



Politechnika



Łódzka



Wydział Chemiczny
Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

INSTRUKCJA LABORATORIUM

z przedmiotu

SPEKTROSKOPIA

dla kierunku CHEMIA (I stopień)

Instrukcja do ćwiczenia nr 1

"Obliczanie częstości drgań cząsteczki formaldehydu"

Opracowanie: dr hab. inż. Beata Brożek-Płuska, prof. uczelni
mgr inż. Karolina Beton-Mysur
dr inż. Arkadiusz Jarota

Łódź, 2023

Spis treści

1. Cel ćwiczenia	2
2. Wprowadzenie.....	2
3. Przebieg ćwiczenia	5
4. Wykonanie ćwiczenia:	6
5. Opracowanie sprawozdania	9

1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie częstości drgań charakterystycznych dla cząsteczki formaldehydu oraz ich graficzna wizualizacja w oparciu o dane uzyskane w trakcie obliczeń. Częstości drgań oraz inne wielkości charakteryzujące cząsteczkę formaldehydu zostaną uzyskane z wykorzystaniem programu Gaussian. Wykonane ćwiczenie pozwoli również na uzyskanie praktycznej wiedzy o sposobie obliczania energii oscylatora harmonicznego, klasycznego i kwantowego. Studenci dowiedzą się jak utworzyć Z-macierz w programie Gaussian oraz jak przeprowadzić cykl obliczeń dla pojedynczej cząsteczki. Ponadto ćwiczenie ma na celu samodzielne opracowanie i zinterpretowanie otrzymanych danych oraz ich porównanie z danymi eksperymentalnymi.

2. WPROWADZENIE

Formaldehyd to inaczej aldehyd mrówkowy. HCHO – organiczny związek chemiczny, pierwszy w szeregu homologicznym aldehydów. Został odkryty przez rosyjskiego chemika Aleksandra Butlerowa w 1859 roku. W handlu najczęściej spotyka się jego 35–40% roztwór w wodzie, zwany formaliną. Produktem kondensacji formaldehydu jest polioksymetylen (zwany także paraformaldehydem).

Formaldehyd powstaje podczas niepełnego spalania substancji zawierających węgiel (na przykład podczas wędzenia pokarmów bogatych w białka). Przemysłowo otrzymuje się go przez utlenianie i odwodornianie, na katalizatorze tlenkowym (molibdeniany żelaza lub bizmutu) albo srebrowym, metanolu.



Charakteryzuje się ostrym, nieprzyjemnym zapachem. Ludzki organizm toleruje go w niewielkich ilościach, ale przy wysokim stężeniu i długim czasie ekspozycji może doprowadzić nawet do wystąpienia astmy oskrzelowej. Jego niekorzystne działanie porównuje się do smogu.

Rocznie na świecie produkuje się ok. 21 mln ton formaldehydu. Zdecydowana większość wykorzystywana jest w branży budowlanej i do produkcji płyt meblowych. Używany jest także w przemyśle papierniczym, włókienniczym, garbarskim oraz przy produkcji tworzyw sztucznych. Ze względu na swoje powszechne zastosowanie jest bardzo ważnym produktem

chemicznym. Choć w Europie podejmowane są kroki mające na celu zmniejszenie jego wykorzystania, dotychczas nie opracowano zadawalającej koncepcji zmian.

Aldehyd mrówkowy jest konserwantem oraz środkiem odkażającym stosowanym przy produkcji tuszów do rzeź, utwardzaczy i lakierów do paznokci, mydeł, odżywek do włosów i szamponów, kremów przeciw starzeniu się skóry, płynów do kąpieli, dezodorantów, fornirów, lakierów przemysłowych, wosków samochodowych, środków zapobiegających pienieniu oraz karmy dla zwierząt. Ponadto używa się go do wyrobu żywic syntetycznych, włókien chemicznych, barwników, a także do utrwalania preparatów anatomicznych.

Na etykietach można go znaleźć pod nazwą "formaldehyde" lub:

- Formalin,
- Methanal Methyl aldehyde,
- Methylene oxide, Morbicidacid,
- Oxymethylene.

Formalina a formaldehyd. Właściwości i zastosowanie formaliny

Formalina to nic innego jak nasycony (35-40%) roztwór wodny aldehydu mrówkowego (formaldehydu). Charakterystycznym jest dla niej drażniący zapach i smak. Formalina jest cieczą bezbarwną, silnie toksyczną, ale przy umiejętnym wykorzystywaniu wysoce użyteczną.

Formalina ma właściwości dezynfekujące i bakteriobójcze, dzięki którym znajduje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Formalinę wykorzystuje się między innymi przy produkcji nawozów, smarów, klejów. Znajduje ona zastosowanie w produktach chemii gospodarczej, w ogrodnictwie, a nawet przemyśle paszowym. Z kolei formalina 4% oraz 10% ma szerokie zastosowanie w medycynie i weterynarii.

Jego dopuszczalne dzienne spożycie wynosi 0,15 mg/kg masy ciała.

Rodzaje formaldehydu

Wyróżniamy dwa podstawowe typy formaldehydu: gaz formaldehydowy i roztwór formaldehydu.

1. Gaz formaldehydowy jest najczystsza formą formaldehydu i jest zwykle stosowany w warunkach laboratoryjnych. Jest wysoce reaktywny i łatwo łączy się z innymi związkami, co czyni go cennym odczynnikiem w reakcjach chemicznych.

2. Roztwór formaldehydu: powszechnie nazywany formaliną, jest to postać rozcieńczona gazowego formaldehydu. Zwykle zawiera około 37% (wagowo) formaldehydu, reszta jest wodą i niewielkimi ilościami innych substancji.

Roztwór formaldehydu posiada kilka zalet stawiających go w pozycji dominującej nad gazowym formaldehydem. Przede wszystkim jest łatwiejszy w użytkowaniu, transporcie i przechowywaniu i posiada znacznie dłuższy okres przydatności.

Właściwości chemiczne

Ze względu na niską gęstość elektronową formaldehyd reaguje ze słabymi nukleofilami, wchodzi w prawie wszystkie reakcje charakterystyczne dla aldehydów alifatycznych. Formaldehyd nie reaguje z eterami.

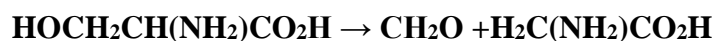
Reaguje z nadmanganianem potasu, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i hydroksydami srebrowymi, fenolem, tworząc żywice fenolowo-formaldehadowe i wodę. Reakcja z kwasem azotowym jest wykorzystywana do denitracji mineralizatów, w wyniku której uwalnia się azot, tlenek azotu (II), woda i CO_2 .

Struktura i wiązania

Formaldehyd cząsteczkowy zawiera centralny atom węgla z podwójnym wiązaniem z atomem tlenu i pojedynczym wiązaniem z każdym z atomów wodoru. Strukturę tę podsumowuje skrótowy wzór $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$. Cząsteczka ma kształt litery Y, a jej symetria molekularna należy do grupy punktowej C_{2v} . Dokładną geometrię molekularną gazowego formaldehydu określono metodą dyfrakcji elektronów w gazie i spektroskopii mikrofalowej. Długości wiązań wynoszą 1,21 Å dla wiązania węgiel-tlen i około 1,11 Å dla wiązania węgiel – wodór, podczas gdy kąt wiązania $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ wynosi 117°.

Powstawanie formaldehydu w naturze

Zgodnie z poniższą reakcją aminokwas seryna jest źródłem naturalnego formaldehydu, w wyniku którego powstaje glicyna:



Reakcja ta jest katalizowana przez hydroksymetylotransferazę serynową, enzym zawierający PLP.

Formaldehyd może być również wytwarzany przez drobnoustroje metylotroficzne z metanolu w wyniku reakcji:



Reakcja ta jest katalizowana przez enzym dehydrogenazę metanolową.

Jakościowa reakcja na formaldehyd

W celu wykrycia tej substancji stosuje się reakcję z kwasem chromotropowym (pojawia się fioletowe zabarwienie), rezorcyną, kwasem siarkowym fuksyny (mieszanina organicznych związków chemicznych z grupy barwników trifenylometylowych i jednocześnie anilinowych; ma czerwony kolor i zielony, metaliczny połysk), (roztwór staje się niebieski lub niebiesko-fioletowy) lub roztworem kodeiny (lek z rodziny opioidów) w kwasie siarkowym.

Formaldehyd reaguje z kwasem chromotropowym lub jego solą sodową tworząc w środowisku silnie kwaśnym kompleks o zabarwieniu fioletowym, trwałym przez kilka godzin. Reakcja ta jest bardzo czuła i specyficzna dla formaldehydu. Wykorzystywana jest również przy

oznaczaniu tego związku w wyrobach z niektórych tworzyw sztucznych oraz w tkaninach. Intensywność powstałego zabarwienia mierzy się kolorymetrycznie.

3. PRZYGOTOWANIE DO LABORATORIUM

- a. Zapoznaj się z podstawowymi informacjami dotyczącymi formaldehydu, jego budowy chemicznej, zastosowań oraz wpływu na organizm człowieka.
- b. Dowiedz się, jak obliczamy energię harmonicznego oscylatora klasycznego oraz harmonicznego oscylatora kwantowego.
- c. Przenalizuj, jak stworzyć Z-macierz dla H_2O_2 do obliczeń w programie Gaussian (zobacz poniższy przykład).

Z-macierz w programie Gaussian

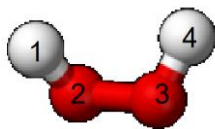
Z-macierz to specjalnie sformatowane polecenie opisujące strukturę cząsteczki (lub cząsteczek). Służy ono jako dane wejściowe dla programu Gaussian do optymalizacji geometrii i innych obliczeń.

Jak przygotować Z-macierz?

Aby stworzyć Z-macierz, używamy współrzędnych wewnętrznych: położenie atomu jest określone względem innego atomu poprzez podanie odległości międzyatomowej, kąta wiązania i kąta torsyjnego. Następnie opisujemy związki między tym atomem (długość wiązań i kąty) a innymi atomami w cząsteczce.

Każda linia Z-macierzy opisuje położenie jednego atomu. Numer linii jest taki sam jak numer atomu (pierwsza linia opisuje atom oznaczony jako atom numer 1, i tak dalej)

Przeanalizujemy przykładową Z-Macierz dla H₂O₂:



H

O 1 0.9

O 2 1.4 1 105.0

H 3 0.9 2 105.0 1 120.0

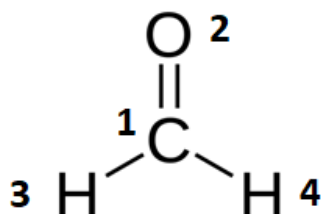
- W pierwszej linii definiujemy atom o numerze 1 (H)
- W drugiej linii definiujemy atom o numerze 2 (O) oraz odległość między atomem 1 a 2 (O-H), która wynosi 0,9 Å.
- W trzeciej linii definiujemy atom o numerze 3 (O - drugi tlen w cząsteczce H₂O₂), odległość między atomami 3 a 2 (O-O, 1,4 Å) oraz kąt między atomami 3, 2 i 1 (\angle OOH, 105,0°).
- W ostatniej linii definiujemy atom o numerze 4, odległość między atomami 4 a 3 (O-H, 0,9 Å), kąt między atomami 4, 3 i 2 (\angle OOH, 105,0°) oraz kąt torsyjny utworzony przez wszystkie atomy (HOOH, 120,0°).

Wykonanie ćwiczenia:

1) Otwórz program Gaussian.

Optymalizacja geometrii formaldehydu

Kliknij **File** -> **New**. W oknie Job Entry, w obszarze **Molecule Specification** utwórz Z-macierz formaldehydu używając konwencji oznaczania atomów jak na rysunku poniżej.



Zastosuj poniższe dane:

Długość wiązania C=O: 1.1480Å

Długość wiązania C-H: 1.0914Å

Kąt HCO: 122,14°

Kąt torsyjny: 180°

- 2) W obszarze **% Section** utwórz Checkpoint (tymczasowe miejsce w pamięci na wyniki obliczeń) używając polecenia **%Chk=<dowolna nazwa>**. W ten sposób utworzony zostanie plik, w których przechowywane są tymczasowe wyniki obliczeń.
- 3) W obszarze **Route Section** wpisz polecenie służące do obliczeń optymalizacyjnych geometrii w bazie 6-31G*, za pomocą obliczeń RHF (Restricted Hartree-Fock). Polecenie brzmi:

#RHF/6-31G(d) FOpt=Z-matrix Test

- 4) W obszarze **Title Section** wpisz tytuł obliczeń, dowolną nazwę, np. "Optymalizacja formaldehydu".
- 5) W obszarze **Charge & Multipl.** podaj wartość całkowitego ładunku molekuly i multipletowość termu, czyli wpisz 0 1.
- 6) Uruchom obliczenia i poczekaj na ich zakończenie.

7) Obliczenia częstości drgań formaldehydu

Wpisz w Job Entry poniższe polecenia pozwalające obliczyć częstotliwości drgań

%Chk = <dowolna nazwa>

#RHF/6-31 G(d) Freq Geom=Allcheck Test

Zauważ, że w zbiorze nie ma linii, która wprowadza zoptymalizowaną geometrię w postaci Z-macierzy dla formaldehydu. Jest ona niepotrzebna, bowiem za pomocą komendy **%Chk = <dowolna nazwa>** oraz polecenie **Geom=Allcheck**, zadanie liczenia częstości (Freq) pobiera potrzebną Z-macierz ze zbioru **<dowolna nazwa>**.

8) Analiza uzyskanych wyników.

- a) Otwórz plik wynikowy zawierające częstości drgań formaldehydu za pomocą oprogramowania Gaussview (plik wynikowy ma rozszerzenie ".out").
- b) Przejdź do widoku drgań: **Results** → **vibrations** → **vibrational spectrum** widmo drgań i zobacz widmo drgań.
- c) Zapisz częstotliwości obliczonych drgań w Tabeli 1.

- d) Obejrzyj animację każdej drgania i zinterpretuj je. Możesz zaznaczyć opcję "show displacement vectors", aby lepiej zobaczyć przemieszczenia atomów podczas drgań. Zapisz swoją interpretację w Tabeli 1.
- e) Sporządź rysunki przedstawiające schematycznie każde z drgań. Na każdym rysunku dodaj wektory przemieszczeń atomów biorących udział w drganiu.

9) Porównanie częstości drgań formaldehydu z eksperymentem

Uzupełnij tabelę 1.

Tabela 1

Numer modu wibracyjnego	Interpretacja	Częstość teoretyczna (cm^{-1})	Częstość eksperymentalna (cm^{-1})
v ₁			
v ₂			
v ₃			
v ₄			
v ₅			
v ₆			

10) Obliczenia wielkości termodynamicznych

Gaussian oblicza również wielkości termodynamiczne, takie jak, pojemność cieplna oraz entropia. Znajdź te wartości i porównaj je z wartościami eksperymentalnymi.

11) Energia wibracyjna w temperaturze 0K (Zero-Point Energy)

Znajdź energię wibracyjną w temperaturze 0K (Zero-Point Energy). Odpowiedz i rozważ w dyskusji oraz zamieść we wnioskach spostrzeżenia, dlaczego cząsteczka drga w temperaturze, w której zgodnie z klasyczną fizyką zamiera wszelki ruch?

12) Zarejestruj eksperymentalne widmo w podczerwieni (IR) roztworu formaldehydu w wodzie, używając spektrometru FTIR.

13) Sprawozdanie powinno składać się z następujących części:

- Imię i Nazwisko oraz numer indeksu autora sprawozdania
- Nazwę przedmiotu w ramach, którego zostało zrealizowane ćwiczenie
- Datę wykonania ćwiczenia

- d) Datę oddania sprawozdania
- e) Numer i tytuł ćwiczenia.
- f) Zwięzły opis obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanych podczas laboratorium
- g) Tabelę 1 w które są zamieszczone eksperymentalne i teoretyczne właściwościami drgań formaldehydu oraz interpretacja każdego z tych drgań.
- h) Rysunki przedstawiające każdy rodzaj drgania wraz z wektorami przemieszczenia atomów. Każdy rysunek powinien być opisany odpowiednią częstotliwości drgań z Tabeli 1.
- i) Tabelę zawierającą parametry termodynamiczne uzyskane w programie Gaussian (pojemność cieplna, entropia, energia punktu zerowego).
- j) Wnioski:
 - Porównaj teoretyczne i eksperymentalne (pochodzące z widma w fazie gazowej formaldehydu) wartości częstotliwości drgań. Omów różnice między nimi. Z czego wynikają różnice pomiędzy wartościami teoretycznymi i eksperymentalnymi.
 - Porównaj właściwości termodynamiczne uzyskane za pomocą programu Gaussian (pojemność cieplna i entropia) z wartościami eksperymentalnymi, które znajdziesz w tabelach chemicznych. Omów różnice pomiędzy nimi.
 - Odpowiedz na pytanie: dlaczego cząsteczka drga w temperaturze, w której według fizyki klasycznej cały ruch powinien zamierać?

4. OPRACOWANIE SPRAWOZDANIA

Sprawozdanie z ćwiczenia nr 1 powinno zawierać:

Termin oddania sprawozdania: **2 tygodnie** od daty wykonania ćwiczenia. Każdy tydzień opóźnienia będzie skutkowało obniżeniem oceny ze sprawozdania o 0.5

Sprawozdanie należy złożyć w sekretariacie MITR,
ul. Wróblewskiego 15, budynek I-34.