

叔丁基对苯二酚的光谱分析及密度泛函理论研究

付红飞¹, 于建成^{1*}, 张寒怡², 唐延林³

¹六盘水师范学院物理与电气工程学院, 贵州 六盘水

²贵阳市观山湖区外国语实验中学数学教研室, 贵州 贵阳

³贵州大学物理学院, 贵州 贵阳

收稿日期: 2024年3月26日; 录用日期: 2024年5月16日; 发布日期: 2024年5月29日

摘要

TBHQ作为一种食品添加剂, 在提高食品安全和延长产品保质期方面发挥着重要作用。然而, 随着对其性质的深入了解和相关研究的进展, TBHQ的应用和管理也需要不断更新以确保消费者的健康和安全。为研究TBHQ分子的性质, 用量子化学中的密度泛函理论计算得TBHQ分子最稳定的分子结构与理论红外光谱图, 再通过实验测量得TBHQ分子的实验红外光谱图。然后, 从理论上分析它的红外光谱图的振动归属情况, 再将理论计算红外光谱图与实验红外光谱图进行对比, 发现匹配较好, 可以为TBHQ的进一步发展研究提供理论依据。

关键词

叔丁基对苯二酚, 密度泛函, 红外光谱

Spectral Analysis and Density Functional Theory Study of Tert-Butylhydroquinone

Hongfei Fu¹, Jiancheng Yu^{1*}, Hanyi Zhang², Yanlin Tang³

¹School of Physics and Electrical Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui Guizhou

²Mathematics Teaching and Research Department, Guiyang Guanshanhu Foreign Language Middle School, Guiyang Guizhou

³Physics School, Guizhou University, Guiyang Guizhou

Received: Mar. 26th, 2024; accepted: May 16th, 2024; published: May 29th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 付红飞, 于建成, 张寒怡, 唐延林. 叔丁基对苯二酚的光谱分析及密度泛函理论研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 151-157. DOI: 10.12677/japc.2024.132018

Abstract

As a food additive, TBHQ plays an important role in improving food safety and extending product shelf life. However, with a deeper understanding of its properties and the progress of related research, the application and management of TBHQ also need to be constantly updated to ensure the health and safety of consumers. To study the properties of TBHQ molecules, the density functional theory in quantum chemistry was used to calculate the most stable molecular structure and theoretical infrared spectrum of TBHQ molecules, and then the experimental infrared spectrum of TBHQ molecules was measured through experiments. Then, theoretically analyze the vibration attribution of its infrared spectrum, and compare the theoretically calculated infrared spectrum with the experimental infrared spectrum, finding that they match well. It can provide a theoretical basis for the further development of TBHQ.

Keywords

Tert-Butylhydroquinone, Density Functional, Infrared Spectrum

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

叔丁基对苯二酚(Tertiary Butylhydroquinone, TBHQ)是一种常见的食品添加剂,广泛应用于食品加工中作为防腐剂。它是一种合成的酚类化合物,具有抗氧化和抗菌特性,因此被广泛添加到各种食品中,包括油脂、乳制品、肉制品和谷物制品等。

TBHQ 作为一种抗氧化剂,主要的功能是防止食品中的脂肪和油脂氧化变质,从而延长产品的保质期。它能够有效地延缓食品的氧化速度,减少食品变质和品质下降的可能性,从而保持食品的新鲜度和口感。此外, TBHQ 还能够抑制食品中的微生物生长,从而起到防腐作用,进一步延长食品的保存期限。

在国内,关于 TBHQ 分子光谱计算的研究起步于 21 世纪初。随着计算资源的日益丰富和计算方法的不断完善,国内学者逐渐开展了深入系统的研究。从 TBHQ 在不同油脂贮存过程中转化产物[1],产物的组成和性质对油脂的品质和安全性有重要影响。分析 TBHQ 分子的前线轨道和静电势[2]以及利用密度泛函理论方法计算紫外谱图,研究 TBHQ 单分子的电子空穴图[3]。相较于国内,国外关于 TBHQ 分子光谱计算的研究起步更早。有学者将机器学习方法[4]引入 TBHQ 分子光谱计算中,实现了光谱的快速预测和优化[5]。同时,国外学者还积极开展跨学科合作,将量子化学方法与其他实验技术相结合,为 TBHQ 的研究提供了更广阔的视角。

为研究 TBHQ 分子的性质,用量子化学中的密度泛函理论计算得 TBHQ 分子的理论红外光谱图,再通过实验测量得 TBHQ 分子的实验红外光谱图。然后,从理论上分析它的红外光谱图的振动归属情况,再将理论计算红外光谱图与实验红外光谱图进行对比,发现它们匹配较好,表明文中用的计算方法和实验方法是可行的。

2. 计算及测试方法

本文光谱计算使用 Gaussian 09 软件(版本为 09W),用 Gaussianview 6.0 (版本为 6.0.16)建立分子模型。

在环境为气相下，方法用的是 B3LYP 密度泛函，基组用的是 6-311 g (d,p) [6] [7]，对 TBHQ 分子进行几何优化，结构上采用控制变量法：1) 旋转苯酚上的丁基，使丁基为不同角度；2) 旋转苯环上的羟基，使羟基为不同角度；3) 同时旋转苯酚上的丁基与苯环上的羟基，改变丁基与羟基的角度。再通过几何结构最优化和频率分布计算(opt + freq)，得到的最终结果均稳定，没有虚频且能量达到了极小点(如图 1 和表 1)，对比 TBHQ 分子五种计算结果中分子所包含的能量，得到的 TBHQ 分子的稳定结构如图 1(e)。对优化完成的 TBHQ 分子，在气态环境下进行分子内骨架的振动模式分析，导入波函数分析软件可得到 TBHQ 分子的理论红外光谱图。

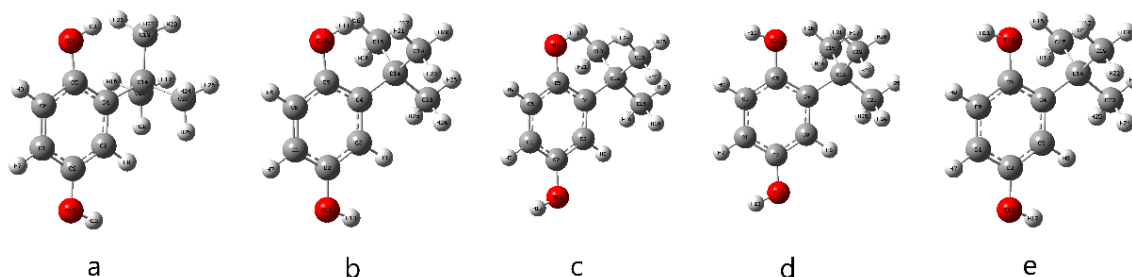


Figure 1. Molecular configuration of TBHQ molecules based on five calculation results
图 1. TBHQ 分子五种计算结果的分子构型

Table 1. The energy of five calculation results for TBHQ molecules
表 1. TBHQ 分子五种计算结果的能量

分子构型	能量(Hartree)
a	-540.079901
b	-540.083755
c	-540.084143
d	-540.086754
e	-540.086872

TBHQ 粉末样品来源于翁源厂业清怡食品科技有限公司(纯度 $\geq 98\%$)，光谱仪为德国布鲁克公司生产的 Invenio R 型红外光谱仪。

在实验中，红外光谱图的测量采用粉末直接压片法，具体步骤如下：

- 1) 准备样品：首先将固体样品 TBHQ 分子，进行研磨，得到细粉末。
- 2) 混合研磨：将磨细的 TBHQ 样品与固体分散剂(溴化钾 KBr)按质量比为 1:100 的比例混合。KBr 在中红外区无吸收，因此不会对样品信号产生干扰。
- 3) 压片：将混合物放入压片模具中，固定好位置后加压至 20 MPa，终形成透明的小圆片。
- 4) 测试：将压制好的小圆片放入红外光谱仪中进行测量，得到样品的红外光谱图。

3. 结果与讨论

3.1. 分子构型

TBHQ 分子优化后的稳定几何构型如图 2 所示，TBHQ 分子由一个对苯二酚(即两个羟基附着在苯环相对位置上的苯酚)结构加上一个特丁基(即叔丁基，是一个连接三个甲基的碳原子与苯环相连)构成。

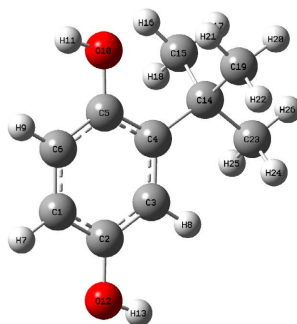


Figure 2. Molecular configuration
图 2. 分子构型

3.2. IR 光谱及分析

红外光谱图可以反映分子的转动和振动特征，它是通过测量分子内化学键在不同频率下的振动吸收情况来工作的。当红外光的频率与分子中某个化学键的自然振动频率相匹配时，这个化学键会吸收红外光，导致在光谱图上出现一个吸收峰。不同的化学键和官能团有其特定的吸收频率，因此红外光谱图可以用于推断分子的化学结构，特别是对于有机化合物中的官能团进行定性研究。

在理论计算中，使用量子化学软件(Gaussian 09W)模拟分子的振动频率。然而，由于理论计算通常基于理想化的模型和近似，计算出的振动频率可能与实验数据存在偏差。为了提高理论计算结果的准确性，使用如 Multiwfn 软件对计算得到的频率数据进行校正。频率校正因子(0.967)，用于调整计算频率以更好地匹配实验数据。

通过将计算得到的频率数据经过校正因子修正后，可以得到更接近实际情况的理论红外光谱图(如图 3)。

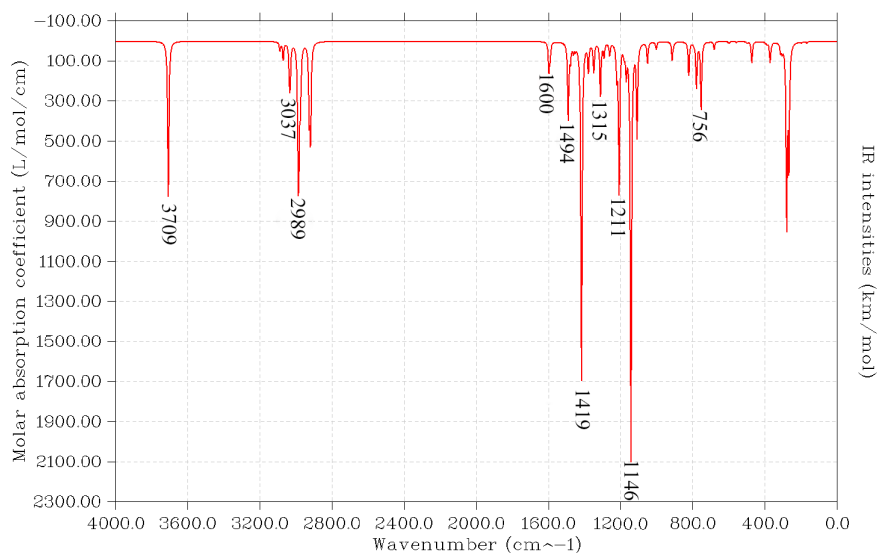


Figure 3. Theoretical IR spectra of TBHQ
图 3. TBHQ 的 IR 理论光谱图

TBHQ 分子的理论计算红外谱图显示了其各个组成部分的特征吸收峰，这些吸收峰与分子内的特定振动模式有关。表 2 是对 TBHQ 分子红外光谱图中主要吸收峰的振动归属分析：

1) TBHQ 分子苯环上酚羟基 O-H 伸缩振动: 在 $3650\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 处, 这些振动通常受到分子间作用力的影响, 导致吸收峰的减弱。

2) 苯环上 C-H 伸缩振动: 位于 3037 cm^{-1} 处, 而在 3073 cm^{-1} 和 3091 cm^{-1} 处的振动也属于苯环上的 C-H 伸缩振动, 这些振动可能导致实验测量时吸收峰位置的偏移。

3) 丁基上 C-H 伸缩振动: 主要位于 2989 cm^{-1} 处, 而在 2929 cm^{-1} 和 2922 cm^{-1} 处的振动也属于丁基上的 C-H 伸缩振动, 这同样可能影响实验中吸收峰的位置。

4) 苯环的环伸缩振动及 C-H 弯曲振动: 主要集中在 1601 cm^{-1} 处, 这是苯环特有的振动模式。

5) C-O 伸缩振动: 与苯环上 C-H 面内弯曲振动主要位于 1211 cm^{-1} , 这些振动可能因为耦合效应而在实验中出现位置的偏移。

总的来说, 理论计算的红外光谱图对于预测和解释实验观察到的红外光谱特征非常重要, 有助于对分子结构和官能团进行定性分析。通过分析这些吸收峰, 可以更准确地了解 TBHQ 分子的振动特性, 进而推断其化学结构。

Table 2. Vibration analysis of TBHQ molecular infrared spectroscopy

表 2. TBHQ 分子红外光谱振动分析

序号	计算光谱/ cm^{-1}	实验光谱/ cm^{-1}	振动分析
1	3709.24	3440.12	酚羟基的 O-H 伸缩振动
2	3037.01	3070.56	苯环上 C-H 伸缩振动
3	2989.00	2956.42	丁基上 C-H 伸缩振动
4	1600.53	1603.77	苯环的环伸缩振动及 C-H 弯曲振动
5	1493.83	1482.49	苯环的环伸缩振动
6	1419.14	1432.55	苯环的环伸缩振动及 O-H 弯曲振动
7	1315.16	1305.56	10 号 O-H 面内弯曲振动及 C-H 面内弯曲振动
8	1211.07	1212.82	C-O 伸缩振动及 C-H 面内弯曲振动
9	1145.72	1150.03	10 号 O-H 与 12 号 O-H 面内弯曲振动及 C-H 面内弯曲振动
10	756.25	769.07	C-O 伸缩振动

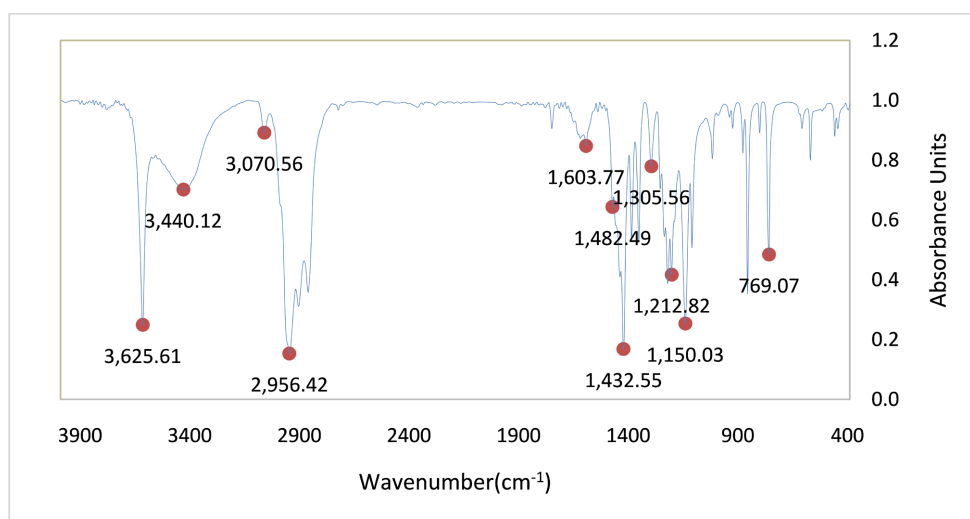


Figure 4. IR experimental spectrum of TBHQ molecules

图 4. TBHQ 分子的 IR 实验光谱图

在本次研究中,通过实验测得了 TBHQ 分子的红外光谱图(图 4),并与理论计算的红外光谱图进行了对比分析。结果显示,在 $800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 的范围内,理论计算与实验结果匹配较好,这表明理论模型能够较为准确地预测分子的振动特性。然而,由于理论计算是基于单个 TBHQ 分子进行的,而实验测量反映的是大量分子的平均行为,因此实验得到的红外光谱图在某些区域显示出更宽的吸收峰。

此外,我们还将自己的实验结果与施斌等人在其特丁基对苯二酚的光谱及密度泛函研究中的 TBHQ 分子的实验红外光谱图进行了对比。有趣的是,在 2358.88 cm^{-1} 处及周围区域,我们的谱图中并未出现小的吸收峰,这可能表明我们使用的 TBHQ 粉末样品中不存在含有碳氮三键的杂质。这一发现进一步证实了我们所购买的 TBHQ 样品具有较高的纯度,为后续的研究提供了可靠的物质基础。

综上所述,通过红外光谱图的实验测量与理论计算的对比分析,我们不仅验证了理论模型的准确性,还通过与其他研究结果的对比,确保了样品质量的可靠性。这些结果为 TBHQ 分子的进一步研究和应用提供了重要的光谱学信息和物质基础。

4. 结论

(1) 优化结果表明: TBHQ 分子成对称的空间立体结构,苯环上的两个羟基与苯环在同一个平面上,且靠近丁基的羟基氢原子朝向远离丁基的方向,与另一个羟基的氢原子朝向相反时,为能量最低点,即最稳定的分子结构。

(2) 对比 TBHQ 分子的理论计算红外光谱图与实验红外光谱图,发现两者在 $800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内匹配较好,说明结果具有相当的可信度。

(3) 通过对 TBHQ 分子的实验测得的红外光谱进行观察,与施斌等人的特丁基对苯二酚的光谱及密度泛函研究中 TBHQ 分子的实验红外光谱图进行对比,得到本次实验买的 TBHQ 粉末样品没有碳氮三键的杂质。

(4) TBHQ 分子的理论红外光谱图显示了各个吸收峰与其对应振动模式的关系,通常情况下,理论计算所得的吸收峰是那些对红外辐射吸收最为敏感的振动吸收峰。在实际实验测量中,由于分子间或其他空气杂质的相互作用,不同的振动模式可能会发生耦合,导致原本独立的吸收峰出现重叠。这种耦合效应可能会引起吸收峰的位置移动,使得实验观测到的吸收峰与理论预测的吸收峰在某些情况下不完全吻合。此外,实验条件下的多种因素,如温度、湿度、压强以及仪器分辨率等,也可能影响吸收峰的位置和形状。

基金项目

六盘水师范学院大学生科研训练计划项目(2022DK201)。

参考文献

- [1] 徐梦琪,祝振杰,陈小军,李军,毕艳兰. TBHQ 在不同油脂储存过程中转化产物的识别、分离与鉴定[J/OL]. 食品科学: 1-13. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20230920.2032.016.html>, 2024-05-21.
- [2] 张竺立,逯美红,高鹏慧,等. 特丁基对苯二酚的密度泛函理论计算及红外光谱分析[J]. 原子与分子物理学报, 2025, 42(2): 39-46.
- [3] 施斌,袁荔,唐天宇,陆利敏,赵先豪,魏晓楠,唐延林. 特丁基对苯二酚的光谱及密度泛函研究[J]. 物理学报, 2021, 70(5): 104-111.
- [4] Zou, H.H., He, P.J., Peng, W., *et al.* (2025) Rapid Detection of Colored and Colorless Macro- and Micro-Plastics in Complex Environment via Near-Infrared Spectroscopy and Machine Learning. *Journal of Environmental Sciences*, **147**, 512-522. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.12.004>
- [5] 王欢,来鑫,赵维,陈佑宁,李玉红. ZnO-离子液体功能化的石墨烯量子点的制备及荧光性能[J]. 分子科学学报,

2020, 36(3): 228-234.

- [6] 于建成, 唐延林, 常瑞, 魏晓楠, 袁荔, 袁园. 基于密度泛函的茶多酚分子 EGCG 和 GCG 的光谱计算[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(6): 1846-1851.
- [7] 吴世全, 陆利敏, 李丽, 赵先豪, 胡德远, 梁七奇, 高华旭, 唐天宇, 唐延林. 密度泛函理论下氯普鲁卡因分子的能级结构和光谱计算[J]. 原子与分子物理学报, 2023, 40(6): 7-14.