BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI**

**NGUYỄN THỊ THU TRANG**

# NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT LIÊN KẾT HYDRO X–H···O/N (X = C, N) BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC LƯỢNG TỬ

**Chuyên ngành: Hóa lí thuyết và Hóa lí**
**Mã số: 62.44.01.19**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**HÀ NỘI - 2018**

**LUẬN ÁN ĐƯỢC HOÀN THÀNH TẠI**
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI**

*Người hướng dẫn khoa học*: **1. PGS.TS. Nguyễn Tiến Trung**
**2. PGS.TS. Trần Thành Huế**

**Phản biện 1: GS. TS. Lâm Ngọc Thiềm**
(Trường Đại học KHTN – ĐHQG Hà Nội)

**Phản biện 2: PGS. TS. Lê Kim Long**
(Trường Đại học Giáo dục – ĐHQG Hà Nội)

**Phản biện 3: PGS. TS. Huỳnh Đăng Chính**
(Trường Đại học Bách khoa Hà Nội)

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Trường họp tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội vào hồi …..giờ … ngày … tháng… năm 2018

**Có thể tìm hiểu luận án tại:**
- Thư viện Quốc Gia;
- Thư viện Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

## 1. Lý do chọn đề tài

Tương tác không cộng hóa trị (non-covalent interaction) là một loại tương tác đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực khoa học và đời sống. Chúng quyết định cấu trúc của chất lỏng, cấu trúc của các đại phân tử sinh học như ADN/ARN, protein, gây ra hiện tượng solvate hóa, sự hấp phụ vật lý trên các bề mặt, tham gia vào các quá trình sinh hóa của cơ thể sống. Trong số các tương tác không cộng hóa trị, liên kết hydro X–H···Y là tương tác tiêu biểu nhất bởi vai trò thiết yếu của chúng đối với các quá trình trong dung dịch, sự sắp xếp các phân tử trong tinh thể và tổng hợp siêu phân tử. Đặc biệt, sự tồn tại hàng trăm ngàn liên kết hydro kiểu C–H···O/N và N/O–H···O/N được phát hiện trong các đại phân tử sinh học cho thấy tầm quan trọng to lớn của loại liên kết này.

Cho đến nay, liên kết hydro gồm hai loại cơ bản: liên kết hydro cổ điển hay liên kết hydro chuyển dời đỏ (Red-shifting Hydrogen Bond, RSHB) và liên kết hydro chuyển dời xanh (Blue-shifting Hydrogen Bond, BSHB). Khái niệm liên kết hydro chuyển dời đỏ được Pauling đưa ra đầu tiên và sau đó được nghiên cứu rộng rãi cả về lý thuyết và thực nghiệm. Nhìn chung, bản chất liên kết hydro chuyển dời đỏ do tương tác tĩnh điện quyết định với thuộc tính tiêu biểu là: độ dài liên kết X–H tăng và tần số dao động hóa trị tương ứng giảm khi phức hình thành. Trong khi đó, liên kết hydro chuyển dời xanh có những thuộc tính gần như trái ngược hoàn toàn với liên kết hydro chuyển dời đỏ, đó là khi liên kết hydro hình thành có sự rút ngắn độ dài liên kết X–H và tăng tần số dao động hóa trị. Loại liên kết mới này được phát hiện đầu tiên bởi Sandorfy và cộng sự vào năm 1980, khi nghiên cứu phổ hồng ngoại các tương tác trong dung dịch. Năm 1997, Boldeskul đã thông báo kết quả thực nghiệm về sự chuyển dời xanh của liên kết C–H/D trong phân tử haloform khi hình thành phức với các phần tử nhận proton khác nhau trong dung dịch. Những phát hiện này đòi hỏi các nhà khoa học phải đặt lại câu hỏi về vấn đề bản chất của liên kết hydro. Năm 1998, Hobza là người đặt nền móng nghiên cứu lý thuyết đầu tiên về loại liên kết hydro mới này. Loại liên kết hydro này về sau được công nhận với tên gọi là liên kết hydro chuyển dời xanh. Bằng chứng thực nghiệm đầu tiên trong pha khí về loại liên kết này được phát hiện vào năm 1999 khi nghiên cứu các phức giữa $CHF_3$, $CHCl_3$ và $C_6H_5F$ bằng cách đo phổ hồng ngoại. Kết quả thực nghiệm này phù hợp rất tốt với tính toán lý thuyết. Từ đây, nhiều nghiên cứu lý thuyết về liên kết hydro chuyển dời xanh bằng phương pháp hóa học lượng tử đã được thực hiện và rất nhiều công trình khoa học liên quan đã được công bố. Mặc dù những đặc trưng của liên kết hydro chuyển dời xanh rất rõ ràng, nhưng còn nhiều ý kiến tranh luận khác nhau về bản chất và liệu có sự khác nhau giữa hai loại BSHB và RSHB hay không. Nhiều giả thuyết và mô hình được đề nghị để giải thích sự khác nhau của hai loại liên kết hydro này, tuy nhiên đến nay chưa có cách giải thích nào phù hợp cho tất cả các phức sở hữu BSHB được biết. Nhìn chung, mỗi mô hình đều có ưu và nhược điểm, điểm chung giữa chúng là việc giải thích bản chất BSHB dựa trên tính chất của phức đã được hình thành.

Năm 2011, Roman Szostak khi nghiên cứu sự thay đổi tần số của nhóm X–H ($\nu_{(XH)}$) trong phức của hơn 100 phần tử nhận proton (X = O, N, C, S, Se, P, Si, B, F, Cl, Br) với $CO_2$ đã chỉ ra rằng điện tích trên nguyên tử H của phần tử cho proton ban đầu

có thể được áp dụng để dự đoán sự chuyển dời xanh, đỏ của liên kết hydro. Cụ thể, sự chuyển dời xanh được quan sát thấy khi điện tích dương trên nguyên tử H nhỏ và sự chuyển dời đỏ chiếm ưu thế khi điện tích trên H lớn. Đáng chú ý, một nghiên cứu mới được công bố gần đây về bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh bằng phương pháp trường tự hợp liên kết cộng hóa trị (Valence Bond Self-Consistent Field – VBSCF) cho thấy bản chất sự chuyển dời xanh hay đỏ của liên kết X–H trong liên kết hydro là sự cạnh tranh giữa thuộc tính cộng hoá trị và thuộc tính ion của liên kết X–H trong phần tử cho proton. Các kết quả này cho thấy sự chuyển dời xanh hay đỏ của liên kết hydro phụ thuộc vào phần tử cho proton ban đầu.

Ở Việt Nam, vấn đề nghiên cứu về liên kết hydro chuyển dời xanh đã bắt đầu từ năm 2002 và đang tiếp tục được triển khai. Hai nhóm nghiên cứu chính về vấn đề này ở Việt Nam gồm nhóm của PGS.TS. Nguyễn Thị Minh Huệ, trường Đại học Sư phạm Hà Nội và nhóm của PGS.TS. Nguyễn Tiến Trung – Trường Đại học Quy Nhơn. Các nghiên cứu trước đây của nhóm PGS. Nguyễn Tiến Trung đã chỉ ra sự chuyển dời xanh, đỏ của liên kết hydro phụ thuộc vào độ phân cực của liên kết X–H trong phần tử cho proton và độ bazơ pha khí của phần tử nhận proton Y. Tuy đã thu được một số kết quả bước đầu về mối liên hệ giữa độ phân cực liên kết X–H, độ bazơ của Y đến mức độ chuyển dời xanh của liên kết X–H khi phức hình thành, nhưng vấn đề về bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh và phân loại liên kết hydro vẫn còn là câu hỏi và cần tiếp tục được nghiên cứu. Hay nói cách khác, cần có nhiều nghiên cứu hơn và hệ thống hơn để có thể đưa ra được mô hình tổng quát về việc giải thích bản chất liên kết hydro.

Như đã được đề cập ở trên, liên kết hydro X–H···O/N (X = C, N) gần đây đã được phát hiện trong các cấu trúc của sự sống, do đó việc hiểu bản chất của các liên kết hydro này có vai trò rất quan trọng. Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết đã chỉ ra sự chuyển dời xanh của liên kết C–H···O. Liên kết hydro N–H···O chuyển dời xanh gần đây cũng được phát hiện trong các hệ phức với phần tử cho proton là HNO và HNS. Những nghiên cứu về loại liên kết hydro này hướng vào các phân tử gần với cấu trúc của protein, ADN, ARN là một hướng nghiên cứu đang rất được quan tâm gần đây. Tuy vậy, bản chất chuyển dời xanh của cả liên kết hydro C–H···O và N–H···O vẫn chưa rõ ràng. Vì vậy, việc tiếp tục nghiên cứu có hệ thống dựa vào các thuộc tính của monome ban đầu, tìm kiếm những hệ chất có mặt của hai kiểu liên kết hydro này để từ đó hiểu bản chất của chúng là cần thiết. Hơn nữa, cần nghiên cứu so sánh mức độ chuyển dời xanh của C–H và N–H khi phức hình thành, và độ bền của chúng trong các liên kết hydro (X–H···O/N (X = C, N)) với hy vọng từ đó sẽ giúp hiểu bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh và phân loại liên kết hydro; hiểu các tương tác yếu khác trong ADN, ARN, protein và góp phần định hướng tổng hợp các loại thuốc phục vụ cho sự sống, sức khỏe con người.

Cùng với các vấn đề trên chúng tôi cũng quan tâm tới việc đánh giá độ bền của các tương tác yếu khác như tương tác axit-bazơ Lewis, tương tác chalcogen-chalcogen, tương tác p-π, tương tác π-π,… và vai trò của chúng cùng với liên kết hydro trong việc làm bền các phức. Những tương tác này đóng vai trò rất quan trọng trong tổng hợp siêu phân tử, thiết kế tinh thể, trong tách, chiết các hợp chất và trong sinh học.

Với tất cả những lý do trên nên chúng tôi chọn đề tài nghiên cứu: "***Nghiên cứu lý thuyết liên kết hydro X–H···O/N (X = C, N) bằng phương pháp hóa học lượng tử***".

**2. Mục đích nghiên cứu**

❖ Tìm kiếm những hệ chất có liên kết hydro chuyển dời xanh C/N–H···O/N, đáp ứng nhu cầu cấp thiết về phân loại liên kết hydro trên cơ sở các monome ban đầu; bổ sung và làm phong phú thêm dữ liệu khoa học về loại liên kết mới này.

❖ So sánh sự hình thành, độ bền, bản chất sự chuyển dời xanh của các liên kết hydro C–H···O/N và N–H···O/N. Trên cơ sở kết quả nghiên cứu, cùng với hệ thống các kết quả nghiên cứu trước đó hy vọng góp phần đưa ra cơ sở chung để phân loại liên kết hydro chuyển dời xanh và đỏ trong tương lai gần.

❖ Nghiên cứu sự hình thành, bản chất của một số tương tác yếu tiêu biểu như tương tác axit-bazơ Lewis, tương tác chalcogen-chalcogen… và vai trò của chúng cùng với liên kết hydro trong việc làm bền các phức hình thành.

❖ Xem xét các hợp phần năng lượng đóng góp vào độ bền các liên kết, năng lượng tương tác tổng để hiểu rõ hơn bản chất của sự hình thành tương tác trong phức cũng như sự hình thành phức.

**3. Những điểm mới của luận án**

❖ Đã cung cấp thêm cơ sở khoa học để giúp hiểu rõ bản chất và phân loại liên kết hydro chuyển dời đỏ và xanh với sự tham gia của liên kết cộng hóa trị C/N–H, đó là dựa vào độ phân cực liên kết C–H và N–H ban đầu với độ bazơ pha khí của các phần tử nhận proton.

❖ Độ bền các liên kết hydro C–H···O/N và N–H···O/N đã được so sánh, định lượng một cách hệ thống và tương đối đầy đủ, đặc biệt trong hệ tương tác của các bazơ nitơ. Mức độ chuyển dời xanh giảm: $C_{sp3}$–H > $C_{sp2}$–H > $C_{sp}$–H khi tham gia vào liên kết hydro C–H···O/N.

❖ Đã phát hiện lần đầu tiên sự đóng góp của tương tác π···π* đến độ bền các phức tương tác giữa các phân tử với $CO_2$. Hơn nữa, còn phát hiện sự có mặt liên kết hydro chuyển dời xanh C-H···O trong các phức giữa metanol và etanol với $CO_2$ - chưa được công bố trước đây.

❖ Kết quả phân tích SAPT2+ cho thấy, hợp phần năng lượng tĩnh điện đóng vai trò quyết định, hai hợp phần năng lượng cảm ứng, phân tán đóng vai trò tương đương nhau và cùng đóng góp chính vào độ bền liên kết hydro và độ bền phức.

**4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án**

Luận án đã cung cấp cơ sở khoa học để giúp hiểu rõ bản chất và phân loại liên kết hydro chuyển dời đỏ và xanh với sự tham gia của liên kết cộng hóa trị C/N–H, đó là dựa vào độ phân cực liên kết C–H và N–H ban đầu và độ bazơ pha khí của các phần tử nhận proton. Đây là cơ sở quan trọng để đưa ra mô hình/thuyết về phân loại liên kết hydro chuyển dời xanh và đỏ dựa vào monome trong tương lai. Các kết quả luận án cũng góp phần giúp xác định mức độ ảnh hưởng của các tương tác khác nhau đến các cấu trúc sự sống như ADN, ARN, protein… Hơn nữa, việc làm sáng tỏ độ bền và bản chất liên kết hydro, đặc biệt liên kết hydro với sự tham gia của liên kết C–H, còn giúp định hướng tổng hợp các loại thuốc phục vụ cho sự sống và sức khỏe con người. Đáng chú ý, các kết quả đạt được của luận án là tài liệu hữu ích phục vụ cho việc học tập của sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh ngành hóa học nói chung, hóa lý

thuyết nói riêng; là tài liệu tham khảo giá trị cho các nghiên cứu liên quan về tương tác yếu, đặc biệt liên kết hydro.

Việc hiểu sự hình thành, độ bền các loại tương tác yếu như tương tác axit-bazơ Lewis, tương tác chalcogen-chalcogen … và việc phát hiện lần đầu tiên sự đóng góp của tương tác π···π* đến độ bền các phức tương tác giữa các phân tử với $CO_2$ và phát hiện sự có mặt liên kết hydro chuyển dời xanh C–H···O trong các phức giữa metanol và etanol với $CO_2$ - chưa được công bố trước đây, giúp hiểu về khả năng hòa tan của $CO_2$ trong các hợp chất, ứng dụng trong tách, chiết, tổng hợp các hợp chất quý trong dung môi siêu tới hạn $CO_2$ và tìm kiếm vật liệu hấp phụ khí $CO_2$.

## Chương 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỌC LƯỢNG TỬ

Giới thiệu phương trình Schrödinger, hàm sóng hệ nhiều electron, bộ cơ sở; giới thiệu vắn tắt sai số do chồng chất bộ cơ sở (BSSE); giới thiệu cơ sở các phương pháp gần đúng hóa học lượng tử; giới thiệu thuyết AIM, các khái niệm AO, BO và NBO, phương pháp SAPT.

## Chương 2. TỔNG QUAN VỀ TƯƠNG TÁC YẾU, LIÊN KẾT HYDRO VÀ HỆ CHẤT NGHIÊN CỨU

Trình bày tổng quan về một số tương tác yếu; giới thiệu tầm quan trọng, khái niệm, phân loại, phương pháp nghiên cứu liên kết hydro; tổng quan về hệ chất nghiên cứu. Luận án tập trung khảo sát các hệ tương tác sau:

- Tương tác của $C_2H_4$, $C_2H_3X$, XCH=CHX (X = F, Cl, Br) với $CO_2$
- Tương tác của $XCH_2OH$ (X = H, $CH_3$, F, Cl, Br) với $CO_2$
- Tương tác của $CH_3SZCHX_2$ (X = H, $CH_3$, F, Cl, Br; Z = O, S) với $CO_2$
- Tương tác của $CH_3COCHR_2$ (R = H, $CH_3$, F, Cl, Br) với $CO_2$, XCN (X = F, Cl, Br)
- Tương tác của $NH_2CHO$, XNHCHO (X = F, Cl, Br, $CH_3$) với $H_2O$
- Tương tác của RCHO với $CH_3CHO$ (R = H, $CH_3$, F, Cl, Br)
- Tương tác của RCHO với XCN (R = H, F, Cl, Br, $CH_3$, $NH_2$; X= H, F)
- Tương tác của cytosine với guanine

***Phương pháp nghiên cứu***

Hình học tối ưu cho tất cả các cấu trúc của monome và phức được tiến hành bằng việc sử dụng phương pháp nhiễu loạn Møller-Plesset (MP2), phương pháp phiếm hàm mật độ (B3LYP) với các bộ hàm tương quan cao, gồm 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(3df,2pd), aug-cc-pVDZ và aug-cc-pVTZ. Các mức lý thuyết được chọn đều khá tốt trong việc ước đoán hình học, năng lượng tương tác cho các phức tương tác yếu, liên kết hydro. Hình học các phức được tối ưu mà không có sự chèn ép về mặt hình học nào. Tần số dao động hóa trị được tính để đảm bảo hình học tối ưu là cực tiểu trên bề mặt thế năng và ước đoán năng lượng điểm không (ZPE). Để tránh sự cặp đôi dao động của các nhóm $CH_3$ trong $CH_3SZCH_3$, $CH_3COCH_3$ và $NH_2$ trong $NH_2CHO$, guanine, cytosine, tần số dao động hoá trị được tính theo hiệu ứng đồng vị. Năng lượng điểm đơn cho tất cả các phức và monome hầu hết được tính toán theo phương pháp tương tác chùm CCSD(T) với bộ hàm cơ sở cao (aug-cc-pVTZ, 6-311++G(3df,2pd)) trên cở sở hình học đã tối ưu. Sai số do chồng chất bộ cơ sở (BSSE) tính theo giải pháp Counterpoise của Boys và Bernadi được đánh giá cùng mức lý thuyết tính năng lượng. Năng lượng tương tác của mỗi phức được tính là sự khác nhau giữa năng lượng tổng của phức với tổng năng lượng của các monome tương ứng, hiệu chỉnh ZPE ($\Delta E = E_{phức} - (E_{monome1} + E_{monome2})$) và hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE ($\Delta E^* = \Delta E + BSSE$). Enthalpy

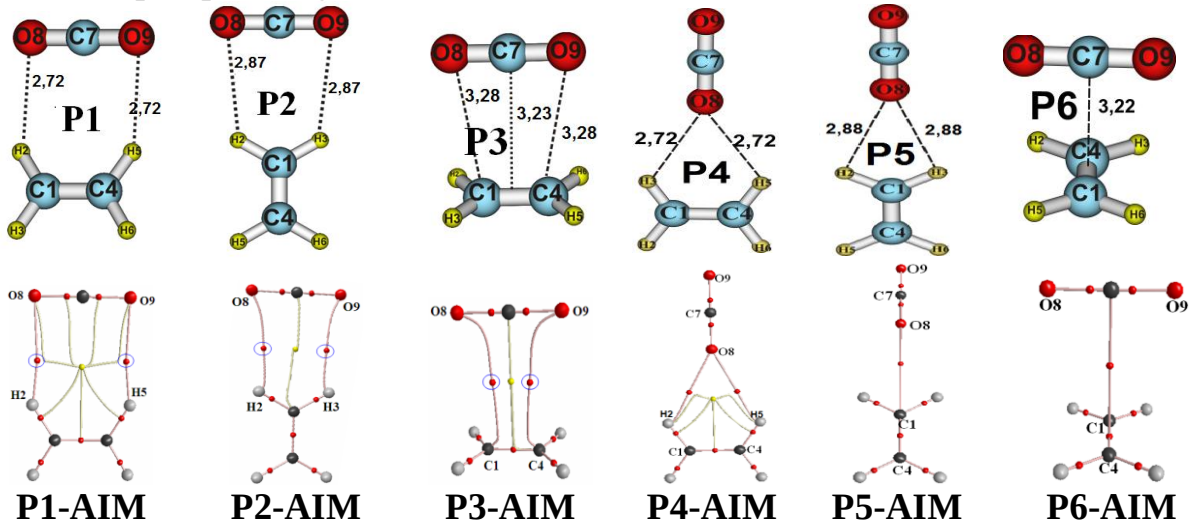
tách proton (DPE) được tính là biến thiên enthalpy của phản ứng tại pha khí: AH → $A^-$ + $H^+$, và ái lực proton (PA) được tính là giá trị đối dấu biến thiên enthalpy của phản ứng tại pha khí: A + $H^+$ → $AH^+$. Tất cả các tính toán cấu trúc electron được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 (E.01) hoặc Gaussian 09 (A.02). Hình học topo, mật độ electron (ρ(r)) và Laplacian ($\nabla^2(\rho(r))$) tại điểm tới hạn liên kết (BCP) được tính toán dựa trên thuyết AIM và được thực hiện bởi phần mềm AIM 2000. Mật độ thế năng (V(r)) và mật độ động năng (G(r)) tại BCP của liên kết hydro được tính theo công thức: $G(r) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3}(r) + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(r)$; $V(r) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(r) - 2G(r)$. Các đặc tính electron của monome và các phức được đánh giá qua phân tích NBO với việc sử dụng phần mềm NBO 5.G. Để đánh giá các hợp phần năng lượng đóng góp tới các tương tác yếu trong việc làm bền phức, thuyết nhiễu loạn phù hợp đối xứng (SAPT) đã được sử dụng. Tính toán SAPT2+ cho các tương tác trong các phức hình thành được thực hiện với phần mềm Psi4. Năng lượng tương tác tổng theo SAPT2+ được phân tích thành 4 hợp phần: tĩnh điện ($E_{elest}$), cảm ứng ($E_{ind}$), phân tán ($E_{disp}$), trao đổi (hoặc lực đẩy Pauli $E_{exch}$). Do vậy, năng lượng tương tác tổng theo SAPT được tính theo biểu thức: $E^{SAPT2+} = E_{elest} + E_{ind} + E_{disp} + E_{exch} + \delta E^{HF}$, trong đó $\delta E^{HF}$ bao gồm bậc 3 và bậc cao hơn của cảm ứng và cảm ứng trao đổi. Ngoài ra còn một số phần mềm hỗ trợ khác như Gaussview, Molden, Corel Draw, Origin,… còn được sử dụng trong nghiên cứu.

# Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

## 3.1. Tương tác giữa ethylene, dẫn xuất thế mono ($C_2H_3X$) và dihalogen (XCH=CHX) của ethylene với $CO_2$

### *3.1.1. Tương tác giữa ethylene và $CO_2$*

Tương tác giữa $C_2H_4$ với $CO_2$ tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ thu được 6 phức bền **P1**, **P2**, **P3**, **P4**, **P5** và **P6** thuộc nhóm điểm đối xứng $C_{2v}$, hình học topo theo phân tích AIM tương ứng được thể hiện ở hình 3.1. Năng lượng tương tác ΔE (hiệu chỉnh ZPE), $\Delta E^*$ (hiệu chỉnh đồng thời ZPE và BSSE) tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ, một số thông số tiêu biểu tại điểm tới hạn liên kết (BCP) và sự thay đổi độ dài liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro so với monome ban đầu được tập hợp ở bảng 3.1.



**Hình 3.1.** Dạng hình học bền và hình học topo các phức tương tác của ethylene với $CO_2$ (đơn vị khoảng cách là Å)

**Bảng 3.1**. Các đại lượng tiêu biểu khi phức hình thành

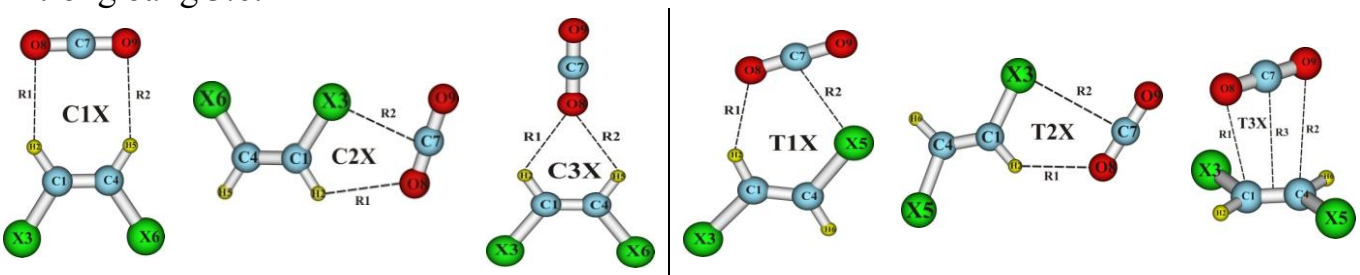
| Phức | **P1** | **P2** | **P3** | **P4** | **P5** | **P6** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta E^*$/kJ.mol$^{-1}$ | -2,4 | -1,5 | -4,5 | -1,5 | -1,1 | -4,9 |
| $\nabla^2(\rho(O\cdots H)/(O\cdots C))$/au | 0,0202 | 0,0181 | 0,0205 | 0,0216 | 0,0202 | 0,0226 |
| H(r)/au | 0,0007 | 0,0009 | - | 0,0009 | 0,0012 | - |
| $\Delta r$(C–H)/mÅ | -0,1 | 0,2 | - | -0,5 | -0,5 | - |
| $\Delta\nu$(C–H)/cm$^{-1}$ | 1,0 | -4,7 | - | 4,0 | 5,6 | - |

Hình 3.1 và bảng 3.1 cho thấy sự có mặt của hai liên kết hydro C–H···O trong mỗi phức **P1**, **P2**, **P4** và **P5**, và chúng là những liên kết hydro yếu do giá trị $\nabla^2(\rho(r))$ và H(r) tại BCP của các tiếp xúc đều dương. Hai liên kết hydro trong **P1**, **P4** và **P5** thuộc loại chuyển dời xanh, và trong **P2** thuộc loại chuyển dời đỏ (bảng 3.1). Phân tích NBO cho thấy trong **P3** có sự chuyển mật độ electron từ obitan n(O) và π(C=O) của $CO_2$ tới π*(C1=C4) của $C_2H_4$ (tương ứng năng lượng chuyển khoảng 2,3 và 1,5 kJ.mol$^{-1}$). Đồng thời có sự chuyển electron từ obitan π(C1=C4) ($C_2H_4$) tới π*(C=O) ($CO_2$) với giá trị năng lượng tương ứng là 3,6 kJ.mol$^{-1}$. Các kết quả trên chỉ ra sự tồn tại của các tương tác p···π* và π···π* trong việc làm bền **P3**. Đối với **P6**, tương tác π···π* đóng vai trò chính trong việc làm bền phức bởi sự chuyển electron từ obitan π(C=C) đến π*(C=O) (năng lượng tương tác siêu liên hợp khoảng 4,6 kJ.mol$^{-1}$). Sự đóng góp của tương tác π···π* tới độ bền các phức giữa $CO_2$ với các phân tử ưa $CO_2$ chưa được công bố trước đây.

Năng lượng tương tác của các phức trong khoảng từ -1,1 đến -4,9 kJ.mol$^{-1}$ khi hiệu chỉnh ZPE và BSSE. Độ bền phức giảm theo thứ tự **P6** > **P3** > **P1** > **P4** > **P2** > **P5**. Đáng lưu ý, phức bền nhất **P6** được phát hiện lần đầu tiên. Cấu trúc bền nhất của $C_2H_4$···$CO_2$ phù hợp với tiên đoán của Miller và các cộng sự cho rằng $CO_2$ nằm trên mặt phẳng của phân tử $C_2H_4$, trục của $CO_2$ song song với mặt phẳng này nhưng không song song với trục C=C của $C_2H_4$.

### *3.1.3. Tương tác của XCH=CHX (X = F, Cl, Br) với $CO_2$*

Sáu dạng hình học bền của các phức XCH=CHX···$CO_2$ với X = F, Cl, Br, được tối ưu tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ (hình 3.4). Các phức được kí hiệu là **C1X**, **C2X** và **C3X** đối với các phức *cis*-XCH=CHX···$CO_2$ và **T1X**, **T2X**, **T3X** với các phức *trans*-XCH=CHX···$CO_2$. Năng lượng tương tác tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ và một số thông số hình học của các phức được tập hợp trong bảng 3.6.




**a) Các phức *cis*-XCH=CHX···$CO_2$** | **b) Các phức *trans*-XCH=CHX···$CO_2$**

**Hình 3.4.** Hình học các phức hình thành giữa $CO_2$ và XCH=CHX (X = F, Cl, Br)

Kết quả từ hình 3.4 và bảng 3.6 cho thấy, sự hình thành của các phức **C1X** và **C3X** là do các liên kết hydro C–H···O; trong khi đó **C2X**, **T1X**, **T2X**, sự hình thành các phức được đóng góp bởi cả liên kết hydro và tương tác axit-bazơ Lewis. Trong các phức **T3X** sự hình thành phức là do tương tác p···π* từ n(O) tới π*(C=C) và π···π* từ MO-π(C=O) tới MO-π*(C=C). Tóm lại, sự thay thế hai nguyên tử H trong ethylene bởi hai nguyên tử halogen dẫn tới sự hình thành tương tác axit-bazơ Lewis C–X···O, liên kết hydro C–H···O, tương tác p···π* và π···π* đóng góp tới độ bền phức.

Nhìn chung các phức *cis*-XCH=CHX···$CO_2$ bền hơn các phức *trans*-XCH=CHX···$CO_2$ và đều bền hơn các phức của $CH_2$=$CH_2$···$CO_2$. Năng lượng tương tác khi hiệu chỉnh ZPE và BSSE của các phức *cis*- XCH=CHX···$CO_2$ khoảng 1,7-7,5 kJ.mol$^{-1}$, và *trans*-XCH=CHX···$CO_2$ khoảng 4,4-6,8 kJ.mol$^{-1}$ (bảng 3.6). Như vậy, sự thay thế hai nguyên tử trong $CH_2$=$CH_2$ bởi hai nguyên tử halogen X làm tăng độ bền của tương tác giữa XCH=CHX với $CO_2$.

Với cả phức *cis*-XCH=CHX···$CO_2$ và *trans*-XCH=CHX···$CO_2$, xét cùng cấu trúc hình học của cùng một dạng phức, độ bền của các phức tăng theo hướng của dẫn xuất thế từ F tới Cl và tới Br (bảng 3.6). Từ bảng 3.8, DPE của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro giảm theo hướng dẫn xuất thế F > Cl > Br, PA tại nguyên tử X tăng từ F tới Cl tới Br trong cả hai monome *cis*-XCH=CHX và *trans*-XCH=CHX. Như vậy, sự đóng góp của liên kết hydro C–H···O và tương tác axit-bazơ Lewis C–X···C tới độ bền của các phức *cis*- và *trans*-XCH=CHX···$CO_2$ được tăng cường theo hướng từ dẫn xuất thế F tới Cl và cuối cùng là Br. Điều này chứng tỏ độ bền của các phức tăng theo hướng tương tự, và phù hợp với các giá trị năng lượng tương tác thu được như ở bảng 3.6. Các phức **C2X**, **T1X** và **T2X** bền hơn các phức còn lại, nhấn mạnh vai trò quyết định hơn của tương tác axit-bazơ Lewis C–X···C so với liên kết hydro C–H···O trong việc làm bền các phức. Kết quả này cũng chỉ ra rằng sự thay thế của hai nguyên tử H trong $CH_2$=$CH_2$ bởi các halogen làm giảm vai trò của tương tác π···π* trong việc làm bền phức XCH=CHX···$CO_2$ so với $CH_2$=$CH_2$···$CO_2$.

**Bảng 3.6.** Năng lượng tương tác (kJ.mol$^{-1}$), khoảng cách tiếp xúc (Å), góc ∠OCO của $CO_2$ ($^o$) và sự thay đổi độ dài liên kết C=O (Å)

| Phức | ΔE | ΔE* | R1 | R2(R3) | $\angle O_9C_7O_8$ | $\Delta r(C_7O_8)$ | $\Delta r(C_7O_9)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C1F** | -3,7 | -1,7 | 2,67 | 2,67 | 179 | 0,0002 | 0,0002 |
| **C1Cl** | -4,3 | -1,8 | 2,63 | 2,63 | 179 | 0,0002 | 0,0002 |
| **C1Br** | -5,9 | -2,2 | 2,61 | 2,61 | 179 | 0,0002 | 0,0002 |
| **C2F** | -8,5 | -6,6 | 2,59 | 2,88 | 179 | 0,0015 | -0,0021 |
| **C2Cl** | -9,4 | -7,2 | 2,49 | 3,30 | 179 | 0,0014 | -0,0018 |
| **C2Br** | -11,3 | -7,5 | 2,48 | 3,42 | 179 | 0,0015 | -0,0017 |
| **C3F** | -6,4 | -4,4 | 2,65 | 2,65 | 180 | 0,0014 | -0,0018 |
| **C3Cl** | -7,0 | -4,5 | 2,59 | 2,59 | 180 | 0,0015 | -0,0019 |
| **C3Br** | -8,1 | -4,8 | 2,58 | 2,58 | 180 | 0,0015 | -0,0019 |
| **T1F** | -8,7 | -6,5 | 2,50 | 2,90 | 179 | 0,0012 | -0,0020 |
| **T1Cl** | -9,0 | -6,6 | 2,40 | 3,33 | 179 | 0,0011 | -0,0016 |
| **T1Br** | -11,1 | -6,8 | 2,39 | 3,43 | 179 | 0,0011 | -0,0016 |
| **T2F** | -8,1 | -6,3 | 2,60 | 2,88 | 179 | 0,0012 | -0,0018 |
| **T2Cl** | -8,8 | -6,6 | 2,50 | 3,31 | 179 | 0,0013 | -0,0016 |
| **T2Br** | -10,6 | -6,8 | 2,48 | 3,42 | 179 | 0,0013 | -0,0016 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **T3F** | -7,0 | -4,4 | 3,25 | 3,25(2,80) | 180 | -0,0001 | -0,0001 |
| **T3Cl** | -9,6 | -6,3 | 3,18 | 3,18(2,73) | 180 | -0,0001 | -0,0001 |
| **T3Br** | -12,8 | -6,7 | 3,16 | 3,16(2,71) | 180 | -0,0001 | -0,0001 |

**Bảng 3.8**. PA(X) và DPE(C-H) (kJ.mol$^{-1}$) của XCH=CHX (X = H, F, Cl, Br)

| | $CH_2$=$CH_2$ | *cis*-XCH=CHX | | | *trans*-XCH=CHX | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| X | H | F | Cl | Br | F | Cl | Br |
| PA | | 547 | 624 | 656 | 541 | 611 | 640 |
| DPE | 1717 | 1626 | 1577 | 1556 | 1620 | 1581 | 1565 |

Các kết quả bảng 3.9 chỉ ra rằng có sự rút ngắn nhỏ độ dài liên kết C–H (0,2-1,2 mÅ) và tăng tần số dao động (0,7-12,6 cm$^{-1}$) trong các phức hình thành, ngoại trừ phức **C1F** với sự kéo dài chỉ 0,1 mÅ và giảm tần số dao động hóa trị 1,7 cm$^{-1}$. Như vậy, liên kết C–H···O thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh trong tất cả các phức, ngoại trừ phức **C1F** thuộc loại chuyển dời đỏ. Nhìn chung, sự thay thế của hai nguyên tử H trong $C_2H_4$ bởi hai nguyên tử halogen có xu hướng gây ra sự rút ngắn độ dài liên kết và tăng tần số dao động hóa trị của liên kết C–H trong $CH_2$=$CH_2$···$CO_2$ nhỏ hơn trong *cis*-XCH=CHX···$CO_2$ và *trans*-XCH=CHX···$CO_2$, mặc dù độ phân cực liên kết C–H trong $CH_2$=$CH_2$ yếu hơn. Kết quả đó cho thấy mức độ rút ngắn độ dài liên kết, tăng tần số dao động hóa trị phụ thuộc vào dạng hình học của phức hình thành bên cạnh sự phụ thuộc vào độ phân cực của liên kết C–H trong monome ban đầu.

**Bảng 3.9**. Sự thay đổi độ dài liên kết C–H (Δr) và tần số dao động hóa trị (Δν) trong các phức

| Phức | **C1F** | **C1Cl** | **C1Br** | **C2F** | **C2Cl** | **C2Br** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Δr(C1H2) (mÅ) | 0,1(0,1) | -0,2(-0,2) | -0,4(-0,4) | -1,0 | -0,5 | -0,4 |
| Δν(C1H2) (cm$^{-1}$) | -1,7(-1,7) | 0,7(0,7) | 1,5(1,5) | 7,1 | 4,5 | 3,3 |
| Phức | **C3F** | **C3Cl** | **C3Br** | **T1F** | **T1Cl** | **T1Br** |
| Δr(C1H2) (mÅ) | -1,2(-1,2) | -1,2(-1,2) | -1,2(-1,2) | -0,8 | -0,9 | -0,9 |
| Δν(C1H2) (cm$^{-1}$) | 12,6(12,6) | 10,8(10,8) | 10,9(10,9) | 8,6 | 9,6 | 10,6 |
| Phức | **T2F** | **T2Cl** | **T2Br** | - | - | - |
| Δr(C1H2) (mÅ) | -0,8 | -0,3 | -0,3 | - | - | - |
| Δν(C1H2) (cm$^{-1}$) | 8,0 | 5,6 | 5,4 | - | - | - |

*Giá trị trong ngoặc là cho liên kết C4–H5*

Các kết quả phân tích NBO tại MP2/aug-cc-pVDZ được trình bày trong bảng 3.10. Sự tồn tại của các liên kết hydro C–H···O và tương tác axit-bazơ Lewis trong các phức **C2X**, **T1X** và **T2X** được minh chứng một lần nữa bởi sự chuyển mật độ electron từ n(O) tới σ*(C1–H2) với năng lượng tương tác siêu liên hợp khoảng 3,0-11,3 kJ.mol$^{-1}$ và từ n(X) tới obitan π(C=O) với năng lượng tương tác siêu liên hợp khoảng 3,3-4,2 kJ.mol$^{-1}$. Với **C1X** và **C3X**, sự hình thành phức của chúng chỉ do các liên kết hydro C–H···O, nên có sự chuyển mật độ electron từ obitan n(O) tới σ*(C–H) với năng lượng tương tác siêu liên hợp khoảng 0,9-4,0 kJ.mol$^{-1}$.

Giá trị EDT dương cho thấy, khi phức hình thành có sự chuyển electron từ XCH=CHX tới $CO_2$ trong các phức **C1X**, **C3X**, **T1X**, **T2X**, **T3X**, trong khi sự chuyển ngược lại được quan sát trong **C2X**. Do vậy, liên kết hydro C–H···O đóng vai trò lớn hơn so với tương tác axit-bazơ Lewis C–X···C trong việc làm bền các phức

**C1X**, **C3X**, **T1X**, **T2X**, **T3X**. Ngược lại, độ bền của **C2X** được quyết định chính bởi tương tác axit-bazơ Lewis vượt hơn liên kết hydro C-H···O.

Sự tồn tại của tương tác yếu p···π* trong **T3X** là do sự chuyển mật độ electron từ n(O) của $CO_2$ tới π*(C=C) của *trans*-XCH=CHX, với năng lượng tương tác siêu liên hợp khoảng 1,5-2,1 kJ.mol$^{-1}$. Hơn nữa, khi phức hình thành, electron được chuyển từ obitan π(C=C) tới π*(C=O) và từ obitan π(C=O) tới π*(C=C). Năng lượng tương tác siêu liên hợp tương ứng khoảng 3,5-5,1 kJ.mol$^{-1}$ cho sự chuyển π(C=C)→π*(C=O) và 1,1-2,6 kJ.mol$^{-1}$ cho sự chuyển π(C=O)→π*(C=C). Điều này chỉ ra sự tồn tại của tương tác yếu π···π* trong việc làm bền phức **T3X**. Do đó, độ bền phức **T3X** được đóng góp bởi các tương tác yếu p···π* và π···π*. Bảng 3.10 cũng chỉ ra, sự tăng phần trăm đặc tính s của C1(C4) vượt hơn sự tăng mật độ electron trên obitan σ*(C1–H2) và σ*(C4–H5) đóng vai trò quyết định tới sự rút ngắn và tăng tần số dao động của liên kết C1–H2 và C4–H5. Sự chuyển dời đỏ tần số dao động của C1–H2 và C4–H5 trong **C1F** được quyết định bởi sự tăng 0,0013 e trên obitan σ*(C1–H2) và σ*(C4–H5), chiếm ưu thế so với sự tăng nhẹ 0,26% phần trăm đặc tính s tại C1(C4) khi phức hình thành.

**Bảng 3.10**. Phân tích NBO của các phức XCH=CHX···$CO_2$ (X = F, Cl, Br)

| Phức | EDT (e) | Δσ*(C–H) (e) | Δ%s(C) (%) | $E_{inter}$(n(O)) → σ*(C–H)) (kJ.mol$^{-1}$) | $E_{inter}$(n(X) →π*(C=O) (kJ.mol$^{-1}$) | $\Delta E_{intra}$( n(X) → σ*(C–H) (kJ.mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **C1F** | -0,0061 | 0,0013 | 0,26 | 3,43[a]<br>0,88[b] | - | -1,17 |
| **C1Cl** | -0,0076 | 0,0015 | 0,29 | 3,85[a]<br>0,96[b] | - | -1,59 |
| **C1Br** | -0,0082 | 0,0015 | 0,33 | 3,97[a]<br>0,92[b] | - | -1,51 |
| **C2F** | 0,0001 | 0,0002 | 0,47 | 3,10 | 4,06 | -2,76 |
| **C2Cl** | 0,0002 | 0,0011 | 0,54 | 5,77 | 3,93 | -1,92 |
| **C2Br** | 0,0003 | 0,0013 | 0,50 | 6,07 | 4,20 | -1,46 |
| **C3F** | -0,0029 | 0,0004 | 0,27 | 2,68 | - | -1,34 |
| **C3Cl** | -0,0039 | 0,0005 | 0,30 | 3,18 | - | -1,26 |
| **C3Br** | -0,0041 | 0,0006 | 0,32 | 3,14 | - | -0,92 |
| **T1F** | -0,0016 | 0,0012 | 0,44 | 6,61 | 3,18 | -0,92 |
| **T1Cl** | -0,0032 | 0,0021 | 0,61 | 10,75 | 3,31 | -1,34 |
| **T1Br** | -0,0031 | 0,0022 | 0,66 | 11,30 | 3,51 | -1,05 |
| **T2F** | -0,0003 | 0,0004 | 0,44 | 3,39 | 4,02 | -1,80 |
| **T2Cl** | -0,0001 | 0,0014 | 0,54 | 5,98 | 3,89 | -1,09 |
| **T2Br** | -0,0002 | 0,0015 | 0,56 | 6,32 | 4,14 | -0,71 |
| **T3F** | -0,0003 | - | - | 1,51[c] | 1,09[d] | 3,52[e] |
| **T3Cl** | -0,0009 | - | - | 2,13[c] | 1,76[d] | 4,77[e] |
| **T3Br** | -0,0007 | - | - | 1,84[c] | 2,59[d] | 5,06[e] |

*[a] liên kết C4–H5, [b] liên kết C1–H2, [c] từ n(O) tới obitan π*(C=C), [d] từ obitan π(C=O) tới obitan π*(C=C), [e] từ obitan π(C=C) tới π*(C=O)*

**NHẬN XÉT**

- Độ bền phức $C_2H_4\cdots CO_2$ được quyết định bởi tương tác π···π*, độ bền các phức thế halogen được đóng góp bởi các liên kết hydro và tương tác axit-bazơ Lewis, tương tác p···π* và tương tác π···π*. Đáng chú ý, sự đóng góp của tương tác π···π* tới sự hình thành phức của các phân tử ưa $CO_2$ và $CO_2$ được phát hiện lần đầu tiên.

- Khi thay thế nguyên tử H ở liên kết C–H trong $C_2H_4$ bằng các nhóm thế halogen khác nhau (F, Cl, Br) đều làm tăng độ bền của các phức so với phức $C_2H_4\cdots CO_2$. Độ bền các phức tăng dần từ dẫn xuất thế F tới Cl và tới Br.

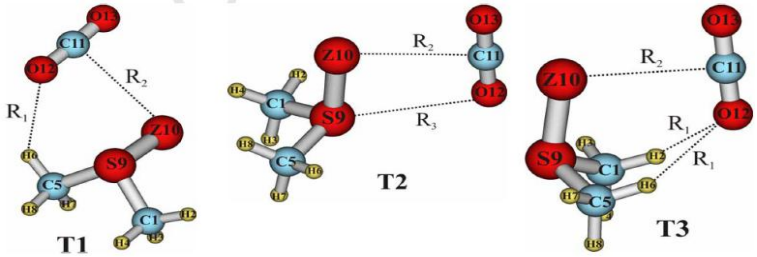
- Đã phát hiện liên kết hydro chuyển dời xanh C–H···O trong các phức. Các kết quả thu được cho thấy mức độ rút ngắn độ dài và tăng tần số dao động hóa trị của liên kết C–H tỉ lệ nghịch với độ phân cực của liên kết C–H trong monome ban đầu.

- Kết quả NBO thấy rằng tương tác axit-bazơ Lewis C–X···C được hình thành do có sự chuyển mật độ electron từ obitan n(X) đến π*(C=O). Các tương tác p···π* và π···π* hình thành do sự chuyển mật độ electron từ n(O) đến π*(C=O), sự chuyển qua lại giữa các obitan π(C=C) và π(C=O).

### 3.3. Tương tác của nhóm >S=O và nhóm >S=S trong các dẫn xuất thế nhóm methyl và halogen của $CH_3SOCH_3$ và $CH_3SSCH_3$ với $CO_2$

#### *3.3.1. Tương tác của $CH_3SZCH_3$ (Z = O, S) với $CO_2$*

Tiến hành tối ưu cấu trúc các phức $CH_3SZCH_3\cdots CO_2$ (Z = O, S) tại MP2/6-311++G(2d,2p), chúng tôi thu được ba phức dạng **T1**, **T2** và **T3** (hình 3.8).




**Hình 3.8.** Các dạng hình học bền của các phức giữa $CH_3SZCH_3$ (Z = O,S) và $CO_2$

**Bảng 3.14**. Năng lượng tương tác (kJ.mol$^{-1}$), khoảng cách tương tác (Å), mật độ electron và Laplacian (au)) của các phức $CH_3SZCH_3\cdots CO_2$

| | Z=O | | | Z=S | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **T1** | **T2** | **T3** | **T1** | **T2** | **T3** |
| $\Delta E^a$ | -17,2 | -14,3 | -17,4 | -17,1 | -13,8 | -16,9 |
| $\Delta E^{*a}$ | -14,4 | -10,9 | -13,7 | -14,2 | -9,8 | -13,2 |
| R1 hoặc R3 | 2,63 | 3,49 | 2,65 | 2,59 | 3,37 | 2,54 |
| R2 | 2,77 | 2,69 | 2,70 | 3,33 | 3,30 | 3,30 |
| $\nabla^2(\rho(Z\cdots C)/(\rho(O\cdots S))$ | 0,0468 | 0,0556 | 0,0536 | 0,0272 | 0,0296 | 0,0291 |
| $\nabla^2(\rho(O\cdots H))$ | 0,0228 | 0,0359 | 0,0209 | 0,0258 | 0,0224 | 0,0248 |

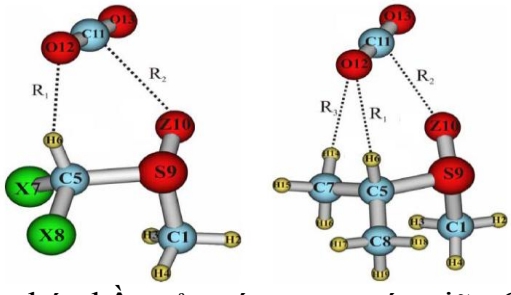
[a]*Phương pháp MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p)*

Kết quả bảng 3.14 cho thấy có sự hình thành các tương tác axit-bazơ Lewis, liên kết hydro và tương tác chalcogen-chalcogen trong các phức. Độ bền của các phức **T1** và **T3** được đóng góp bởi cả tương tác axit-bazơ Lewis >S=Z···O và liên kết hydro C–H···O, trong khi đó đóng góp tới độ bền phức **T2** là từ tương tác axit-bazơ Lewis >S=Z···O và tương tác chalcogen-chalcogen O···S=Z (hình 3.8). Các phức tạo thành khá bền, độ bền của các phức $CH_3SZCH_3\cdots CO_2$ (Z = O, S) giảm theo hướng **T1** ≈ **T3** > **T2**. Phức tương ứng của $CH_3SOCH_3\cdots CO_2$ bền hơn $CH_3SSCH_3\cdots CO_2$, nguyên nhân có thể do

sự đóng góp lớn hơn của tương tác hút tĩnh điện tới năng lượng tương tác tổng cộng. Đáng chú ý, hai cấu trúc bền **T2** và **T3** của $CH_3SOCH_3\cdots CO_2$ và ba cấu trúc bền của $CH_3SSCH_3\cdots CO_2$ được phát hiện lần đầu tiên.

### *3.3.2. Tương tác của $CH_3SZCHX_2$ (X = H, $CH_3$, F, Cl, Br; Z = O, S) với $CO_2$*

Từ dạng bền nhất **T1** trong các phức $CH_3SZCH_3\cdots CO_2$ chúng tôi thay thế hai nguyên tử H trong một nhóm $CH_3$ của $CH_3SZCH_3$ bởi hai nhóm $CH_3$, hoặc hai nguyên tử F, Cl, Br để đánh giá sự ảnh hưởng của chúng đến độ bền, loại liên kết hydro C-H···O hình thành và khảo sát tương tác của chúng với $CO_2$. Dạng hình học bền của các phức được thể hiện trong hình 3.9.




**Hình 3.9.** Các dạng phức bền của các tương tác giữa $CH_3SZCH(CH_3)_2$ và $CH_3SZCHX_2$ (X =H, F, Cl, Br; Z= O, S) với $CO_2$ tại MP2/6-311++G(2d,2p)

**Bảng 3.15**. Năng lượng tương tác (tại MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p)), ái lực proton tại O và S, enthalpy tách proton của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro trong các monome ban đầu (tại CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p) (kJ $mol^{-1}$)

| | **Z = O** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | H | $CH_3$ | F | Cl | Br |
| $\Delta E^*$ | -14,4 | -16,4 | -14,7 | -15,0 | -16,3 |
| PA | 900,1 | 904,8 | 876,2 | 876,7 | 884,9 |
| DPE | 1610,1 | 1711,9 | 1619,5 | 1560,8 | 1540,6 |
| | **Z = S** | | | | |
| $\Delta E^*$ | -14,2 | -15,5 | -13,7 | -14,3 | -15,4 |
| PA | 907,1 | 911,0 | 883,8 | 891,0 | 896,0 |
| DPE | 1578,4 | 1704,7 | 1606,0 | 1540,4 | 1522,0 |

Bảng 3.15 cho thấy, năng lượng tương tác của các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ khá âm, chứng tỏ các phức khá bền. Với $CH_3SOCHX_2\cdots CO_2$, độ bền các dẫn xuất tăng theo hướng H < F < Cl < Br < $CH_3$. Như vậy, khi thay thế hai nguyên tử H trong một nhóm $CH_3$ của $CH_3SOCH_3$ bởi hai nhóm $CH_3$ hoặc hai nguyên tử halogen tạo thành các phức bền hơn so với phức $CH_3SOCH_3\cdots CO_2$. Sự thay thế này cũng dẫn tới sự tăng cường nhẹ độ bền các phức $CH_3SSCHX_2\cdots CO_2$ theo dãy từ F, H, Cl, Br tới $CH_3$.

Độ bazơ pha khí tại O và S tăng theo chiều từ F < Cl < Br < H < $CH_3$, độ phân cực của liên kết C–H giảm theo thứ tự từ Br > Cl > H > F > $CH_3$. Theo đó, năng lượng bền tổng của các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ được đóng góp chính bởi tương tác axit-bazơ Lewis >S=Z···C và đóng góp bổ trợ của liên kết hydro C–H···O, trong đó sự đóng góp của liên kết hydro tăng từ dẫn xuất H tới F tới Cl và tới Br.

Giá trị thu được ở bảng 3.16 cho thấy, các phức đều tồn tại liên kết hydro chuyển dời xanh. Mức độ rút ngắn độ dài liên kết và tăng tần số dao động hóa trị của C–H trong mỗi phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ tăng theo hướng thế từ Br tới Cl tới F. Xu hướng này ngược với sự giảm độ phân cực của liên kết C–H trong monome $CH_3SZCHX_2$ (bảng 3.15). Nói cách khác, mức độ chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của kết tham gia vào liên kết hydro tỉ lệ nghịch với độ phân cực của liên kết C–H trong monome ban đầu. Tuy nhiên, có một xu hướng khác trong sự thay đổi độ dài liên kết và tần số dao động hóa trị của liên kết C–H trong các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ với X = H, $CH_3$ và Z = O, S (bảng 3.15 và bảng 3.16). Như vậy, mức độ chuyển dời xanh của liên kết hydro còn bị tác động bởi dạng hình học và các tương tác lân cận, bên cạnh sự phụ thuộc chính vào độ phân cực của liên kết đóng vai trò phần tử cho proton ban đầu.

**Bảng 3.16**. Sự thay đổi độ dài (Δr, mÅ) và tần số dao động hóa trị của liên kết C5–H6 (Δν, $cm^{-1}$) tại MP2/6-311++G(2d,2p)

| | Z = O | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | H | $CH_3$ | F | Cl | Br |
| Δr | -0,5 | -1,2(-0,2) | -2,0 | -1,1 | -1,0 |
| Δν | 8,3 | 17,6 (1,6) | 27,8 | 19,2 | 17,5 |
| | Z = S | | | | |
| Δr | -0,5 | -1,2 (-0,4) | -1,6 | -1,3 | -1,0 |
| Δν | 9,1 | 17,4 (1,8) | 24,6 | 22,6 | 18,7 |

*Các giá trị trong ngoặc đơn là cho liên kết cộng hóa trị C7–H14*

**Bảng 3.17**. Phân tích NBO của các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ tại mức MP2/6-311++G(2d,2p)

| | X | EDT (e) | Δσ*(C5–H6) $.10^3$ (e) | Δ%s (C5) (e) | E(n(O12)→ σ*(C5–H6)) ($kJ.mol^{-1}$) | E(n(Z10)→ σ*(C11=O13)) ($kJ.mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Z=O | H | 5,3 | 0,2 | 0,4 | 1,34 | 14,1 |
| | $CH_3$ | 4,1 | 0,3<br>0,3[a] | 0,4<br>0,2[a] | 0,46<br>0,11[a] | 3,31 |
| | F | 3,1 | -1,3 | 0,6 | 2,64 | 11,7 |
| | Cl | 3,2 | -1,4 | 0,6 | 3,10 | 11,6 |
| | Br | 3,0 | -1,1 | 0,7 | 3,14 | 11,8 |
| Z=S | H | 5,1 | 0,7 | 0,4 | 2,51 | 6,7 |
| | $CH_3$ | 3,2 | 0,2<br>0,2[a] | 0,4<br>0,3[a] | 0,62<br>0,21[a] | 1,37 |
| | F | 2,0 | -0,8 | 0,5 | 5,19 | 6,15 |
| | Cl | 1,6 | -1,3 | 0,7 | 6,61 | 5,52 |
| | Br | 1,3 | -1,0 | 0,9 | 7,91 | 6,4 |

[a]*Cho liên kết C7–H14*

Từ bảng 3.17, tất cả các giá trị EDT đều dương, năng lượng tương tác chuyển electron từ obitan n(Z) tới π*(C=O) lớn hơn sự chuyển electron từ n(O) tới σ*(C–H), minh chứng tương tác axit-bazơ Lewis đóng vai trò quyết định bên cạnh sự đóng góp

bổ trợ của liên kết hydro tới độ bền các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$. Bảng 3.17 cũng chỉ ra sự rút ngắn của liên kết C–H và tăng tần số dao động hóa trị trong $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ (X=F, Cl, Br) do cả sự giảm mật độ electron trên obitan σ*(C–H) và sự tăng phần trăm đặc tính s của nguyên tử C quyết định, còn đối với các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ (X=H, $CH_3$) là do sự tăng phần trăm đặc tính s của nguyên tử C vượt hơn sự tăng mật độ electron trên obitan σ*(C–H).

**NHẬN XÉT**

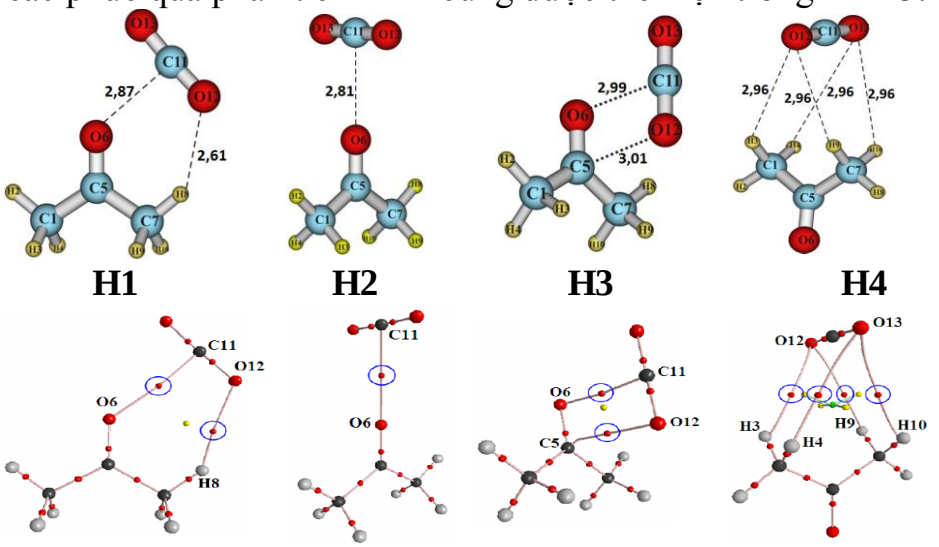
- Độ bền các phức được đóng góp bởi tương tác axit-bazơ Lewis >S=Z···C, tương tác chalcogen-chalcogen Z=S···O và liên kết hydro C–H···O. Khi thay thế hai nguyên tử H trong một nhóm $CH_3$ của $CH_3SZCHX_2$ bằng các halogen và nhóm methyl độ bền phức tăng lên theo thứ tự từ dẫn xuất F tới Cl, Br và cuối cùng là $CH_3$.

- Sự rút ngắn độ dài liên kết và tăng tần số dao động hóa trị của liên kết hydro C–H···O tỉ lệ nghịch với độ phân cực của liên kết C–H trong monome ban đầu, đồng thời có sự phụ thuộc nhỏ vào dạng hình học phức.

### 3.4. Ảnh hưởng của sự thay thế tới bản chất của liên kết C–H···O/N được hình thành trong các phức giữa $CH_3COCHR_2$ (R = $CH_3$, H, F, Cl, Br) với $CO_2$, XCN (X =F, Cl, Br)

#### *3.4.1. Tương tác của $CO_2$ với $CH_3COCHR_2$ (R = $CH_3$, H, F, Cl, Br)*

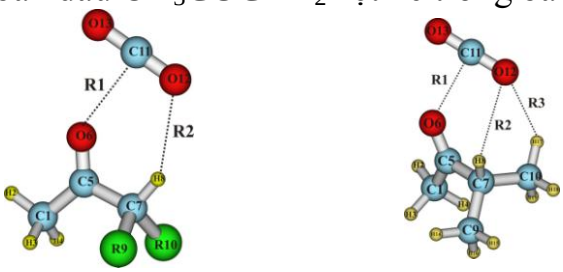
Tương tác giữa $CH_3COCH_3$ với $CO_2$ thu được bốn dạng hình học bền, được kí hiệu lần lượt là **H1**, **H2**, **H3** và **H4** (hình 3.10). Dẫn chứng cho sự tồn tại của các tiếp xúc trong các phức qua phân tích AIM cũng được thể hiện trong hình 3.10.




**Hình 3.10**. Dạng hình học và hình học topo của các phức bền của tương tác giữa $CH_3COCH_3$ và $CO_2$ (đơn vị khoảng cách Å)

Hình 3.10 cho thấy có sự hình thành tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro, cả hai cùng đóng góp tới độ bền của các phức. Các phức thu được khá bền, năng lượng tương tác hiệu chỉnh ZPE và BSSE của **H1**, **H2**, **H3** và **H4** lần lượt là -10,4 $kJ.mol^{-1}$, -9,4 $kJ.mol^{-1}$, -9,2 $kJ.mol^{-1}$ và -2,4 $kJ.mol^{-1}$. Từ cấu trúc bền nhất **H1** có sự hiện diện của cả tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro, chúng tôi thay thế hai nguyên tử H trong một nhóm $CH_3$ của $CH_3COCH_3$ bởi hai nhóm $CH_3$, F, Cl, Br (kí hiệu $CH_3COCHR_2$) để tiếp tục đánh giá độ bền, loại liên kết hydro C–H···O và khảo sát các tương tác của chúng với $CO_2$. Hình học bền của các phức được thể hiện trong

hình 3.11. Các thông số của các phức được tập hợp trong bảng 3.19. Ái lực proton (ở CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ) tại O của nhóm >C=O và enthalpy tách proton (ở CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p)) của liên kết C–H (–$CHR_2$) trong monome ban đầu $CH_3COCHR_2$ liệt kê trong bảng 3.20.




**$CH_3COCHR_2\cdots CO_2$ $CH_3COCH(CH_3)_2\cdots CO_2$**

**Hình 3.11**. Hình học bền của các phức giữa $CH_3COCHR_2$ (R= $CH_3$, F, Cl, Br) với $CO_2$

**Bảng 3.19**. Năng lượng tương tác (kJ.mol$^{-1}$), BSSE (kJ.mol$^{-1}$), sự thay đổi độ dài liên kết (Δr, mÅ), tần số dao động (Δν, cm$^{-1}$) của liên kết C7–H8 trong các phức so với monome ban đầu

| | $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | R1 | R2(3) | ΔE | BSSE | ΔE* | Δr(C7H8) | Δν(C7H8) |
| R = H | 2,87 | 2,61 | -12,7 | 2,4 | -10,4 | -0,25 | 10,9 |
| R = $CH_3$ | 2,85 | 2,77 | -13,6 | 2,8 | -10,7 | -0,54 | 14,1 |
| | | 2,79[b)] | | | | -0,54[a)] | 6,0[a)] |
| R = F | 2,94 | 2,51 | -11,9 | 2,8 | -9,2 | -0,84 | 16,3 |
| R = Cl | 2,92 | 2,40 | -13,8 | 3,8 | -10,1 | -0,68 | 15,0 |
| R = Br | 2,91 | 2,38 | -13,8 | 2,4 | -10,4 | -0,65 | 14,8 |

*[a)]liên kết C10–H17 trong $CH_3COCH(CH_3)_2\cdots CO_2$, [b)]giá trị của R3*

Nhìn chung, các phức đều hình thành tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C và liên kết hydro C–H···O. Năng lượng tương tác của các phức nằm trong khoảng từ -11,9 tới -13,8 kJ.mol$^{-1}$ khi hiệu chỉnh ZPE và từ -9,2 tới -10,7 kJ.mol$^{-1}$ khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE (bảng 3.19). Tương tác giữa $CH_3COCHR_2$ và $CO_2$ nhìn chung dẫn tới sự tăng nhẹ năng lượng tương tác (hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE) theo hướng $CH_3$ < H ≈ Br < Cl < F. Độ phân cực của liên kết C–H tăng theo thứ tự $CH_3$ < H < F < Cl < Br, và ái lực proton tại O tăng theo hướng F < Cl < Br < H < $CH_3$ (bảng 3.20). Như vậy, độ bền của các phức được đóng góp từ cả tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C và liên kết hydro C–H···O, trong đó tương tác axit-bazơ Lewis đóng góp nhiều hơn.

**Bảng 3.20**. Enthalpy tách proton của liên kết C–H của nhóm –$CHR_2$, ái lực proton tại O của nhóm >C=O trong các monome ban đầu (kJ.mol$^{-1}$)

| | $CH_3COCH_3$ | $CH_3COCH(CH_3)_2$ | $CH_3COCHF_2$ | $CH_3COCHCl_2$ | $CH_3COCHBr_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| DPE | 1704,6 | 1707,8 | 1669,9 | 1579,4 | 1558,4 |
| PA | 812,7 | 832,9 | 738,6 | 762,1 | 776,1 |

Khảo sát chi tiết vào liên kết hydro C–H···O cho thấy trong các phức đều tồn tại liên kết hydro chuyển dời xanh. Đi từ F đến Cl và đến Br, độ phân cực liên kết C–H trong các monome ban đầu tăng, giảm sự rút ngắn độ dài liên kết và tăng tần số dao

động hóa trị khi phức hình thành (bảng 3.19 và bảng 3.20). Tuy nhiên, điều này không được quan sát trong phức của sự thay thế nhóm $CH_3$ vì dạng hình học của phức $CH_3COCH(CH_3)_2\cdots CO_2$ khác so với các phức còn lại. Như vậy, sự rút ngắn độ dài và tăng tần số dao động hóa trị tương ứng tỉ lệ nghịch với độ phân cực liên kết C-H trong monome ban đầu và phụ thuộc vào dạng hình học phức.

***3.4.2. Tương tác của XCN (X = F, Cl, Br) với $CH_3COCHR_2$ (R = H, $CH_3$, F, Cl, Br)***

Chúng tôi tiếp tục khảo sát tương tác của $CH_3COCHR_2$ với XCN để nghiên cứu về độ bền và loại liên kết hydro C–H···N. Các phức bền thu được tương tự các phức của $CH_3COCH_3\cdots CO_2$, chỉ có một sự khác nhỏ trong cấu trúc khi thay thế các nguyên tử O12 và O13 của $CO_2$ bởi các nguyên tử N12 và X13 của XCN. Một vài thông số về các phức được đưa ra trong bảng 3.22.

**Bảng 3.22**. Khoảng cách tương tác (Å), năng lượng tương tác ($kJ.mol^{-1}$), sự thay đổi độ dài liên kết (mÅ), tần số dao động ($cm^{-1}$) của liên kết C7–H8 trong các phức so với trong monome ban đầu

| | $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | R1 | R2(3) | ΔE | $\Delta E^*$ | Δr(C7H8) | Δν(C7H8) |
| R = H, X = F | 2,84 | 2,57 | -16,7 | -13,9 | -0,13 | 10,0 |
| R = H, X = Cl | 3,09 | 2,55 | -15,1 | -11,8 | -0,10 | 8,9 |
| R = H, X = Br | 3,13 | 2,56 | -13,5 | -11,1 | -0,06 | 8,0 |
| R = $CH_3$, X = F | 2,82 | 2,76 | -17,9 | -14,4 | -0,84 | 12,8 |
| | | 2,74 | | | -0,84[a)] | 9,1[a)] |
| R = $CH_3$, X = Cl | 3,06 | 2,74 | -18,3 | -12,4 | -0,82 | 12,2 |
| | | 2,76 | | | -0,80[a)] | 8,1[a)] |
| R = $CH_3$, X = Br | 3,11 | 2,71 | -15,1 | -11,9 | -0,81 | 12,0 |
| | | 2,76 | | | -0,80[a)] | 8,1[a)] |
| R = F, X = F | 2,89 | 2,46 | -16,4 | -13,0 | -0,90 | 17,5 |
| R = F, X = Cl | 3,11 | 2,43 | -16,0 | -12,1 | -0,78 | 15,8 |
| R = F, X = Br | 3,15 | 2,41 | -14,8 | -11,7 | -0,76 | 15,4 |
| R = Cl, X = F | 2,87 | 2,33 | -18,7 | -14,1 | 0,09 | -0,2 |
| R = Cl, X = Cl | 3,08 | 2,29 | -18,5 | -13,3 | 0,35 | -0,4 |
| R = Cl, X = Br | 3,13 | 2,28 | -17,4 | -13,0 | 0,38 | -0,8 |
| R = Br, X = F | 2,87 | 2,31 | -18,6 | -14,5 | 0,14 | -1,2 |
| R = Br, X = Cl | 3,08 | 2,28 | -18,4 | -13,7 | 0,38 | -1,8 |
| R = Br, X = Br | 3,13 | 2,27 | -17,3 | -13,4 | 0,40 | -2,2 |

[a)] *liên kết C10–H17*

Kết quả cho thấy có tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C và liên kết hydro C-H···N trong các phức $CH_3COCHR_2\cdots XCN$. Năng lượng tương tác của các phức đều khá âm, âm hơn so với các phức $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$, nên các phức $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ bền hơn $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$. Từ bảng 3.22, độ bền các phức của $CH_3COCHR_2$ với FCN tăng theo hướng F < H < Cl < $CH_3$ ≈ Br và H < F < $CH_3$ < Cl < Br với ClCN và BrCN. Các kết quả thu được chỉ ra rằng độ bền các phức được đóng góp từ cả tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C và liên kết hydro C–H···N do có sự tăng lên của cả độ 1phân cực liên kết C-H và độ bazơ pha khí tại O đi từ F đến Cl và đến Br trong $CH_3COCHR_2$. Do vậy, liên kết hydro C–H···N bền hơn so với liên kết hydro C–H···O.

Các phức $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ bền hơn so với phức tương ứng của $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$ (bảng 3.22), nguyên nhân do PA tại N trong các XCN lớn hơn PA tại O trong $CO_2$, và giá trị PA(N) tăng lên theo hướng từ FCN tới ClCN và tới BrCN (PA(N) của FCN, ClCN và BrCN tính tại CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p) theo thứ tự là 690,1; 733,9 và 747,5 $kJ.mol^{-1}$). Thật vậy, PA(O) của $CO_2$ là 541,6 $kJ.mol^{-1}$ tại CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p), nhỏ hơn đáng kể so với PA(N) của XCN. Các kết quả này đã xác nhận liên kết hydro C-H···N bền hơn so với C–H···O và đóng góp nhiều hơn trong việc làm bền phức. Như vậy, sự thay thế của hai nguyên tử H trong một nhóm $CH_3$ của $CH_3COCH_3$ bởi hai nhóm R (R = $CH_3$, F, Cl, Br) làm tăng độ bền của $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ so với $CH_3COCH_3\cdots XCN$, trong khi đó tác động không đáng kể tới độ bền của $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$ so với $CH_3COCH_3\cdots CO_2$.

Kết quả bảng 3.22 cho thấy liên kết hydro C7–H8···N12 trong các phức $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh khi R = $CH_3$, H, F và chuyển dời đỏ khi R = Cl, Br. Trong các dẫn xuất thế R = $CH_3$, H, F tương tác với XCN, có sự giảm rất nhỏ sự rút ngắn độ dài và tăng tần số dao động liên kết C7–H8 khi đi từ FCN đến ClCN và đến BrCN. Theo hướng này, sự tăng mức độ kéo dài và chuyển dời đỏ của liên kết C7–H8 được quan sát trong mỗi cặp $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ (R = Cl, Br). Kết quả trên là do đóng góp đồng thời sự tăng độ bazơ pha khí tại N từ FCN tới BrCN, và tăng độ phân cực của liên kết C7–H8 trong $CH_3COCHR_2$ khi R = Cl, Br mạnh hơn so với R = H, $CH_3$, F (bảng 3.20).

Sự chuyển dời đỏ tần số dao động của liên kết C7–H8 được tiên đoán trong các phức $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ (R = Cl, Br). Hơn nữa, kết quả bảng 3.22 cho thấy, với mỗi XCN, có sự thay đổi từ rút ngắn tới kéo dài của độ dài liên kết C7–H8 và từ chuyển dời xanh tới chuyển dời đỏ tần số dao động hóa trị của nó khi phức hình thành so với monome tương ứng. Các kết quả thu được phù hợp với sự tăng độ phân cực của liên kết C7–H8 đi từ dẫn xuất $CH_3$ tới H tới F tới Cl và cuối cùng tới Br. Như vậy, sự chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro C–H···N tỉ lệ nghịch với độ phân cực của C–H và độ bazơ pha khí tại N trong monome ban đầu. Sự rút ngắn độ dài liên kết C7–H8 và tăng tần số dao động của nó trong các phức $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$ lớn hơn so với trong các phức $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ tương ứng (bảng 3.19 và bảng 3.22).

**NHẬN XÉT**

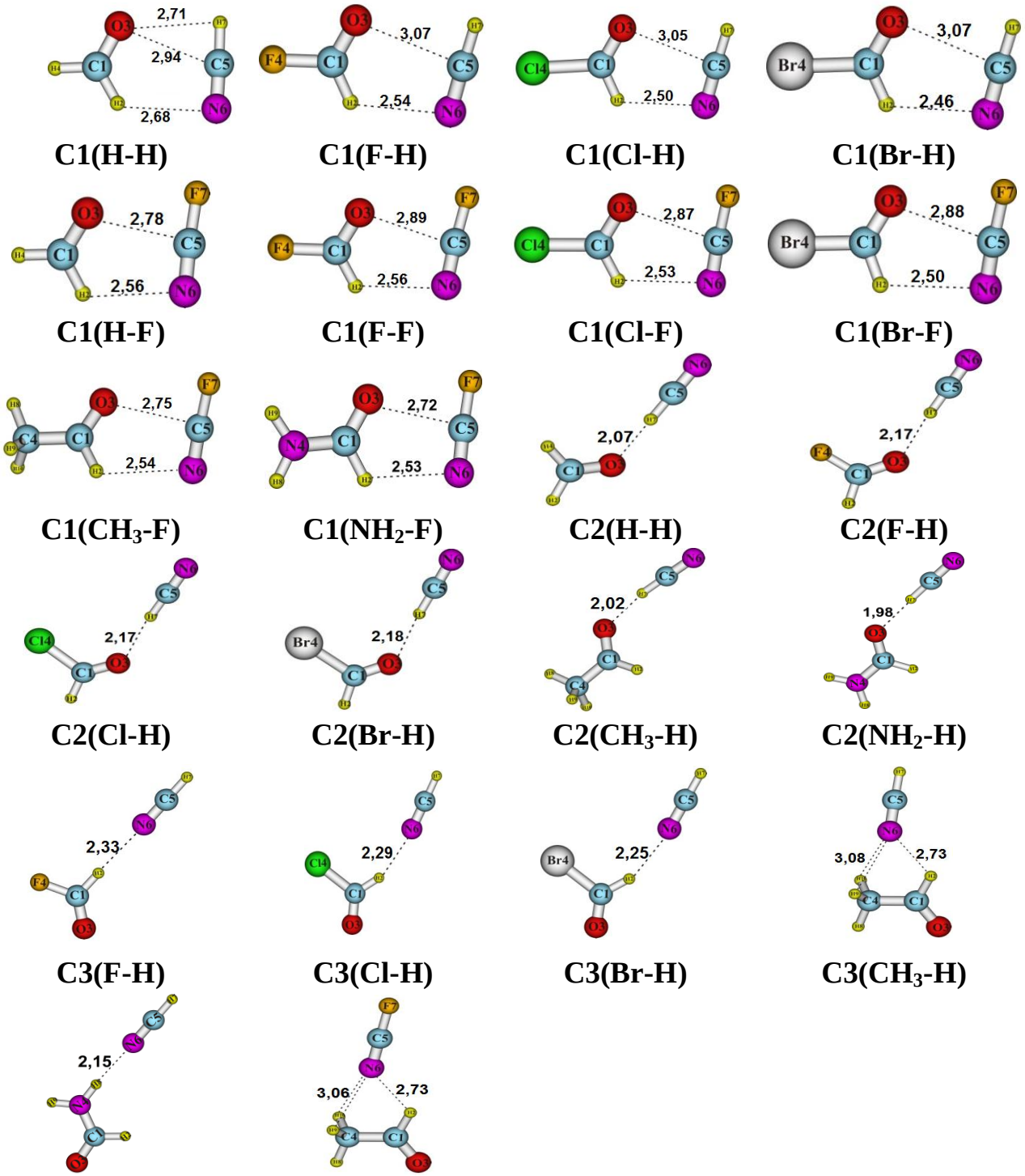
- Độ bền các phức được đóng góp chính bởi tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C và đóng góp bổ trợ thêm từ liên kết hydro C–H···O/N. Nhìn chung, sự thay thế của hai nguyên tử H trong một nhóm $CH_3$ của $CH_3COCH_3$ bởi hai nhóm R làm tăng độ bền của các phức so với khi không thay thế, trong khi đó tác động không đáng kể tới độ bền của các phức $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$ so với phức $CH_3COCH_3\cdots CO_2$.

- Mức độ chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro C–H···O/N tỉ lệ nghịch với độ phân cực của liên kết C–H, tỉ lệ nghịch với độ bazơ pha khí của nguyên tử O/N trong monome ban đầu và phụ thuộc nhỏ vào dạng hình học phức.

**3.7. Cấu trúc, độ bền và năng lượng tương tác trong các phức của carbonyl và cyanide**

Tương tác của RCHO với XCN (R = H, F, Cl, Br, $CH_3$, $NH_2$; X= H, F) thu được 22 phức bền thuộc 3 dạng hình học đều có nhóm điểm đối xứng $C_s$. Các dạng phức

lần lượt được kí hiệu là **C1**, **C2**, **C3** tương ứng với các phức **C1(R-X)**, **C2(R-H)** và **C3(R-X)** (hình 3.17). Năng lượng tương tác của các phức tại mức lý thuyết CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ được tập hợp trong bảng 3.32.




**Hình 3.17.** Hình học tối ưu của các phức **C1(R-X)**, **C2(R-X)** và **C3(R-X)** tại MP2/aug-cc-pVDZ

Từ khoảng cách tương tác (hình 3.17), cho thấy có sự tồn tại của các liên kết hydro C–H···N/O và N–H···N, tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C trong các phức khảo sát. Độ bền các phức **C1(R-X)** được đóng góp bởi cả tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C và liên kết hydro C–H···N, trong khi đó các phức **C2(R-H)** và **C3(R-X)** được làm bền bởi liên kết hydro C–H···O, C–H···N và N–H···N. Bảng 3.32 cho thấy,

các phức **C1($CH_3$-F)** và **C1($NH_2$-F)** bền hơn các phức **C1(R-F)** còn lại. Các phức thế halogen trong dạng phức **C1** có năng lượng tương tác khoảng -12,0 kJ.mol$^{-1}$ đối với RCHO···HCN và -13,0 kJ.mol$^{-1}$ đối với RCHO···FCN, gần với năng lượng tương tác của các phức khi không thay thế. Như vậy, đối với dạng **C1**, sự thay thế của một nguyên tử H trong HCHO bởi một nguyên tử halogen tác động không đáng kể tới độ bền các phức RCHO···XCN so với các phức HCHO···XCN. Để hiểu sâu hơn sự khác nhau về độ bền các phức **C1(R-X)**, ái lực proton tại O của RCHO và tại N của XCN cùng với năng lượng tách proton của liên kết C–H trong các RCHO tại mức CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ đã được tính toán, kết quả được tập hợp trong bảng 3.33.

**Bảng 3.32**. Năng lượng tương tác (kJ.mol$^{-1}$) của các phức khảo sát tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ

| | **C1(H-H)** | **C1(F-H)** | **C1(Cl-H)** | **C1(Br-H)** | **C1(H-F)** | **C1(F-F)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta E^*$ | -12,5 | -12,1 | -12,0 | -12,0 | -12,5 | -12,8 |
| | **C1(Cl-F)** | **C1(Br-F)** | **C1($CH_3$-F)** | **C1($NH_2$-F)** | **C2(H-H)** | **C2(F-H)** |
| $\Delta E^*$ | -12,7 | -12,6 | -14,6 | -17,4 | -14,2 | -10,7 |
| | **C2(Cl-H)** | **C2(Br-H)** | **C2($CH_3$-H)** | **C2($NH_2$-H)** | **C3(F-H)** | **C3(Cl-H)** |
| $\Delta E^*$ | -10,5 | -10,2 | -17,9 | -22,6 | -10,9 | -10,9 |
| | **C3(Br-H)** | **C3($CH_3$-H)** | **C3($NH_2$-H)** | **C3($CH_3$-F)** | | |
| $\Delta E^*$ | -11,4 | -6,7 | -14,8 | -6,2 | | |

**Bảng 3.33.** Năng lượng tách proton và ái lực proton (kJ.mol$^{-1}$) trong các monome RCHO tại CCSD(T)/aug-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ

| Monome | HCHO | FCHO | ClCHO | BrCHO | $CH_3CHO$ | $NH_2CHO$ | HCN | FCN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DPE (C–H) | 1681,9 | 1579,7 | 1530,4 | 1497,2 | 1654,3 | 1636,7<br>1533,0[a)] | 1460,0 | - |
| PA(O/N) | 709,5 | 649,0 | 685,2 | 694,3 | 767,7 | 831,3 | 704,5[b)] | 677,5[b)] |

*[a)]cho liên kết N–H và [b)]cho nguyên tử N*

Từ bảng 3.33, độ phân cực của liên kết C–H trong RCHO giảm từ dẫn xuất thế Br > Cl > F > $NH_2$ > $CH_3$ > H cho thấy độ bền liên kết hydro C–H···N giảm theo hướng này. Mặt khác, độ bazơ pha khí tại O trong RCHO giảm theo hướng thế $NH_2$ > $CH_3$ > H > Br > Cl > F. Như vậy, các phức **C1($NH_2$-F)** và **C1($CH_3$-F)** bền hơn các phức **C1(R-X)** còn lại do đóng góp lớn hơn của tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C so với liên kết hydro C–H···N tới năng lượng bền tổng cộng. Các phức dạng **C2** hình thành bởi liên kết hydro $C_{sp}$–H···O. Độ bền các phức giảm theo hướng dẫn xuất thế $NH_2$ > $CH_3$ > H > Br ≈ Cl ≈ F, phù hợp với hướng giảm ái lực proton tại O của RCHO. Độ bền vượt trội của **C2(H-H)**, **C2($CH_3$-H)** và **C2($NH_2$-H)** so với các phức còn lại chỉ ra liên kết hydro $C_{sp}$–H···O mạnh hơn so với $C_{sp2}$–H···N.

Các phức **C3(R-X)** được đóng góp bởi liên kết hydro C–H···N hoặc N–H···N. Độ bền các phức giảm khi đi từ dẫn xuất $NH_2$ > Br > Cl = F > $CH_3$. Xu hướng này phù hợp với sự tăng độ phân cực của liên kết cộng hóa trị C–H hoặc N–H theo thứ tự từ $CH_3$ < F < Cl < Br < $NH_2$ (bảng 3.32 và bảng 3.33). Trong dạng **C3**, phức **C3($NH_2$-H)** bền nhất và phức **C3($CH_3$-F)** kém bền nhất. Độ bền lớn của **C3($NH_2$-H)** do độ

phân cực lớn hơn của liên kết N–H trong $NH_2CHO$ so với liên kết $C_{sp2}$–H (–CHO). Phức **C3($CH_3$-F)** kém bền nhất do liên kết hydro yếu C–H···N (độ bazơ tại N trong FCN nhỏ hơn so với trong HCN).

Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của liên kết C/N–H tham gia vào liên kết hydro C–H···N/O và N–H···N được tập hợp trong bảng 3.34.

**Bảng 3.34**. Sự thay đổi độ dài liên kết và tần số dao động của liên kết C/N–H tham gia vào liên kết hydro trong các phức

| Phức | Δr(C/N–H) | Δν(C/N–H) | Phức | Δr(C/N–H) | Δν(C/N–H) |
|---|---|---|---|---|---|
| **C1(H-H)** | -0,0015 | 23,0 | **C2(Cl-H)** | 0,0040 | -59,2 |
| | -0,0005[a)] | 5,9[a)] | **C2(Br-H)** | 0,0038 | -56,7 |
| **C1(F-H)** | -0,0002 | 6,2 | **C2($CH_3$-H)** | 0,0101 | -151,0 |
| **C1(Cl-H)** | -0,0005 | 10,1 | **C2($NH_2$-H)** | 0,0117 | -173,0 |
| **C1(Br-H)** | -0,0005 | 9,6 | **C3(F-H)** | -0,0004 | 15,2 |
| **C1(H-F)** | -0,0008 | 12,6 | **C3(Cl-H)** | -0,0014 | 31,5 |
| **C1(F-F)** | -0,0007 | 13,1 | **C3(Br-H)** | -0,0013 | 30,6 |
| **C1(Cl-F)** | -0,0004 | 8,4 | **C3($CH_3$-H)** | -0,0034 | 41,9 |
| **C1(Br-F)** | -0,0019 | 29,3 | **C3($NH_2$-H)** | -0,0007 [b)] | 3,7 [b)] |
| **C1($CH_3$-F)** | -0,0030 | 40,7 | | 0,0046[c)] | -36,9[c)] |
| **C1($NH_2$-F)** | -0,0021 | 29,3 | **C3($CH_3$-F)** | -0,0032 | 39,0 |
| **C2(H-H)** | 0,0073 | -107,8 | | -0,0007[b)] | 3,7[b)] |
| **C2(F-H)** | 0,0038 | -56,7 | | | |

*[a)]liên kết C5–H7 trong **C1(H-H)**, [b)]liên kết C4–H9(10) trong **C3($CH_3$-H(F))** và [c)]liên kết N4–H8 trong **C3($NH_2$-H)***

Các kết quả cho thấy, tất cả các liên kết hydro $C_{sp}$–H···O, $C_{sp2}$–H···N và $C_{sp3}$–H···N trong **C1(R-X)** và **C3(R-X)** đều là liên kết hydro chuyển dời xanh. Sự rút ngắn và tăng tần số dao động hóa trị của liên kết $C_{sp2}$–H trong **C1($CH_3$-F)** và **C1($NH_2$-F)** lớn hơn trong các phức **C1(R-X)** còn lại và nhìn chung chúng xấp xỉ nhau với các dẫn xuất thế halogen dạng **C1** ( trừ **C1(Br-F)**). Như vậy, sự thay thế của một nguyên tử H trong HCHO bởi một nhóm cho electron như $CH_3$, $NH_2$ làm tăng sự chuyển dời xanh của liên kết $C_{sp2}$–H tham gia liên kết hydro $C_{sp2}$–H···N, trong khi đó thay đổi không đáng kể sự chuyển dời xanh của $C_{sp2}$–H trong các phức thế halogen dạng **C1** so với **C1(H-H)** và **C1(H-F)**. Nhìn chung, sự chuyển dời xanh của liên kết $C_{sp2}$–H tham gia vào liên kết hydro $C_{sp2}$–H···N trong **C1(R-H)** yếu hơn so với trong **C1(R-F)**, nguyên nhân do độ bazơ pha khí tại nguyên tử N trong HCN lớn hơn trong FCN.

Các liên kết hydro $C_{sp}$–H···O và N–H···N trong **C2(R-H)** và **C3($NH_2$-H)** là các liên kết hydro chuyển dời đỏ. Sự chuyển dời đỏ của liên kết $C_{sp}$–H tham gia vào liên kết hydro $C_{sp}$–H···O trong phức **C2(R-H)** lớn hơn so với liên kết N–H tham gia vào liên kết hydro N–H···N trong **C3($NH_2$-H)**. Kết quả này cũng phù hợp với độ phân cực của liên kết $C_{sp}$–H trong HCN lớn hơn so với liên kết N–H trong $NH_2CHO$. Sự chuyển dời đỏ của liên kết $C_{sp}$–H tham gia vào liên kết hydro $C_{sp}$–H···O trong các phức **C2** tăng theo thứ tự thay thế F ≈ Cl ≈ Br < H < $CH_3$ < $NH_2$, nguyên nhân là do độ bazơ pha khí tại nguyên tử O trong RCHO tăng theo hướng này. Như vậy, kiểu liên kết hydro và mức độ thay đổi độ dài, tần số dao động hóa trị của liên kết C–H tỉ

lệ nghịch với độ phân cực của liên kết C–H trong phần tử cho proton và tỉ lệ nghịch với độ bazơ pha khí của phần tử nhận proton trong monome ban đầu.

Để làm rõ vai trò của các yếu tố khác nhau đóng góp tới độ bền tổng cộng của các phức, năng lượng tương tác được phân tích thành các hợp phần khác nhau bằng cách sử dụng phương pháp SAPT2+ với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVDZ, các kết quả được lựa chọn tập hợp trong bảng 3.35.

**Bảng 3.35**. Các hợp phần của năng lượng SAPT2+ ($kJ.mol^{-1}$) với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVDZ

| Phức | $E_{elest}$ | $E_{ind}$ | $E_{disp}$ | $E_{exch}$ | $\delta E^{HF}$ | $E^{SAPT}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **C1(H-H)** | -21,7(50) | -8,6(20) | -10,5(24) | 26,7 | -2,3(5) | -16,4 |
| **C1(F-H)** | -18,7(51) | -7,1(19) | -9,1(25) | 22,6 | -1,7(5) | -14,0 |
| **C1(Cl-H)** | -18,8(48) | -7,8(20) | -10,2(26) | 25,2 | -2,1(5) | -13,7 |
| **C1(Br-H)** | -186(48) | -7,8(20) | -10,4(27) | 25,6 | -2,2(6) | -13,4 |
| **C1(H-F)** | -27,0(46) | -15,4(26) | -13,8(23) | 40,6 | -2,7(5) | -18,3 |
| **C1(F-F)** | -22,4(48) | -11,2(24) | -11,5(25) | 31,4 | -1,8(4) | -15,4 |
| **C1(Cl-F)** | -22,3(46) | -11,8(24) | -12,6(26) | 33,6 | -2,1(4) | -15,2 |
| **C1(Br-F)** | -22,2(45) | -11,9(24) | -12,9(26) | 34,4 | -2,2(5) | -14,8 |
| **C1($CH_3$-F)** | -29,4(45) | -17,6(27) | -15,1(23) | 45,1 | -3,0(5) | -20,1 |
| **C1($NH_2$-F)** | -34,5(46) | -21,0(28) | -16,1(21) | 51,3 | -3,3(4) | -23,7 |
| **C2(H-H)** | -27,1(56) | -9,7(20) | -8,1(17) | 26,2 | -3,5(5) | -22,1 |
| **C2(F-H)** | -17,9(55) | -6,0(19) | -6,3 (20) | 16,7 | -2,0(6) | -15,5 |
| **C2(Cl-H)** | -17,6(51) | -7,0(20) | -7,6(22) | 18,6 | -2,3(7) | -15,8 |
| **C2(Br-H)** | -16,7(48) | -7,4(21) | -8,3(24) | 19,5 | -2,3(7) | -15,2 |
| **C2($CH_3$-H)** | -32,7(55) | -12,7(21) | -9,7(16) | 33,5 | -4,7(8) | -26,4 |
| **C2($NH_2$-H)** | -39,3(56) | -14,5(21) | -10,5(15) | 38,1 | -5,6(8) | -31,9 |
| **C3(F-H)** | -18,9(61) | -4,6(15) | -6,0(19) | 15,4 | -1,6(5) | -15,7 |
| **C3(Cl-H)** | -18,9(58) | -5,1(16) | -6,7(21) | 16,5 | -1,8(5) | -15,9 |
| **C3(Br-H)** | -20,5(55) | -6,4(17) | -8,5(23) | 20,4 | -2,2(6) | -17,1 |
| **C3($CH_3$-H)** | -9,5(51) | -2,5(13) | -6,3(34) | 8,7 | -0,5(3) | -10,0 |
| **C3($NH_2$-H)** | -26,0(58) | -7,9(18) | -8,4(19) | 23,6 | -2,5(6) | -21,1 |
| **C3($CH_3$-F)** | -8,8(48) | -2,4(13) | -6,5(36) | 8,9 | -0,5(3) | -9,2 |

*Các giá trị trong ngoặc đơn là phần trăm đóng góp của hợp phần năng lượng vào năng lượng tương tác tổng của phức*

Với tất cả 22 phức, hợp phần tĩnh điện đóng vai trò quan trọng nhất trong độ bền các tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro, khoảng 50% trong năng lượng bền của phức. Nhìn chung, hợp phần cảm ứng và phân tán đóng vai trò như nhau và bằng một nửa hợp phần tĩnh điện tới năng lượng tương tác tổng cộng. Hợp phần cảm ứng đóng góp khoảng 13-28%, hợp phần phân tán khoảng 15-36%. Như vậy, độ bền của các phức khảo sát phụ thuộc đáng kể vào sự đóng góp của ba hợp phần năng lượng: tĩnh điện, cảm ứng và phân tán, trong đó hợp phần tĩnh điện đóng góp vượt trội hơn hai hợp phần còn lại. Hợp phần $\delta E^{HF}$ đóng góp tới độ bền phức ít nhất, chỉ khoảng 3-8%. Hợp phần tĩnh điện tăng tới 5% trong khi hợp phần cảm ứng và phân tán giảm khoảng 5% trong các phức **C2(R-H)** có liên kết hydro chuyển dời đỏ.

Thực hiện phân tích AIM cho các phức tại MP2/aug-cc-pVDZ và xem xét mối quan hệ giữa năng lượng tương tác ($\Delta E^*$), mật độ động năng (G(r)) và mật độ thế năng

(V(r)) tại BCP với khoảng cách tương tác (R(H)) của liên kết hydro trong các phức **C2(R-H)** và **C3(R-X)** (trừ **C3($CH_3$-H)**, **C3($CH_3$-F)**) thu được các biểu thức sau:

$\Delta E^* = -2{,}63.10^3 \exp(-2{,}4607R(H))$ (1)

$V(r) = -5{,}61.10^3 \exp(-2{,}4607R(H))$ (2)

$G(r) = 6{,}16.10^3 \exp(-2{,}4607R(H))$ (3)

Hệ quả là, thu được hai biểu thức: $\Delta E^* \approx 0{,}47V(r)$ (*) và $\Delta E^* \approx -0{,}43G(r)$ (**). Chúng tôi sử dụng cả hai mối quan hệ này để ước tính năng lượng của mỗi tương tác trong các phức vòng. Các kết quả tính toán theo biểu thức (*) và (**) được tập hợp trong bảng 3.37.

**Bảng 3.37**. Năng lượng tương tác (kJ.mol$^{-1}$) của các tiếp xúc tính theo biểu thức (*) và (**) trong các phức

| Phức | $\Delta E^* \approx 0{,}47V(r)$ (*) | | $\Delta E^* \approx -0{,}43G(r)$ (**) | |
|---|---|---|---|---|
| | ΔE(Lewis) (C1=O3···C5) | ΔE(H) (C1–H2···N6) | ΔE(Lewis) (C1=O3···C5) | ΔE(H) (C1–H2···N6) |
| **C1(H-H)** | -7,1 | -7,1[a)]<br>-4,6 | -8,5 | -7,8[a)]<br>-5,6 |
| **C1(F-H)** | -4,8 | -5,6 | -6,0 | -6,6 |
| **C1(Cl-H)** | -5,0 | -6,3 | -6,2 | -7,2 |
| **C1(Br-H)** | -4,9 | -6,9 | -6,0 | -7,8 |
| **C1(H-F)** | -10,3 | -7,8 | -11,1 | -7,4 |
| **C1(F-F)** | -7,8 | -8,6 | -8,8 | -8,1 |
| **C1(Cl-F)** | -8,7 | -7,1 | -9,2 | -6,9 |
| **C1(Br-F)** | -7,5 | -6,6 | -8,8 | -7,7 |
| **C1($CH_3$-F)** | -11,6 | -7,4 | -12,4 | -7,6 |
| **C1($NH_2$-F)** | -11,5 | -6,3 | -12,6 | -7,4 |

[a)] *cho liên kết hydro C5–H7···O3*

Bảng 3.37 cho thấy, năng lượng tương tác thu được cho mỗi tiếp xúc xấp xỉ nhau trong cả biểu thức (*) và (**). Đáng chú ý, độ bền các phức RCHO···FCN trong dạng **C1** được đóng góp chính bởi tương tác axit-bazơ Lewis C1=O3···C5, trong khi đó các phức RCHO···HCN dạng C**1** được quyết định bởi liên kết hydro C1–H2···N6. Năng lượng liên kết của $C_{sp3}$–H···N rất nhỏ, chỉ khoảng 3-4 kJ.mol$^{-1}$, nhỏ hơn liên kết $C_{sp2}$–H···N với khoảng 4-9 kJ.mol$^{-1}$ và N–H···N với khoảng 14 kJ.mol$^{-1}$. Liên kết hydro $C_{sp}$–H···O có năng lượng liên kết lớn nhất, khoảng 11-21 kJ.mol$^{-1}$. Các liên kết hydro đều thuộc loại liên kết hydro trung bình và yếu.

**NHẬN XÉT**

- Các kết quả đạt được chỉ ra độ bền liên kết, khả năng chuyển dời đỏ của liên kết hydro $C_{sp}$–H···O lớn hơn so với N–H···N tới $C_{sp2}$–H···N và sau đó là $C_{sp3}$–H···N.

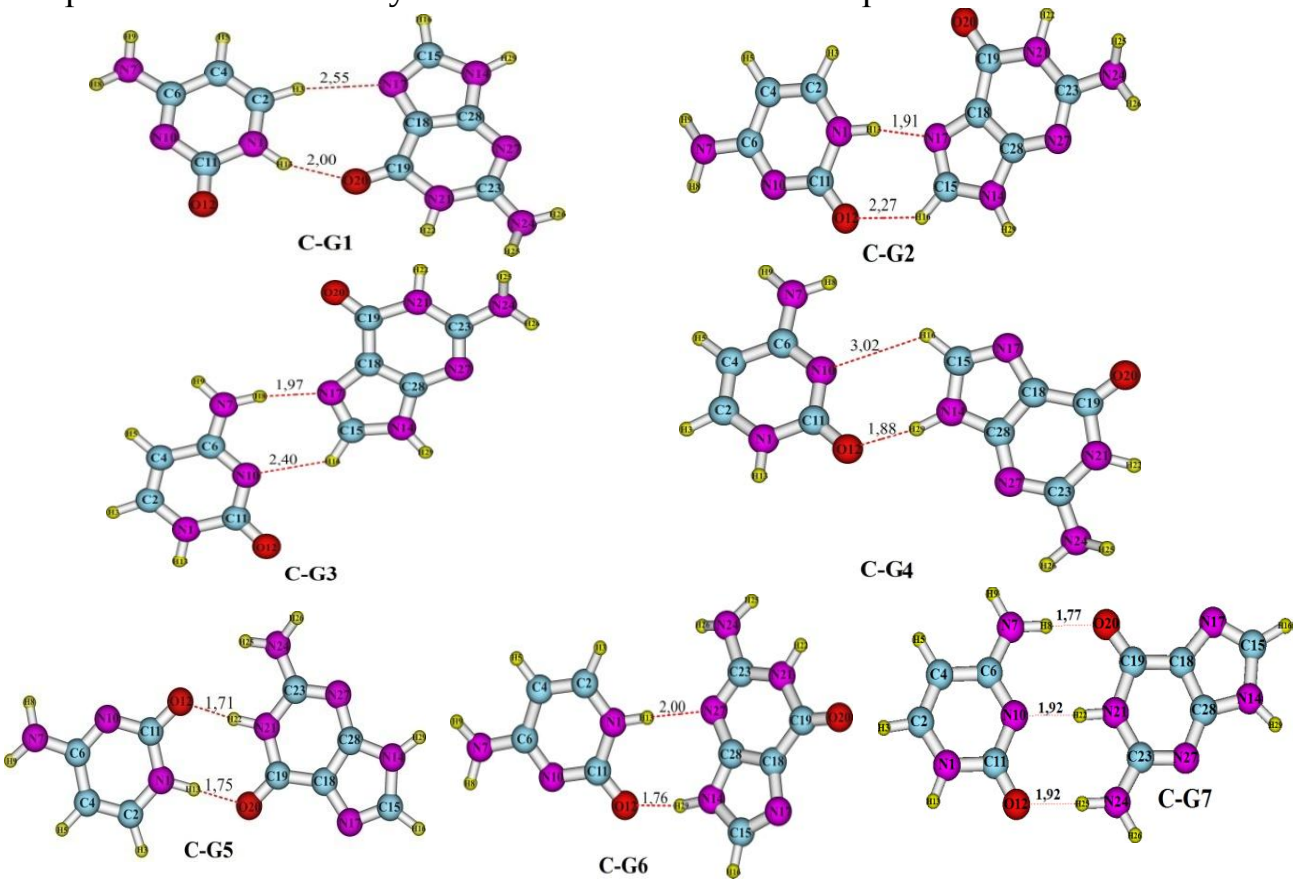
- Phân tích AIM thu được các biểu thức liên hệ giữa năng lượng tương tác và mật độ động năng, mật độ thế năng trong các phức: $\Delta E^* \approx 0{,}48V(r)$ và $\Delta E^* \approx -0{,}44G(r)$. Theo đó năng lượng liên kết của liên kết hydro $C_{sp3}$–H···O rất nhỏ, chỉ khoảng 3-4 kJ.mol$^{-1}$, nhỏ hơn liên kết $C_{sp2}$–H···O với khoảng 4-9 kJ.mol$^{-1}$ và N–H···N khoảng 14 kJ.mol$^{-1}$. Liên kết hydro $C_{sp}$–H···O có năng lượng liên kết âm nhất, khoảng 11-21 kJ.mol$^{-1}$. Các liên kết đều thuộc liên kết hydro yếu và trung bình.

- Đáng chú ý, phân tích SAPT2+ chỉ ra hợp phần hấp dẫn tĩnh điện chiếm ưu thế so với hợp phần cảm ứng và phân tán trong việc làm bền tất cả các phức RCHO···XCN.

- Các kết quả cũng chỉ ra độ bền liên kết hydro tỉ lệ thuận, và mức chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của liên kết C/N–H tham gia vào liên kết hydro tỉ lệ nghịch với độ phân cực của nó và độ bazơ pha khí của phần tử nhận proton trong monome ban đầu.

### 3.8. Nghiên cứu cấu trúc, độ bền và liên kết hydro trong tương tác giữa cytosine và guanine

Để tiếp tục nghiên cứu về sự hình thành, đánh giá độ bền và loại liên kết hydro C/N–H···O/N, hệ phức tương tác giữa cytosine và guanine đã được lựa chọn để thực hiện. Cấu trúc bền, ký hiệu và khoảng cách tương tác đối với các phức giữa cytosine và guanine tại mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(2d,2p) được chỉ ra ở hình 3.20. Sự hình thành phức giữa cytosine và guanine là kết quả của sự tồn tại liên kết hydro C/N–H···O/N. Năng lượng tương tác của các phức thu được đều khá âm, trong khoảng từ -7,4 đến -22,7 kcal.mol$^{-1}$ khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE, minh chứng các phức hình thành của tương tác giữa cytosine và guanine rất bền. DPE của liên kết N24-H25, N1–H13, N7–H8, N14–H29 lần lượt là 338,8; 356,2; 354,1 và 337,1 kcal.mol$^{-1}$, còn DPE của liên kết C2–H3 và C15–H16 lần lượt là 370,2 và 379,1 kcal.mol$^{-1}$. Giá trị PA tại nguyên tử O/N giảm dần theo thứ tự N17 (229,9 kcal.mol$^{-1}$) > N10 (228,6 kcal.mol$^{-1}$) > O12 (221,4 kcal.mol$^{-1}$) > O20 (216,4 kcal.mol$^{-1}$) > N27 (312,1 kcal.mol$^{-1}$). Kết quả này cho thấy liên kết hydro N–H···O/N quyết định độ bền của phức so với liên kết hydro C–H···O/N khi hình thành phức.




**Hình 3.20.** Cấu trúc bền của phức tương tác giữa cytosine và guanine

Kết quả bảng 3.41 cho thấy, các liên kết hydro kiểu C/N–H···O/N trong các phức trên là liên kết hydro chuyển dời đỏ. Đáng chú ý, sự chuyển dời đỏ của N–H trong liên kết hydro N–H···O/N lớn hơn rất nhiều so với C–H trong C–H···O/N (bảng 3.41),

phù hợp độ phân cực liên kết N–H lớn hơn nhiều so với liên kết C–H. Trái lại, liên kết hydro chuyển dời xanh C15–H16···N10 được phát hiện trong phức **C-G4**. Năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử của sự chuyển electron từ n(O/N) đến σ*(C/N–H) của liên kết hydro N–H···O/N vượt trội so với liên kết hydro C–H···O/N, minh chứng liên kết hydro N–H···O/N bền hơn, đóng vai trò quyết định hơn so với liên kết hydro C–H···O/N trong việc làm bền các phức tương tác giữa cytosine với guanine. Phân tích AIM cũng cho thấy, năng lượng liên kết hydro N–H···O/N khoảng 4,7-13,3 kcal.mol$^{-1}$, lớn hơn rất nhiều so với liên kết hydro C–H···O/N (0,6-2,7 kcal.mol$^{-1}$).

**Bảng 3.41**. Sự thay đổi độ dài liên kết (Δr), tần số dao động hóa trị (Δν) của liên kết C–H, N–H và phân tích NBO của các phức

| Phức | Liên kết hydro | Δr(C/N–H) (Å) | Δν(C/N–H) (cm$^{-1}$) | EDT (e) | $E_{inter}$ [a)] (kcal.mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| **C-G1** | C2–H3···N17 | 0,002 | -13,5 | -0,020 | 2,0 |
| | N1–H13···O20 | 0,007 | -106,6 | | 6,5 |
| **C-G2** | N1–H13···N17 | 0,020 | -369,8 | -0,030 | 16,7 |
| | C15–H16···O12 | 0,002 | -17,3 | | 2,6 |
| **C-G3** | N7–H8···N17 | 0,017 | -318,6 | -0,020 | 13,2 |
| | C15–H16···N10 | 0,002 | -18,7 | | 2,5 |
| **C-G4** | C15–H16···N10 | -0,001 | 10,7 | 0,035 | 0,4 |
| | N14–H29···O12 | 0,016 | -284,3 | | 13,9 |
| **C-G5** | N21–H22···O12 | 0,028 | -544,7 | 0,007 | 29,6 |
| | N1–H13···O20 | 0,029 | -505,0 | | 24,4 |
| **C-G6** | N1–H13···N27 | 0,017 | -319,7 | 0,010 | 13,1 |
| | N14–H29···O12 | 0,025 | -441,0 | | 21,7 |
| **C-G7** | N24–H25···O12 | 0,0107 | -232,4 | 0,018 | 12,8 |
| | N21–H22···N10 | 0,0195 | -371,7 | | 20,0 |
| | N7–H8···O20 | 0,0265 | -506,8 | | 24,8 |

[a)] *Năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử chuyển electron từ n(O/N) →σ*(C/N–H)*

Tiến hành phân tích SAPT2+ cho thấy, độ bền các phức được đóng góp chính bởi hợp phần năng lượng tĩnh điện (khoảng 45-55%), phần còn lại do năng lượng cảm ứng (21-32%), phân tán (12-17%), cảm ứng và cảm ứng-trao đổi bậc cao (5-10%).

**NHẬN XÉT**

- Các phức thu được rất bền với năng lượng tương tác từ -7,4 đến -22,7 kcal.mol$^{-1}$ khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE. Độ bền của các phức được đóng góp chủ yếu bởi liên kết hydro N–H···O/N hơn là C–H···O/N.

- Tất cả liên kết hydro N–H···O/N thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ mạnh do độ phân cực mạnh của liên kết N–H trong monome ban đầu, trong khi liên kết hydro C–H···O/N cũng thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ nhưng yếu hơn do liên kết C–H kém phân cực hơn liên kết N–H; ngoại trừ liên kết hydro C–H···N chuyển dời xanh yếu được phát hiện ở phức **C-G4**.

## KẾT LUẬN

Từ kết quả khảo sát của 8 hệ gồm 134 phức tại các mức lý thuyết cao và đáng tin cậy, chúng tôi rút ra một số điểm nổi bật sau đây:

**1)** Đã phát hiện các liên kết hydro chuyển dời xanh C–H···O/N và chuyển dời đỏ O–H···O/N, N–H···O/N và C–H···O/N trong các hệ phức nghiên cứu. Sự có mặt và độ bền của chúng còn được nghiên cứu, đánh giá trong hệ tương tác của cytosine với guanine. Các tương tác yếu như tương tác chalcogen-chalcogen, p···π*, π···π* và tương tác axit-bazơ Lewis cũng được tìm thấy trong một số hệ tương tác. Đáng chú ý, sự đóng góp của tương tác π···π* tới sự hình thành phức của các phân tử ưa $CO_2$ và $CO_2$ được phát hiện lần đầu tiên trong hệ phức của ethylene với $CO_2$. Phát hiện sự tồn tại liên kết hydro chuyển dời xanh kiểu C–H···O trong các phức giữa methanol và ethanol với $CO_2$ - chưa từng được công bố trước đây.

**2)** Mức độ rút ngắn liên kết và tăng tần số dao động hóa trị của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro C–H···O/N tỉ lệ nghịch với độ phân cực của liên kết C–H và độ bazơ pha khí của nguyên tử O(N) trong monome ban đầu, và phụ thuộc ít vào dạng hình học của phức. Sự chuyển dời đỏ ở các liên kết hydro kiểu O–H···O/N, N–H···N/O và C–H···O/N do bản chất tĩnh điện và mức độ chuyển dời đỏ tỉ lệ thuận với độ phân cực liên kết O/N/C–H và độ bazơ của nguyên tử O/N trong các phần tử cho và nhận proton tương ứng ban đầu.

**3)** Đã xác định được liên kết hydro C–H···O/N thuộc loại yếu với năng lượng bền hóa khoảng 3-11 $kJ.mol^{-1}$ và N–H···O/N thuộc loại trung bình với năng lượng bền hóa khoảng 14-50 $kJ.mol^{-1}$. Đáng chú ý, liên kết hydro chuyển dời đỏ $C_{sp}$–H···O với năng lượng bền hóa lên tới 21 $kJ.mol^{-1}$, thuộc loại liên kết hydro trung bình, được phát hiện trong hệ phức tương tác của các carbonyl và cyanide. Như vậy, nhìn chung liên kết hydro N–H···O/N bền hơn so với liên kết hydro C–H···O/N.

**4)** Đối với các monome $C_2H_3X$, XCH=CHX, $XCH_2OH$, $CH_3SZCHR_2$, $CH_3COCHR_2$, XNHCHO, RCHO, XCN, khi X được thay thế bằng các halogen (F, Cl, Br), độ bền các phức thu được hầu như thay đổi không đáng kể; tuy nhiên độ bền các phức tăng khi X được thay thế bằng các nhóm thế $CH_3$ và $NH_2$ so với các phức tương ứng khi X là H.

**5)** Các hợp phần năng lượng đóng góp vào độ bền tương tác và độ bền phức được phân tích chi tiết theo phương pháp SAPT2+ cho thấy độ bền các phức được đóng góp chủ yếu bởi ba hợp phần năng lượng: tĩnh điện, cảm ứng và phân tán, trong đó hợp phần tĩnh điện đóng vai trò quan trọng hơn, hai hợp phần cảm ứng và phân tán đóng vai trò tương đương nhau.

**6)** Các tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C, C-X···C, O=C···O hay >S=Z···C (Z= O, S) được hình thành trong các hệ phức do có sự chuyển mật độ electron siêu liên hợp ngoại phân tử từ obitan n(O/S/X) đến π*(C=O/N). Các tương tác chalcogen-chalcogen Z=S···O (Z= O, S) hình thành trong hệ nghiên cứu do sự chuyển mật độ electron từ n(O) sang obitan π*(Z=S). Đặc biệt các tương tác p···π* và π···π* hình thành trong hệ phức với $CO_2$ do sự chuyển mật độ electron từ n(O) đến π*(C=O), sự chuyển qua lại giữa các obitan π(C=C) và π(C=O) và đóng góp đáng kể vào độ bền phức.

# DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

1. Đỗ Thanh Hiền, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế (2012), "Sự chuyển dời xanh của liên kết C-H và N-H trong các phức giữa đimetyl ete và dẫn xuất thế halogen của nó với HNO", *Tạp chí Hóa học*, 50(3), 295-300.
2. Trần Thị Phương Oanh, Võ Thúy Phượng, Nguyễn Ngọc Trí, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Tiến Trung (2013), "Nghiên cứu lý thuyết tương tác của $XCH_2OH$ (X = H, $CH_3$, F, Cl, Br) với $CO_2$", *Tạp chí Hóa học*, 51(3), 327-331.
3. Vo Thuy Phuong, Nguyen Thi Thu Trang, Vien Vo, Nguyen Tien Trung (2014), "A comparative study on interaction capacity of $CO_2$ with the >S=O and >S=S groups in some doubly methylated and halogenated derivatives of $CH_3SOCH_3$ and $CH_3SSCH_3$", *Chemical Physics Letters*, 598, 75-80.
4. Ho Quoc Dai, Nguyen Ngoc Tri, Nguyen Thi Thu Trang, Nguyen Tien Trung (2014), "Remarkable effects of substitution on stability of complexes and origin of the C-H···O(N) hydrogen bonds formed between acetone's derivative and $CO_2$, XCN (X = F, Cl, Br)", *RSC Advances*, 4, 13901-13908.
5. Phạm Ngọc Khánh, Ngô Thị Thanh Phương, Nguyễn Lê Tuấn, Phạm Vũ Nhật, Trần Thành Huế, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Tiến Trung (2015), "Nghiên cứu vai trò của các tương tác trong việc làm bền các phức giữa $CO_2$ với $C_2H_3X$ (X = H, F, Cl, Br)", *Tạp chí Hóa học*, 53(1), 17-22.
6. Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Ngọc Trí, Nguyễn Mai Phượng, Nguyễn Tiến Trung (2015), "Ảnh hưởng của nhóm thế đến liên kết hydro chuyển dời xanh trong các phức của sự tương tác giữa RCHO với $CH_3CHO$ (R = H, F, Cl, Br, $CH_3$, $NH_2$)", *Tạp chí Hóa học*, 53(4), 409-413.
7. Nguyễn Thị Thu Trang, Trần Thành Huế, Nguyễn Tiến Trung (2015), "Nghiên cứu liên kết hydro và độ bền của phức tương tác giữa $NH_2CHO$ và XNHCHO (X = F, Cl, Br, $CH_3$) với $H_2O$ bằng phương pháp hóa học lượng tử", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 53(1B), 413-422.
8. Vũ Hữu Tú, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Tiến Trung (2016), "Nghiên cứu lý thuyết tương tác giữa cytosine và guanine: cấu trúc, độ bền và liên kết hydro", *Tạp chí Hóa học*, 54(5e1,2), 160-165.
9. Nguyen Tien Trung, Nguyen Thi Thu Trang, Vu Thi Ngan, Duong Tuan Quang, Minh Tho Nguyen (2016), "Complexes of carbon dioxide with dihalogenated ethylenes: structure, stability and interaction", *RSC Advances*, 6, 31401-31409.
10. Nguyen Ngoc Tri, Nguyen Thi Hong Man, Nguyen Le Tuan, Nguyen Thi Thu Trang, Duong Tuan Quang, Nguyen Tien Trung (2017), "Structure, stability and interactions in the complexes of cacbonyls with cyanides", *Theorytical Chemistry Accounts*, 136:10.