

SỬ DỤNG TÍNH TOÁN DFT KẾT HỢP VỚI SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM ĐỂ XÁC ĐỊNH CÁC ĐẶC TÍNH CỦA NATRI BENZOAT

USING DFT CALCULATIONS COMBINED WITH EXPERIMENTAL DATA TO DETERMINE THE CHARACTERISTICS OF NATRI BENZOATE

Bùi Văn Đạt, Nguyễn Quốc Cường, Trần Thị Yến, Nguyễn Đức Thiện*

Trường Đại học Dược Hà Nội; *thiennd@hup.edu.vn

Tóm tắt - NaBz (natri benzoat) có hai dạng đa hình (monoclinic và triclinic), được sử dụng rất phổ biến trong bảo quản thực phẩm và trong y học. Các đặc trưng về hình thái phân tử, sự phân bố điện tích, phổ IR và Raman, các đặc tính nhiệt động của NaBz và FMO (orbital biên phân tử) của anion benzoat được phân tích bằng thực nghiệm và tính toán lượng tử (DFT/B3LYP/6-311G++(d,p)). Từ những phân tích đó, chúng tôi đã giải thích được tại sao chiều dài liên kết ion O-Na bị kéo dài ra trong pha rắn của NaBz; giải thích được tại sao NaBz được sử dụng để làm chất bảo quản thay cho acid benzoic và làm tá dược trơn; gán được các kiểu dao động cho những đỉnh phổ thực nghiệm đặc trưng; giải thích cơ chế phản ứng của nó với glycine trong việc điều trị rối loạn chu kỳ urê ở người.

Từ khóa - DFT; đa hình; NaBz; phổ IR; phổ Raman

Abstract - NaBz (natri benzoate) which has two polymorphisms (monoclinic and triclinic), is widely used in food preservation and in medicine. The NaBz's characteristics about molecule geometry, charge distribution, IR and Raman spectroscopy, thermodynamical properties and anion benzoate's FMO (Frontier Molecular Orbitals) are analyzed by experiment and quantum computing (DFT/B3LYP/6-311G++(d,p)). From these analyses, we explain why O-Na bonding is extended in solid phase of NaBz, why NaBz is used in preserving food and in medicine more than acid benzoic and is widely used as a lubricant excipient. We also assign vibrational modes to experimental featured peaks in IR and Raman spectrum and explain operating mechanism of NaBz with glycine in treating urea cycle disorders in humans.

Key words - DFT; polymorphism; NaBz; IR spectroscopy; Raman spectroscopy

1. Đặt vấn đề

Natri benzoat (NaBz), công thức hoá học là $C_6H_5COO-Na^+$, là muối natri của acid benzoic. Hai dạng đa hình của NaBz là NaBzI (monoclinic, kết tinh ở $T_c=420^\circ C$) và NaBzII (triclinic, $T_c=350^\circ C$). Trong công nghiệp dược phẩm và thực phẩm, NaBz đóng một vai trò rất quan trọng. NaBz tiêu diệt nấm, vi khuẩn, làm giảm 95% lên men yếm khí của glucose thông qua enzym phosphofructokinase [1]. Trong ngành y dược, NaBz được sử dụng trong điều trị các rối loạn chu kỳ urê, ngăn chặn sự tiến triển của bệnh Parkinson ở loài chuột, điều trị thêm cho bệnh tâm thần phân liệt (1 gam/ngày), dùng làm tá dược trơn và siro ho ([2]–[4]). Tuy nhiên, không có nhiều nghiên cứu về cấu trúc, phân tích phổ dao động và lý giải sâu sắc các tính chất của NaBz. Vì những lý do đó, bài viết này chúng tôi sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) để nghiên cứu chi tiết hơn về cấu trúc, phổ dao động, hoàn chỉnh và phân tích các dao động đáng tin cậy thông qua đo thực nghiệm phổ hồng ngoại (IR), phổ Raman. Ngoài ra, chúng tôi sử dụng tính toán Orbital biên phân tử (FMO) cho anion benzoat để giải thích hoạt tính sinh học của NaBz (do trong dung dịch NaBz tồn tại dưới dạng anion benzoat).

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

a. Nguyên liệu

NaBz (Guangdong Guanghua Chemical Factory Co., Ltd, Trung Quốc), số lô 20080703, độ tinh khiết $\geq 99,5\%$ được sử dụng trực tiếp để đo phổ Raman, hồng ngoại mà không qua xử lý.

b. Phương pháp nghiên cứu

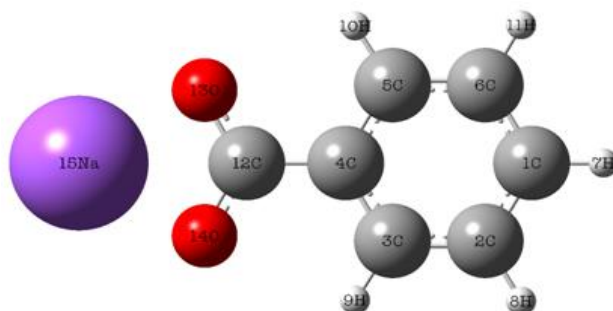
Cấu trúc hai dạng tinh thể thực nghiệm được cung cấp bởi Trung tâm Dữ liệu Tinh thể Cambridge (CCDC) và mô

phỏng bằng phần mềm Mercury 3.6. Hình thái, cấu trúc điện tử, tính chất nhiệt động, tần số dao động IR, Raman của NaBz và orbital phân tử (MO) của anion benzoat được tối ưu hóa và tính toán bằng phương pháp DFT, sử dụng ba thông số trao đổi hàm loại Beckes (B3) kết hợp với phép tương quan hàm số Lee-Yang-Parr (LYP) và cài đặt cơ sở 6-311G++(d,p), trên một máy tính sử dụng phần mềm Gaussian 09W và Gaussview 5.0 [5], [6]. Kết quả đo thực nghiệm của NaBz: phổ IR đo bằng SHIMADRU (số sóng: $400\div 4000\text{ cm}^{-1}$), phổ Raman đo bằng NANO RAM (bước sóng kích thích: 785 nm; dịch chuyển Raman: $176\div 2000\text{ cm}^{-1}$).

3. Kết quả nghiên cứu

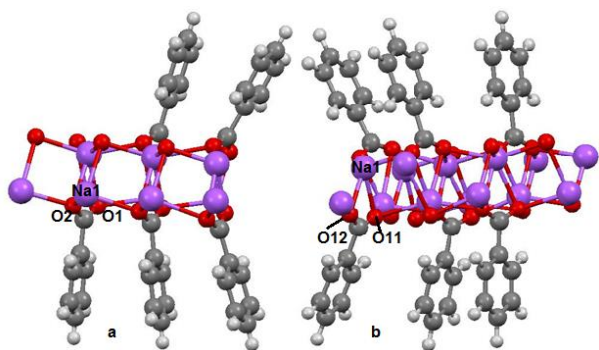
Hình thái phân tử

Chúng tôi chỉ tối ưu hóa một phân tử NaBz trong pha khí, các nguyên tử được đánh số như Hình 1.



Hình 1. Cấu trúc phân tử NaBz tối ưu hóa

Hình 2 mô tả một phần của tiểu đơn vị trong ô mạng tinh thể NaBzI và NaBzII. Số liệu tính toán về độ dài các liên kết trong phân tử được so sánh với kết quả thực nghiệm (Bảng 1).

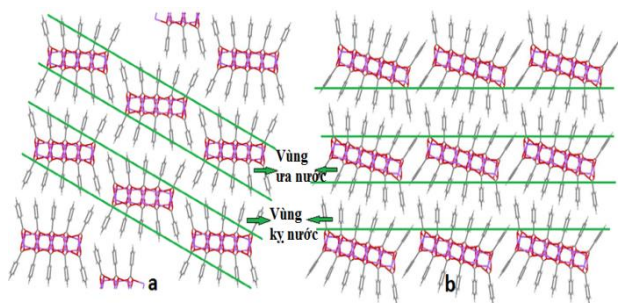


Hình 2. Một phần của tiểu đơn vị trong ô mạng tinh thể: a) NaBzI và b) NaBzII

Bảng 1. Độ dài các liên kết tính toán và thực nghiệm của phân tử NaBz. Trong đó, đối với NaBzI, số liệu thực nghiệm là của phân tử chứa Na1, O1 và O2 trong tiểu đơn vị. Tương tự với NaBzII là Na1, O11 và O12

Liên kết	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6
DFT (Å)	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
NaBzI (Å)	1,35	1,38	1,36	1,38	1,37
NaBzII (Å)	1,40	1,39	1,40	1,41	1,39
Liên kết	C12-O14	C1-H7	C2-H8	C3-H9	C5-H10
DFT (Å)	1,30	1,08	1,08	1,08	1,08
NaBzI (Å)	1,27	0,93	0,93	0,93	0,93
NaBzII (Å)	1,26	1,09	1,11	1,10	1,09
Liên kết	C4-C12	C12-O13	C6-H11	O13-Na15	O14-Na15
DFT (Å)	1,49	1,30	1,08	2,21	2,21
NaBzI (Å)	1,53	1,25	0,93	2,55	2,49
NaBzII (Å)	1,53	1,27	1,09	2,50	2,42

Hình 3 mô tả hình thái NaBzI (cấu trúc được lấy từ CSD entry: VOBFAV, CCDC) và NaBzII (CSD entry: VOBFAV01, CCDC).



Hình 3. a) Hình thái NaBzI và b) Hình thái NaBzII

Phân tích Mulliken

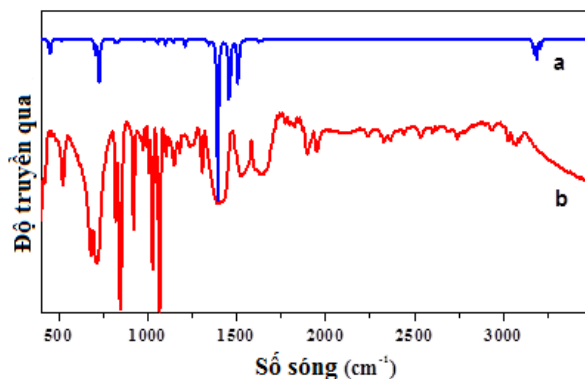
Kết quả phân tích điện tích Mulliken được cho ở Bảng 2.

Bảng 2. Điện tích Mulliken các nguyên tử trong phân tử NaBz

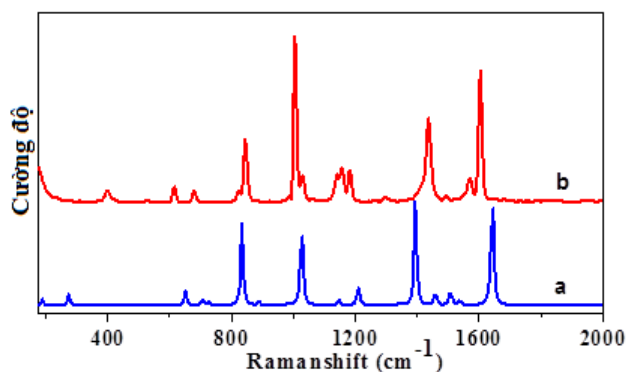
Nguyên tử	C1	C2	C3	C4	C5
Điện tích (e)	-0,123	-0,176	-0,077	-0,157	-0,080
Nguyên tử	C6	H7	H8	H9	H10
Điện tích (e)	-0,176	0,145	0,145	0,178	0,178
Nguyên tử	H11	C12	O13	O14	Na15
Điện tích (e)	0,145	0,423	-0,596	-0,596	0,764

Phổ IR, Raman và gán dao động

Phổ IR, Raman theo DFT và thực nghiệm ở Hình 4 và 5.



Hình 4. Phổ IR của NaBz theo: a) DFT; b) thực nghiệm

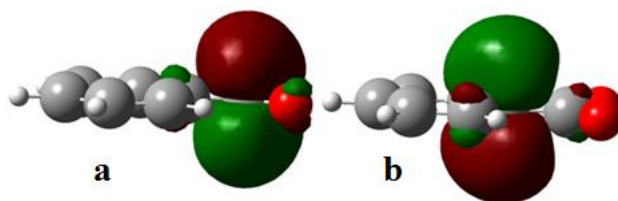


Hình 5. Phổ Raman của NaBz theo: a) DFT; b) thực nghiệm

Một số đỉnh phổ thực nghiệm đặc trưng trong phân tử NaBz được gán với các kiểu dao động của các nhóm chức được trình bày ở Bảng 3.

Orbital biên phân tử (FMO)

Theo tính toán, anion benzoat có 233 MO, trong đó MO1→35 là các orbital liên kết, MO36→233 là các orbital phản liên kết. MO35 là HOMO (có năng lượng -0,016 au) và MO36 là LUMO (0,003 au), khoảng cách HOMO-LUMO bằng 0,019 au (Hình 6).



Hình 6. a) LUMO; b) HOMO của anion benzoat

Tính chất nhiệt động học

Kết quả tính toán một vài thông số nhiệt động của NaBz tại T = 298,15 K, P = 1,00 atm là: tổng năng lượng nhiệt (70,83 kcal/mol), năng lượng dao động (69,052 kcal/mol), năng lượng dao động điểm zero (65,508 kcal/mol), nhiệt dung mol đẳng tích C_v (30,795 cal/mol.K) và entropy S (92,282 cal/mol.K).

Bảng 3. Gán dao động phổ IR, Raman theo tính toán DFT và thực nghiệm. Trong đó, các dao động: ν (dao động hóa trị); ν_s (dao động hóa trị đối xứng); ν_{as} (dao động hóa trị không đối xứng); β (bẻ cong); τ (xoắn); ω (vẩy); δ (biến dạng); ρ (lắc lư).

Thứ tự	Thực nghiệm		DFT/6-311G++(d,p)			Gán dao động
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Tần số (cm ⁻¹)	IR (a.u)	Raman (a.u)	
1	-	-	69,60	362,28	21,36	$\omega(\text{Na-O}_2)$
2	-	-	76,78	0,00	0,83	$\tau(\text{C-O}_2)$
3	-	-	137,19	161,65	0,01	$\nu_{as}(\text{Na-O}_2)$
4	-	-	188,22	120,95	24,53	$\omega(\text{Na-O}_2)$
5	-	-	273,33	224,05	43,28	$\nu_s(\text{Na-O}_2) + \nu(\text{C-C thơm})$
6	-	-	303,95	87,06	0,00	$\nu_{as}(\text{Na-O}_2) + \tau(\text{C-H})$
7	-	-	427,87	0,00	0,02	$\omega(\text{C}(2,3,5,6)\text{-H})$
8	-	-	451,54	504,29	0,58	$\nu_s(\text{Na-O}_2) + \text{vòng co bóp}$
9	-	-	460,73	0,15	0,03	$\gamma(\text{thơm})$
10	522,71(m)	-	517,13	50,40	0,41	$\nu_{as}(\text{Na-O}_2) + \beta(\text{C4-C12})$
11	-	-	650,71	0,02	63,22	$\beta(\text{thơm})$
12	680,87 (s)	679,95 (m)	704,10	244,13	29,32	$\delta(\text{C-O}_2) + \text{vòng co bóp}$
13	-	-	707,96	151,36	0,53	$\omega(\text{C-O}_2) + \beta(\text{thơm})$
14	715,59 (s)	-	728,12	897,29	14,94	$\omega(\text{C-H})$
15	819,75 (m)	-	821,66	116,01	0,70	$\beta(\text{C4-C12}) + \omega(\text{C}(1,2,6)\text{-H})$
16	846,75 (vs)	844,00 (s)	834,00	54,32	384,76	$\nu_s(\text{C-O}_2+\text{C2-C1-C6})$
17	-	-	888,48	0,00	16,27	$\omega(\text{C}(2,3,5,6)\text{-H})$
18	-	-	982,27	36,03	0,89	$\omega(\text{C}(1,3,5)\text{-H})$
19	-	-	1.021,27	0,00	0,01	$\omega(\text{C}(2,3,5,6)\text{-H})$
20	1.028,06 (s)	1.004,00 (vs)	1.026,24	18,08	468,11	vòng co bóp
21	-	-	1.036,79	0,66	0,47	$\omega(\text{C}(1,2,3,5,6)\text{-H})$
22	1.066,64 (vs)	-	1.054,68	121,55	0,21	$\beta(\text{thơm})$
23	-	-	1.099,65	134,79	0,03	$\delta(\text{HC2-C3H+HC5-C6H})+\beta(\text{C1-H})$
24	-	1.156,00 (m)	1.145,46	86,23	32,71	$\nu_s(\text{C-O}_2) + \text{vòng co bóp}$
25	-	-	1.207,31	0,22	63,06	$\omega(\text{C-H})$
26	-	-	1.211,90	163,80	51,06	$\delta(\text{HC2-C3H+HC5-C6H})$
27	-	-	1.341,85	127,24	11,92	$\nu(\text{C-C thơm})$
28	-	-	1.364,41	0,04	0,16	$\rho(\text{C-H})$
29	1.390,68 (m)	1.435,97 (s)	1.394,26	3.727,66	576,99	$\nu_s(\text{C-O}_2) + \nu(\text{C4-C12})$
30	1.523,76 (m)	-	1.459,15	2.029,37	81,72	$\nu_{as}(\text{C-O}_2) + \rho(\text{C}(1,2,6)\text{-H})$
31	1.637,56 (m)	-	1.507,97	1.414,09	9,31	$\nu_{as}(\text{C-O}_2) + \rho(\text{C}(1,2,6)\text{-H})$
32	-	1.570,00 (m)	1.536,24	0,15	30,95	$\nu(\text{C4-C12}) + \rho(\text{C}(1,2,6)\text{-H})$
33	-	-	1.625,24	5,56	11,38	$\nu(\text{C-C thơm})$
34	-	1604,00 (vs)	1.642,28	76,17	759,23	$\nu(\text{C-C thơm})+\delta(\text{HC2-C3H+HC5-C6H})$
35	-	-	3.156,22	0,25	622,35	$\nu(\text{C}(1,2,6)\text{-H})$
36	-	-	3.169,52	29,46	1.178,67	$\nu(\text{C}(2,3,5,6)\text{-H})$
37	-	-	3.184,84	414,88	1.429,12	$\nu(\text{C-H})$
38	-	-	3.205,66	13,88	66,88	$\nu(\text{C}(2,3,5,6)\text{-H})$
39	-	-	3.208,65	61,60	1.925,15	$\nu(\text{C-H})$

4. Bàn luận

Theo các nghiên cứu gần đây, ở pha rắn, các phân tử

NaBz liên kết ion với nhau tạo thành các tiểu đơn vị (hình que) trong ô mạng tinh thể cơ sở. Đối với NaBzI, số phân

từ NaBz trong mỗi tiểu đơn vị là 10 (Hình 2a), dạng tinh thể monoclinic, nhóm không gian $P2_1/n$, $a=15,113$ Å, $b=6,4048$ Å, $c=34,476$ Å, $\alpha=90,00^\circ$, $\beta=100,18^\circ$, $\gamma=90,00^\circ$, thể tích ô mạng cơ sở $V=3284,5$ Å³, 1 nguyên tử Na tạo liên kết ion với 6 nguyên tử O [7]. Còn với NaBzII, số phân tử là 12 (Hình 2b), dạng tinh thể triclinic, nhóm không gian $P\bar{1}$, $a=15,3053$ Å, $b=6,43668$ Å, $c=19,5164$ Å, $\alpha=87,279^\circ$, $\beta=95,598^\circ$, $\gamma=98,725^\circ$, $V=1890,3$ Å³, 1 nguyên tử Na tạo liên kết ion với 6 nguyên tử O [8]. Về chiều dài liên kết (Bảng 1) cho số liệu tính toán và thực nghiệm khá tương đồng nhau, trừ 2 liên kết Na-O bị ngắn đi (2,21 Å) so với thực nghiệm (2,42÷2,55 (Å)), do bị 4 liên kết Na-O còn lại của nguyên tử Na đó kéo dãn ra.

Phân tích Mulliken giúp thể hiện sự phân bố điện tích của mỗi nguyên tử (Z) [9]. Kết quả tính toán (Bảng 2) cho thấy nguyên tử C12 có điện tích lớn nhất (0,423 e) trong các nguyên tử C, hai nguyên tử O13 và O14 đều mang điện tích -0,596 e. Các nguyên tử C còn lại trong vòng thơm đều mang điện tích âm tương đối đồng đều. Còn trong các nguyên tử H trong phân tử NaBz thì H9 và H10 có $Z_{H9} = Z_{H10} = 0,178$ e có điện tích dương lớn nhất. $Z_{Na15} = 0,764$ e lớn dẫn tới việc hình thành liên kết ion mạnh giữa nguyên tử Na với hai nguyên tử O, tạo nên những vùng ưa nước xen kẽ với vùng kỵ nước chứa vòng benzen (Hình 3a và 3b). Cho kết quả trên là do NaBz tan được trong nước mạnh hơn so với dạng acid của nó. Đây là lý do vì sao NaBz được sử dụng nhiều hơn so với acid benzoic trong việc bảo quản thực phẩm (mặc dù acid benzoic có tính bảo quản thực phẩm tốt hơn NaBz) và được dùng để làm tá dược trơn (mặc dù nó là chất bôi trơn kém).

Chúng tôi nhận thấy phổ Raman tính toán và thực nghiệm có nhiều điểm tương đồng (Hình 5). Các dao động Raman mạnh nếu như liên kết là hóa trị (C-C, C-O), có đỉnh cường độ lớn trong phổ Raman đặc trưng [10]. Các liên kết hóa trị (C-C trong NaBz) chịu ảnh hưởng không đáng kể bởi các lực tương tác liên phân tử trong pha rắn thực nghiệm, do đó phổ Raman thực nghiệm và DFT tương đồng nhau.

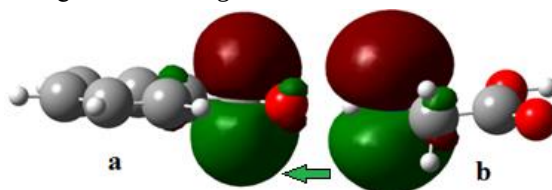
Còn phổ IR, tuy cũng có những sự tương đồng, song còn nhiều khác biệt (Hình 4). Các dao động IR mạnh nếu liên kết là ion (O-Na) và các liên kết mà khi dao động làm thay đổi nhiều mô-men lưỡng cực phân tử (C-H) [10]. Các dao động IR chịu tác động mạnh trong pha rắn thực nghiệm do liên kết O-Na bị ảnh hưởng (1 nguyên tử Na tạo liên kết ion với 6 nguyên tử O). Do đó, phổ IR của NaBz có sự khác nhau giữa thực nghiệm và DFT.

Có tất cả 39 kiểu dao động thu được từ tính toán DFT. Mỗi đỉnh tính toán tương ứng với một kiểu dao động thu được từ phần kết quả trong Gaussview 5.0.

Bảng 3 cho thấy dao động của các nhóm tương ứng với các đỉnh đặc trưng trong phổ IR và Raman. Quan sát các dao động ở Gaussview 5.0 cho thấy, trong khoảng $0\div500$ cm⁻¹ thì chỉ thấy dao động đáng kể của nhóm O-Na. Phổ Raman thực nghiệm cho thấy NaBz có bốn đỉnh phổ đặc trưng: $844,00$ cm⁻¹- $\nu_s(\text{C-O}_2)$; $1.004,00$ cm⁻¹- vòng co bóp; $1.435,97$ cm⁻¹- $\nu_s(\text{C-O}_2)$ và $1.604,00$ cm⁻¹- $\nu(\text{C-C}$ thơm). Phổ IR thực nghiệm của NaBz có thể kể đến các đỉnh đặc trưng sau: $680,87$ cm⁻¹- $\delta(\text{C-O}_2)$; $819,75$ cm⁻¹- $\beta(\text{C4-C12})$; $846,75$ cm⁻¹- $\nu_s(\text{C-O}_2)$; $1.028,06$ cm⁻¹ - vòng co

bóp; $1.066,64$ cm⁻¹- $\beta(\text{thơm})$; $1.390,68$ cm⁻¹- $\nu_s(\text{C-O}_2)$; $1.523,76$ cm⁻¹- $\nu_{as}(\text{C-O}_2)$; $1.637,56$ cm⁻¹- $\nu_{as}(\text{C-O}_2)$).

FMO là một phần của orbital phân tử (MO), bao gồm orbital phân tử đầy cao nhất (HOMO) và orbital phân tử trống thấp nhất (LUMO) [11]. Theo tính toán DFT, phân tử glycine có 145 MO, MO20 là HOMO (-0,235 au) và MO21 là LUMO (-0,017 au). Dựa trên thuyết Fukui về FMO [12], nguyên tử N (nơi có mật độ cao nhất của HOMO trong phân tử glycine, nơi cho e) tương tác được với nguyên tử C12 (nơi có mật độ cao nhất của LUMO trong anion benzoat, nơi nhận e) tạo ra phản ứng thế ái nhân (Hình 7). Trong thực tế, dưới điều kiện đun nóng, phản ứng này xảy ra và tạo hippurat. Tuy nhiên, trong chu trình urê ở gan người, để phản ứng xảy ra dễ dàng hơn thì anion benzoat phải kết hợp với CoA trước (nhờ có ATP) để tạo benzoyl-CoA. Sau đó, chất này mới phản ứng với glycine tạo hippurat và được đào thải ra ngoài theo nước tiểu. Đây cũng chính là cơ chế điều trị rối loạn trong chu kỳ urê trong cơ thể người có sử dụng NaBz.



Hình 7. a) LUMO của anion benzoat; b) HOMO của glycine theo tính toán DFT

Entropy của một hệ càng thấp thì mức độ trật tự của hệ càng cao. Tại $T=298,15$ K, $P=1,00$ atm, trạng thái khí: NaBz có entropy tính toán là $92,282$ cal/mol.K, trong khi anion benzoat có entropy tính toán là $86,593$ cal/mol.K. Như vậy, phân tử NaBz có mức độ trật tự thấp hơn so với anion benzoat ở trạng thái khí.

5. Kết luận

Việc sử dụng phương pháp tính toán lượng tử DFT kết hợp với thực nghiệm cho NaBz đã giúp chúng tôi giải thích được sự hình thành liên kết ion O-Na và tại sao chiều dài liên kết này trong phân tử bị kéo dài ra trong pha rắn; đồng thời cũng giải thích được tại sao NaBz được sử dụng để làm chất bảo quản thay cho acid benzoic và làm tá dược trơn; gần được các kiểu dao động cho những đỉnh phổ thực nghiệm đặc trưng. Không những thế, việc phân tích FMO của anion benzoat còn giúp chúng ta hiểu hơn về cơ chế phản ứng của nó với glycine trong việc điều trị rối loạn chu kỳ urê ở người.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. S. Lennerz, S. B. Vafai, N. F. Delaney, C. B. Clish, A. A. Deik, K. A. Pierce, D. S. Ludwig, and V. K. Mootha, "Effects of sodium benzoate, a widely used food preservative, on glucose homeostasis and metabolic profiles in humans", *Mol. Genet. Metab.*, 2014, pp. 1-7.
- [2] J. Häberle, N. Boddart, A. Burlina, A. Chakrapani, M. Dixon, M. Huemer, D. Karall, D. Martinelli, P. S. Crespo, R. Santer, A. Servais, and V. Valayannopoulos, "Suggested guidelines for the diagnosis and management of urea cycle disorders", *Orphanet J. Rare Dis.*, 2012, pp. 1-30.
- [3] S. Khasnavis and K. Pahan, "Cinnamon Treatment Upregulates Neuroprotective Proteins Parkin and DJ-1 and Protects Dopaminergic Neurons in a Mouse Model of Parkinson's Disease", *J Neuroimmune Pharmacol*, 2014.

- [4] H.-Y. Lane, C.-H. Lin, M. F. Green, G. Hellemann, C.-C. Huang, P.-W. Chen, R. Tun, Y.-C. Chang, and G. E. Tsai, "Add-on Treatment of Benzoate for Schizophrenia A Randomized, Double-blind, Placebo-Controlled Trial of", *JAMA Psychiatry*, Vol. 70, No. 12, 2015, pp. 1267-1275.
- [5] R. Anitha, M. Gunasekaran, S. S. Kumar, S. Athimoolam, and B. Sridhar, "Single crystal XRD, vibrational and quantum chemical calculation of pharmaceutical drug paracetamol: A new synthesis form", *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Vol. 150, 2015, pp. 488-498.
- [6] R. Dennington, T. Keith, and J. Millam, "GaussView, Version 5. J. Semichem Inc., Shawnee Mission", 2009.
- [7] J. Breu, W. Milius, C. Butterhof, and T. Martin, "Microphase Separation with Small Amphiphilic Molecules: Crystal Structure of Preservatives Sodium Benzoate (E 211) and Potassium Benzoate (E 212)", *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, No. August 2016, 2013, pp. 2816-2821.
- [8] T. W. Martin, T. E. Gorelik, D. Greim, C. Butterhof, U. Kolb, J. Senker, and J. Breu, "Microphase separation upon crystallization of small amphiphilic molecules: 'low' temperature form II of sodium benzoate (E 211)", *CrystEngComm*, 2016.
- [9] I. Sidir, Y. G. Sidir, M. Kumalar, and E. Tasal, "Ab initio Hartree-Fock and density functional theory investigations on the conformational stability, molecular structure and vibrational spectra of 7-acetoxy-6-(2,3-dibromopropyl)-4,8-dimethylcoumarin molecule", *J. Mol. Struct.*, Vol. 964, No. 1-3, 2010, pp. 134-151.
- [10] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Second edition, Elsevier, 2003.
- [11] P. S. Kumar, K. Vasudevan, A. Prakasam, M. Geetha, and P. M. Anbarasan, "Quantum chemistry calculations of 3-Phenoxyphthalonitrile dye sensitizer for solar cells", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, Vol. 77, 2010, pp. 45-50.
- [12] K. Fukui, *The role of frontier orbitals*, 1981.

(BBT nhận bài: 10/04/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 08/08/2017)