

# Khảo sát cấu trúc dẫn xuất Brom của phân tử Bisphenol A bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ

Vũ Văn Đạt<sup>1,\*</sup>, Lê Kim Long<sup>2</sup>, Nguyễn Hoàng Trang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, Hà Nội, Việt Nam*

<sup>2</sup>*Trung tâm Ứng dụng Tin học trong Hóa học,*

*Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam*

<sup>3</sup>*Trường Đại học Giáo dục, ĐHQGHN, 144 Xuân Thủy, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 09 tháng 11 năm 2015

Chỉnh sửa ngày 28 tháng 12 năm 2015; Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 3 năm 2016

**Tóm tắt:** Tiếp sau bài báo “Khảo sát cấu trúc dẫn xuất clo của phân tử Bisphenol A bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ” [1] chúng tôi tiếp tục trình bày kết quả nghiên cứu một số dẫn xuất chứa brom của Bisphenol A trong pha khí. Trong nghiên cứu này chúng tôi vẫn tiếp tục sử dụng Lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) với các hàm M06 Hybridmeta - GGA sử dụng bộ hàm cơ sở DGAUSSDZVP và TZVP kèm theo là bộ hàm DGA1 và TZVPfit mật độ tương thích. Các tính toán tập trung tìm cách tối ưu hóa về cấu trúc các phân tử, các tần số dao động và các giá trị năng lượng obitan với độ chính xác phù hợp. Kết quả thu được đã chỉ ra rằng phương pháp M06 đã mô tả chính xác cấu hình phân tử của cả 4 dẫn xuất brom của bisphenol A. Phân bố mật độ điện tích tính được cho thấy rõ ràng sự thay đổi về mật độ điện tích của phân tử khi đưa nhóm thế brom vào phân tử so với chưa thay thế. Các kết quả thu được có thể sử dụng để bàn luận về cơ chế các phản ứng thay thế brom vào phân tử bisphenol A và giải thích các kết quả thu được từ các nghiên cứu thực nghiệm.

*Từ khóa:* Bisphenol A, Lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT), hàm M06 Hybridmeta – GGA.

## 1. Đặt vấn đề

Bisphenol A (BPA) là hợp chất hữu cơ chứa hai nhóm phenol có công thức  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$  [4,4'-dihydroxy-2,2-diphenylpropane] được sử dụng rộng rãi trong sản xuất polycarbonate và nhựa epoxy. BPA còn được sử dụng như chất làm ổn định hay chống oxi hóa cho nhiều loại chất dẻo (plastics) như PVC, v.v... Các sản phẩm nhựa làm từ

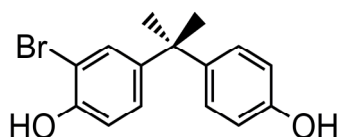
BPA thường trong suốt, cứng và được sử dụng nhiều trong sản xuất các hàng hóa tiêu dùng thông thường như bình sữa cho trẻ em, thiết bị thể thao, đĩa CD và DVD, v.v...[1,2]. Tuy nhiên thời gian gần đây đã có nhiều nghiên cứu khuyến cáo tác hại của BPA đối với cơ thể con người [3,4]. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng BPA là chất gây ức chế nội tiết hay đóng vai trò như chất giả hormone dẫn đến rối loạn nội tiết trong cơ thể, góp phần gia tăng rủi ro đối với các bệnh liên quan đến tim mạch, béo phì [5], ảnh hưởng khả năng phát triển trí não của trẻ em [6]; thậm chí làm giảm độ nhạy cảm đối với các

\* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-934277732  
Email: datvv@vnu.edu.vn

bệnh nhân đang sử dụng biện pháp hóa trị liệu, ảnh hưởng hoạt động tuyến tiền liệt, gây ra ung thư vú, u nang buồng trứng ...[7]. BPA tự do có thể thôi nhiễm ra thực phẩm từ các vật dụng được làm bằng nhựa có nguồn gốc từ BPA dưới tác động của nhiệt độ, thời gian [4]. Khi tan trong nước, BPA dễ dàng phản ứng với brom tự do trong nước (tồn tại ở dạng hipobromua) tạo thành các dẫn xuất brom của BPA [8,9]. Chính vì có nhiều tác dụng phụ của các sản phẩm sử dụng BPA mà nhiều nghiên cứu gần đây đã tìm ra chất thay thế BPA hoặc các hãng sản xuất đồ đựng phải công bố trong sản phẩm không có BPA tự do.

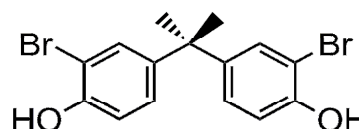
Trong khuôn khổ bài báo, chúng tôi tiến hành khảo sát cấu trúc phân tử của 4 dẫn xuất brom của BPA bằng các tính toán lý thuyết hóa

lượng tử. Việc xem xét cấu trúc của BPA trong mạng tinh thể [10] giúp chúng tôi xây dựng cấu trúc ban đầu cho phân tử BPA dạng tự do. Quá trình tính toán lượng tử được thực hiện theo các bước: tối ưu hóa cấu hình và xác định tần số dao động ứng với cấu hình tối ưu đã xác định được. Tối ưu hóa cấu hình nhằm xác định cấu hình ứng với trạng thái cực tiểu năng lượng phân tử để thu được các thông số cấu trúc, năng lượng obitan phân tử và mật độ điện tích, năng lượng obitan phân tử HOMO- LUMO, momen lưỡng cực, năng lượng toàn phần. Mục đích của nghiên cứu này là tiền đề để chúng tôi tiếp tục thực hiện các nghiên cứu sâu hơn để xây dựng mối liên hệ định lượng giữa cấu trúc phân tử mô phỏng và hoạt tính sinh học của BPA và các dẫn xuất của nó.



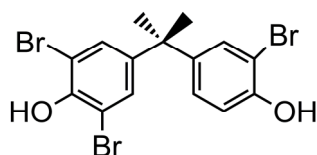
2-bromo-4-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol

Phân tử chứa 1 Br (I)



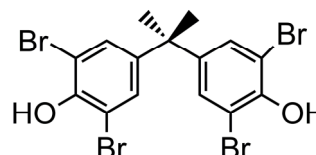
2,6-dibromo-4-[2-(4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol

Phân tử chứa 2 Br (II)



2,6-dibromo-4-[2-(3-bromo-4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol

Phân tử chứa 3 Br (III)



2,6-dibromo-4-[2-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol

Phân tử chứa 4 Br (IV)

Hình 1. Các dẫn xuất chứa của BPA.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

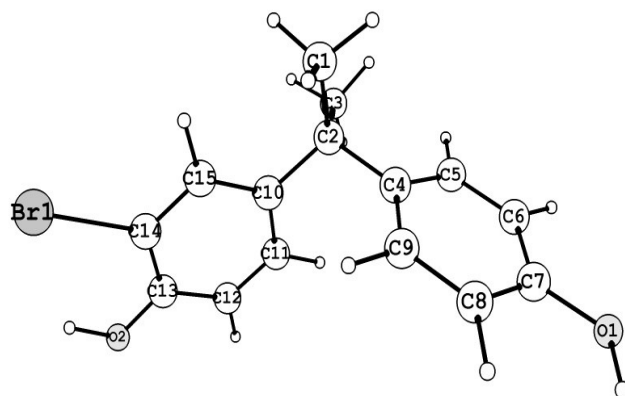
Các tính toán được thực hiện dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional

Theory- DFT). Việc tối ưu hóa cấu hình xác định cực tiểu toàn cục được thực hiện bởi phiếm hàm lai hóa Meta GGA – phiếm hàm M06 [11]. Bộ hàm cơ sở DGAUSS đã được

hiệu chỉnh là DZVP (Double-Zeta Valance Polarization) [12], và TZVP (Triple-Zeta Valance Polarization) [13] được sử dụng nhằm làm giảm thời gian tính toán mà vẫn cho kết quả tối ưu nhất. Các bộ hàm cơ sở DZVP và TZVP được hiệu chỉnh bằng cách đưa thêm vào bộ hàm gốc các tệp mật độ cơ sở mô phỏng DGA1 [11] (với hàm cơ sở DZVP) và

TZVPfit [14] (với bộ hàm cơ sở TZVP) đã được tích hợp trong phiên bản Gaussian 09. Tất cả các cấu hình phân tử tối ưu ứng với trạng thái cực tiểu toàn cục được xác định bằng việc phân tích các tần số dao động điều hòa và các tiêu chuẩn hội tụ tích hợp sẵn trong phần mềm Gaussian 09 [15].

### 3. Kết quả và thảo luận



Hình 1. Phân tử monobrom bisphenol A (I).

Theo kết quả thu được bằng phương pháp M06/TZVP phân tử BPA và các dẫn xuất brom của nó đều có cấu trúc không gian hình "cánh quạt" với hai vòng benzen phân bố gần như so le nhau (Hình 1). Các góc xoắn giữa hai mặt phẳng vòng benzen lần lượt là:  $C_{15}C_{10}C_2C_4 = 131.1^\circ$  và  $C_5C_4C_2C_{10} = 133.8^\circ$  đối với phân tử monobrom bisphenol A (Hình 1). Các

thông số cấu trúc ứng với cấu hình tối ưu của các phân tử khảo sát (độ dài liên kết, góc liên kết) được trình bày trong Bảng 1. Các giá trị này được so sánh với các thông số cấu trúc của phân tử BPA và phân tử dẫn xuất của BPA chứa 1 Clơ cũng được tính toán cùng phương pháp [16].

Bảng 1. Một số thông số được lựa chọn từ cấu hình đã tối ưu của BPA và 4 dẫn xuất của quá trình brom hóa với BPA M06/TZVP

Độ dài liên kết/Góc liên kết	BPA <sup>[16]</sup>	I	II	III	IV	Phân tử chứa 1 clo <sup>[16]</sup>
$r(C_{\text{phenyl}} - C_{\text{phenyl}})^*$	1.394	1.395	1.393	1.394	1.394	1.394
$r(C_{\text{metyl}} - C_{\text{phenyl}})^*$	1.510	1.528	1.527	1.528	1.528	1.527
$r(C_{\text{metyl}} - C_{\text{metyl}})^*$	1.528	1.532	1.534	1.533	1.533	1.534
$r(C_{\text{phenyl}} - O)^*$	1.376	1.363	1.351	1.351	1.345	1.358
$r(C_{\text{metyl}} - H)^*$	1.116	1.096	1.096	1.096	1.095	1.095
$r(C_{\text{phenyl}} - H)^*$	1.098	1.085	1.086	1.089	1.089	1.088
$\angle C_{\text{phenyl}} - C_{\text{phenyl}} - O$	116.6	117.7	117.9	119.0	119.3	118.1

$\angle C_{\text{phenyl}} - O - H$	107.8	108.7	108.9	108.8	108.8	108.9
$r(C_{\text{phenyl}} - Br_{(1)})$		1.725	1.908	1.895	1.894	1.756
$r(C_{\text{phenyl}} - Br_{(2)})$		—	1.908	1.894	1.906	—
$r(C_{\text{phenyl}} - Br_{(3)})$		—	—	1.908	1.893	—
$r(C_{\text{phenyl}} - Br_{(4)})$		—	—	—	1.906	—
$\angle C_{\text{phenyl}} - C_{\text{phenyl}} - Br_{(1)}$	119.0	119.5	119.5	119.5	119.5	118.5
$\angle C_{\text{phenyl}} - C_{\text{phenyl}} - Br_{(2)}$		—	118.8	118.7	118.2	—
$\angle C_{\text{phenyl}} - C_{\text{phenyl}} - Br_{(3)}$		—	—	118.2	118.9	—
$\angle C_{\text{phenyl}} - C_{\text{phenyl}} - Br_{(4)}$		—	—	—	118.2	—

\* Giá trị trung bình của liên kết (Å)

Từ bảng 1 có thể nhận thấy rằng khuynh hướng thay đổi các thông số cấu trúc so với phân tử BPA của các dẫn xuất brom cũng tương tự như với các dẫn xuất clo [16]. Độ dài liên kết  $r(C_{\text{phenyl}} - C_{\text{phenyl}})$ ,  $r(C_{\text{phenyl}} - H)$  trong vòng benzen thay đổi không đáng kể khi thế các nguyên tử brom vào vòng benzen của phân tử BPA chứng tỏ vòng benzen có cấu trúc khá ổn định và không bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của các nhóm thế khác. Đối với nhóm  $CH_3$  trong quá trình tối ưu hóa cấu hình vẫn giữ nguyên đối xứng không gian là  $C_{3v}$ . Các thông số cấu trúc  $C_{\text{methyl}} - C_{\text{phenyl}}$ ,  $C_{\text{methyl}} - H$  cũng thay đổi không đáng kể và không phụ thuộc vào số lượng phân tử brom. Liên kết  $C_{\text{phenyl}} - O$  giảm theo chiều hướng tăng nguyên tử brom trong phân tử khảo sát (giảm 0.031 Å đối với phân tử chứa 4 brom (IV)). Sự thay đổi này là do mật độ phân bố electron trong phân tử tăng xuất hiện sự đẩy giữa lớp vỏ electron của nguyên tử brom ( $4s^2 3d^{10} 4p^5$ ) với lớp vỏ electron của nguyên tử oxy ( $2s^2 2p^4$ ) làm cho liên kết C - O trong các phân tử khảo sát bị "ngắn" lại, góc liên kết  $C_{\text{phenyl}} - C_{\text{phenyl}} - O$  cũng vì thế mà thay đổi tăng dần theo số lượng brom trong vòng benzen ( $1.10^0 - 2.71^0$ ). Cấu trúc của phân tử BPA xác định bằng phương pháp M06/TZVP rất gần với cấu trúc của BPA trong mạng tinh thể xác định bằng phương pháp X-ray ở nhiệt độ 115 K [10]. Điểm khác biệt duy nhất là góc xoắn giữa hai mặt phẳng vòng benzen. Đối với BPA tồn tại ở trạng thái rắn [10], phân tử chịu sự tương tác của các phân tử khác trong mạng tinh thể nên cấu trúc không gian bị thu hẹp lại dẫn đến hai góc xoắn  $C_{15}C_{10}C_2C_4$  và

$C_5C_4C_2C_{10}$  có giá trị nhỏ hơn so với của phân tử tự do được xác định bằng phương pháp M06/TZVP. Để so sánh với phân tử dẫn xuất clo, trong Bảng 1 có đưa vào các thông số cấu trúc của phân tử chứa 1 clo. Nhận thấy rằng các thông số cấu trúc của 4 dẫn xuất brom rất gần với của dẫn xuất clo (Bảng 1). Các khuynh hướng thay đổi cấu trúc ở dẫn xuất brom và dẫn xuất clo cũng giống nhau. Như vậy từ những phân tích các kết quả thu được từ tính toán lý thuyết có thể nói rằng cấu trúc mạch chính của BPA rất gần với cấu trúc mạch chính của các dẫn xuất brom và clo hay nói cách khác việc thế nguyên tử H bằng các nguyên tử clo, brom vào vòng phenyl không ảnh hưởng đến cấu trúc không gian của BPA nói chung. Cấu trúc của các dẫn xuất clo và brom rất gần nhau. Điều này rất quan trọng vì sự tương đồng trong cấu trúc quyết định phần lớn sự tương đồng về tính chất hóa học và tính chất vật lý của các chất. Đây cũng là tiền đề để chúng tôi thảo luận tiếp về cơ chế phản ứng tạo ra các dẫn xuất clo và brom trong dung dịch ở những bài báo tiếp theo. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi chỉ đánh giá sự thay đổi hai mức năng lượng orbital phân tử HOMO và LUMO (Bảng 2).

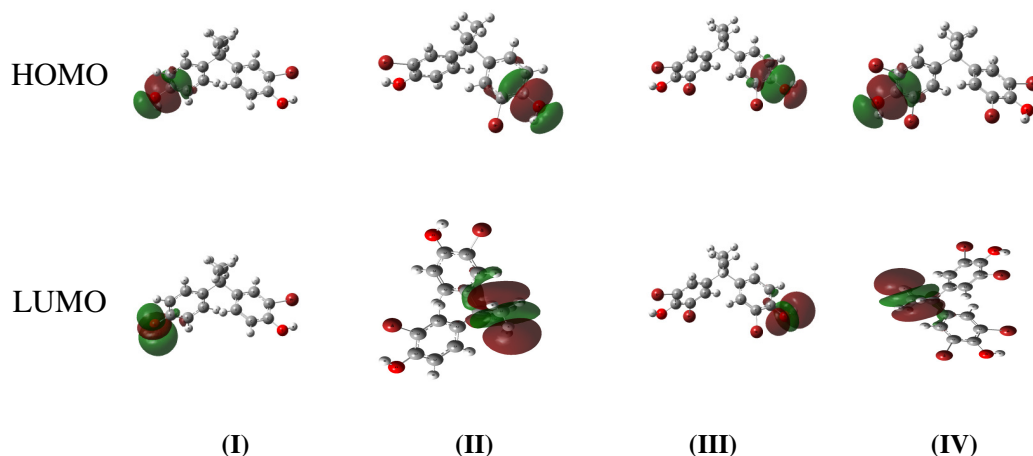
Có thể thấy rằng mức năng lượng HOMO và LUMO trong dẫn xuất của brom giảm so với phân tử BPA khi số lượng brom trong vòng benzen tăng lên (Hình 2). Khuynh hướng này cũng giống như với trường hợp của các dẫn xuất clo [16]. Khi mức năng lượng HOMO giảm thì giá trị MIP (Molecular Ionization Potential) sẽ tăng. Như vậy sự xuất hiện của các

nguyên tử nhóm halogen (clo, brom) sẽ làm tăng khả năng ion hóa các dẫn xuất halogen của BPA.

Bảng 2. Các thông số lượng tử thu được bằng phương pháp M06/TZVP

Phân tử	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\mu$ (Debye)
BPA	-5.92	-0.51	2.42
I	-6.33	-0.62	2.57
II	-6.49	-0.79	1.22
III	-6.58	-0.94	3.66
IV	-6.69	-1.12	0.36

Theo giá trị tính toán thu được bằng phương pháp M06/TZVP thì năng lượng phân tử của dẫn xuất 4 brom là nhỏ nhất. Nhận thấy rằng năng lượng phân tử càng giảm khi số lượng nguyên tử brom có trong phân tử khảo sát càng lớn. Như vậy chứng tỏ độ bền của các phân tử được khảo sát cũng tăng khi số lượng nguyên tử brom trong phân tử tăng lên và dẫn xuất phân tử chứa 4 brom là bền nhất so với BPA và 3 dẫn xuất còn lại. Giá trị mô men lưỡng cực khác biệt khá rõ với giá trị cao nhất đạt được ở phân tử chứa 3 brom cho thấy cấu trúc bất đối xứng phân tử (Bảng 2).



Hình 3. Hình dạng và vị trí định xứ của HOMO và LUMO trong các dẫn xuất của BPA.

Hình 3 trình bày về hình dạng và vị trí định xứ của các obitan phân tử HOMO và LUMO trong cả 4 dẫn xuất brom. Các obitan phân tử HOMO có khuynh hướng định chỗ xung quanh các nguyên tử brom, nơi có điện tích riêng phần lớn. Trong khi đó, các obitan phân tử LUMO lại có khuynh hướng phân bố hướng về xung quanh các nhóm nguyên tử như  $-\text{OH}$ , hay  $-\text{CH}_3$ , là những khu vực có điện tích riêng phần nhỏ nhất. Sự phân bố như vậy sẽ ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của các đồng phân khi các tác nhân tấn công có định hướng khác nhau đến các tâm phản ứng của phân tử. Sự khác biệt này có nguyên nhân từ sự thay đổi về mật độ điện

tích của phân tử của nhóm thế brom khi được đưa vào phân tử BPA.

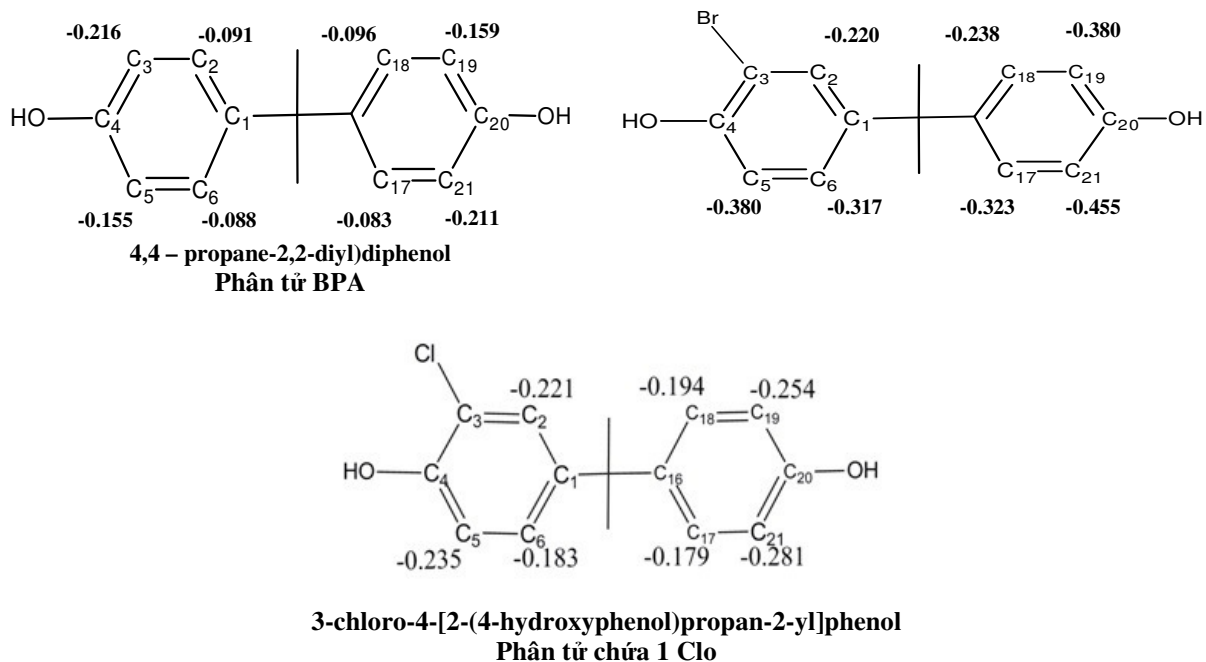
Bằng phương pháp M06/TZVP chúng tôi đã thu được sự phân bố điện tích trên nguyên tử cacbon trong vòng benzen của BPA và các dẫn xuất halogen của nó (Bảng 3). Có thể thấy rằng sự xuất hiện của các nguyên tử nhóm halogen sẽ làm cho electron trong vòng benzen bị phân bố lại dẫn đến sự thay đổi mật độ điện tích trên các nguyên tử cacbon trong vòng. Thông thường trong phản ứng giữa các hợp chất chứa nhóm OH với tác nhân hipobromơ (HOBr), HOBr phản ứng theo cơ chế electrophin vào vòng thơm. Kết quả phân tích mật độ điện tích cho thấy trong phân tử BPA hai vị trí  $\text{C}_3$  và  $\text{C}_{21}$

mang điện tích riêng phần nhỏ nhất lần lượt là -0.216 và -0.211 vì thế khi tham gia phản ứng brom hóa hai vị trí này sẽ ưu tiên thế brom hơn so với các vị trí khác, và khả năng thế brom ở hai vị trí này là tương đương nhau vì sự chênh

lệch điện tích riêng phần của C<sub>3</sub> và C<sub>21</sub> là rất nhỏ. Trong phần tính toán lượng tử chúng tôi giả định brom thế vào vị trí C<sub>3</sub> để tạo thành monobrom bisphenol A (I) (Hình 4).

Bảng 3. Phân bố điện tích trên nguyên tử cacbon trong vòng benzen của BPA và các dẫn xuất halogen M06/TZVP

	BPA	I	II	III	IV	Phân tử chứa 1 clo <sup>[16]</sup>
<b>C2</b>	-0.091	-0.220	-0.041	-0.091	-0.045	-0.221
<b>C3</b>	-0.216	-0.161	-0.156	-0.140	-0.120	-0.095
<b>C4</b>	-	-0.502	-0.159	-0.141	-0.202	-0.272
<b>C5</b>	-0.155	-0.380	-0.318	-0.163	-0.110	-0.235
<b>C6</b>	-0.088	-0.317	-0.105	-0.055	-0.066	-0.183
<b>C17</b>	-0.083	-0.323	-0.010	-0.022	-0.045	-0.179
<b>C18</b>	-0.096	-0.238	-0.142	-0.0961	-0.066	-0.194
<b>C19</b>	-0.159	-0.380	-0.144	-0.080	-0.110	-0.254
<b>C20</b>	-	-0.507	-0.155	-0.211	-0.202	-0.294
<b>C21</b>	-0.211	-0.455	-0.148	-0.148	-0.120	-0.281



Hình 4. Mật độ điện tích trên các nguyên tử C trong vòng phenyl của các dẫn xuất brom của BPA.

Các phản ứng thế nguyên tử H bằng nguyên tử brom tạo dibrom bisphenol A (II), tribrom

bisphenol A (III) theo cơ chế electrophin tiếp tục xảy ra ở những vị trí mà nguyên tử cacbon

mang điện tích riêng phần âm nhất. Phân tử chứa 2 nguyên tử brom này tiếp tục phản ứng với tác nhân hipobromơ, phản ứng thể electrophin nguyên tử H bằng nguyên tử brom tại nguyên tử C<sub>19</sub> hoặc C<sub>5</sub> hình thành phân tử tribrom bisphenol A (Phân tử chứa 3 nguyên tử brom). Thực nghiệm [9] cũng cho thấy khả năng hình thành cả phân tử tribrom bisphenol A tại cả hai vị trí trên. Trong cấu hình phân tử chúng tôi thu được, điện tích riêng phần tại vị trí nguyên tử C<sub>19</sub> nhỏ hơn điện tích riêng phần tại nguyên tử C<sub>5</sub> bởi thế, chúng tôi dự đoán cấu hình của sản phẩm chính của phản ứng brom hóa phân tử dibrom bisphenol A sẽ là sản phẩm của phản ứng thế tại vị trí C<sub>19</sub> và dẫn xuất brom cuối cùng của quá trình brom hóa bisphenol A là phân tử tetrabrom bisphenol A (Phân tử chứa 4 nguyên tử brom). So sánh sự phân bố điện tích trong vòng benzen của monobrom bisphenol A (**I**) với monoclo bisphenol A có thể thấy rằng các nguyên tử cacbon trong vòng benzen của dẫn xuất brom mang điện tích riêng

phần âm hơn so với của các dẫn xuất clo (Bảng 3). Nguyên nhân do brom có điện tích âm hơn so với clo nên sự đẩy electron về vòng benzen cũng mạnh hơn làm cho mật độ điện tích phân bố trên vòng benzen trong trường hợp các dẫn xuất của brom cũng lớn hơn so với trường hợp các dẫn xuất clo của BPA.

Phân tích phổ IR của BPA, tetrabrom bisphenol A, tetraclo bisphenol A thu được bằng tính toán thực nghiệm chúng tôi không quan sát thấy vạch phổ đặc trưng cho nhóm halogen. Phổ thu được bằng tính toán lý thuyết khá phù hợp với phổ đo được trong thực nghiệm [17]. Sự dịch chuyển các vạch phổ trong thực nghiệm so với tính toán lý thuyết là vì có sự tương tác giữa các phân tử và ảnh hưởng sai số của máy đo. Phổ của BPA và các dẫn xuất halogen của nó rất giống nhau. Dưới đây là bảng phân tích phổ của BPA và tetrabrom bisphenol A (**IV**) thu được trong tính toán lý thuyết bằng phương pháp M06/DGDZVP.

Bảng 5. Tần số dao động của BPA và tetrabrom bisphenol A (**IV**) (M06/DGDZVP)

Tần số dao động (cm <sup>-1</sup> )	BPA	IV	BPA [17]
OH	-	3733	3477
Dao động vòng brom-benzen	-	1660.2-1618.0	1553
Dao động của vòng brom-benzen	-	1431-1369	1472

#### 4. Kết luận

Trong khuôn khổ bài báo, chúng tôi tập trung nghiên cứu cấu trúc phân tử và phân tích các thông số lượng tử của BPA và bốn dẫn xuất brom của bisphenol A thu được sau khi tối ưu cấu hình. Phương pháp tính toán được sử dụng là M06 với hai bộ hàm cơ sở DGAUSS đã được hiệu chỉnh là DZVP và TZVP với sự có mặt của các tệp mật độ mô phỏng DGA1 và TZVPfit.

Các thông số lượng tử của cấu hình tối ưu của BPA và bốn dẫn xuất brom của bisphenol A bao gồm: các thông số cấu trúc phân tử, năng lượng obitan phân tử HOMO- LUMO, mô men lưỡng cực, năng lượng toàn phần cũng được xét đến. Các thông số cấu trúc phân tử của bốn phân tử đều phù hợp với số liệu thực nghiệm.

Việc phân tích các thông số lượng tử này tạo điều kiện để thực hiện nghiên cứu sâu hơn về tính chất hóa học, sinh học của các dẫn xuất BPA.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] M.K. Morgan, P.A. Jones, A.M. Calafat, X. Ye, C.W. Croghan, J.C. Chuang, N.K. Wilson, M.S. Clifton, Z. Figueroa, L.S. Sheldon, Environ. Sci. Technol 2011, 45, 5309.
- [2] A. Schechter, N. Malik, D. Haffner, S. Smith, T.R. Harris, O. Paepke, L. Birnbaum, Environ. Sci. Technol 2010, 44, 9425.
- [3] L. N. Vandenberg, R. Hauser, M. Marcus, N. Olea, W. V. Welshons. Reproductive Toxicology 24 (2007) 139–177

- [4] A. V. Krishnan, P. Stathis, S. F. Permeth, L. Tokes, D. Feldman. The Endocrine Society 1993, Vol. 132, No. 6.
- [5] Rezg R, El-Fazaa S, Gharbi N, Mornagui B (March 2014). "Bisphenol A and human chronic diseases: Current evidences, possible mechanisms, and future perspectives". Environment International 2014, 64, 83–90.
- [6] D.R. Doerge, N.C. Twaddle, M. Vanlandingham, R.P. Brown, J.W. Fisher, Toxicol. Appl. Pharmacol. 2011, 255, 261.
- [7] Ho SM, Tang WY, Belmonte de Frausto J, Prins GS (2006). "Developmental exposure to estradiol and bisphenol A increases susceptibility to prostate carcinogenesis and epigenetically regulates phosphodiesterase type 4 variant 4". Cancer Res. 66 (11): 5624–32.
- [8] Fukazawa H, Hoshino K, Shiozawa T, Matsushita H, Terao Y (2001). "Identification and quantification of chlorinated bisphenol a in wastewater from wastepaper recycling plants".Chemosphere 44 (5). 973–9.
- [9] Hu JY; Aizawa T.; Ookubo S., Products of Aqueous Chlorination of Bisphenol A and Their Estrogenic Activity. Environmental Science & Technology 2002,36 (9), 1980-1987.
- [10] C. F. Lim, J. M. Tanski. J Chem Crystallogr (2007) 37:587–595.
- [11] Zhao, Y.; Truhlar, D., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. Theor Chem Account 2008,120 (1-3), 215-241.
- [12] Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E., Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. Canadian Journal of Chemistry 1992,70 (2), 560-571.
- [13] Schafer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R., Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. The Journal of Chemical Physics 1994,100 (8), 5829-5835.
- [14] (a) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R., Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. Chemical Physics Letters 1995,240 (4), 283-290;(b) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R., Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. Theor Chem Account 1997,97 (1-4), 119-124.
- [15] Frisch, M.J.T., G.W. et al , Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [16] V.V. Đạt, L.K. Long. Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội (Khoa học tự nhiên và công nghệ). Tập 31, Số 3, 2015.
- [17] M. P. Luda, A. I. Balabanovichly, A. Hornung, G. Camino. Polym. Adv. Technol. 14, 741–748 (2003)

## Study on the Structure Brome Derivatives of Bisphenol a: Density Functional Theory Approach

Vũ Văn Đạt<sup>1</sup>, Lê Kim Long<sup>2</sup>, Nguyễn Hoàng Trang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Vietnam National University, Hanoi, 144 Xuân Thủy, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>Center for Applied Informatics in Chemistry, Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hanoi, Vietnam

<sup>3</sup>VNU University of Education, 144 Xuân Thủy, Hanoi, Vietnam

**Abstract:** In this article it is presented a theoretical investigation of some brome derivatives of Bisphenol A in gas phase. The Density Functional Theory (DFT) is utilized, using the M06



hybridmeta - GGA functionals with the *DGAUSSDZVP* and *TZVP* basis sets accompanying with *DGA1* and *TZVPfit* density fitting sets. These calculations focus on finding the optimized molecular structures, vibrational frequencies, the molecular orbital energies with reasonable accuracy. Results obtained have shown that *M06* method describes precisely configurations of all 4 chlorine derivatives of bisphenol A. When BPA has been chlorinated there are some changes in electric density of molecules. Calculation results have been agreed well to those of experiments.

*Keywords:* Bisphenol A, Density Functional Theory, *M06* hybridmeta - GGA functional.