of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole[J]. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2012, 86: 242.
- [14] Chen Y F. Density functional theory study on chlorphenamine maleate[J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2021, 38: 021003.
- [15] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. *J. Mol. Graphics*, 1996, 14: 33.
- [16] Lv S Y, Zhang J, Yu Q, *et al.* Vibration spectra and density functional theory of sulfamethoxazole[J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2024, 41: 51 (in Chinese) [吕少岩, 张静, 于倩, 等. 磺胺甲恶唑的振动光谱和密度泛函理论研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2024, 41: 51]
- [17] Zhang X, Liu K K, Li G G, *et al.* Density functional theory calculation and spectral analysis of celecoxib[J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2023, 40: 68 (in Chinese) [张祥, 刘珂珂, 李果果, 等. 塞来昔布的密度泛函理论计算及光谱分析[J]. *原子与分子物理学报*, 2023, 40: 68]
- [18] Weng S F, Xu Y Z. *Fourier transform infrared Spectroscopy Analysis* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2019 (in Chinese) [翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019]
- [19] Feng J M. *Application of infrared spectroscopy in analysis of trace material evidence* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2019 (in Chinese) [冯计民. 红外光谱在微量物证分析中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019]