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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI – 2018

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 lý thuyết và Hóa lý
Mã số: 62.44.01.19

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
1: PGS.TS. NGUYỄN TIẾN TRUNG
2: PGS.TS. TRẦN THÀNH HUẾ

HÀ NỘI – 2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Nguyễn Tiến Trung và PGS.TS. Trần Thành Huế. Các số liệu và kết quả được đưa ra trong luận án là trung thực, được các đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa công bố trong các công trình nào khác.

Tác giả

Nguyễn Thị Thu Trang

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành luận án này, tôi đã nhận được sự quan tâm, giúp đỡ của các thầy cô giáo, các tập thể, cá nhân cùng bạn bè đồng nghiệp.

Với lòng kính trọng và khâm phục, tôi xin trân trọng cảm ơn PGS. TS. Nguyễn Tiến Trung đã nhiệt tình hướng dẫn, chỉ bảo cho tôi suốt thời gian học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án này.

Với lòng biết ơn sâu sắc, tôi xin trân trọng cảm ơn PGS. TS. Trần Thành Huế, người thầy đã tận tình góp ý và động viên tôi trong suốt quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Ban Giám hiệu trường Đại học Quy Nhơn; khoa Hóa học, phòng Sau đại học, Bộ môn Hóa lý thuyết và Hóa lý trường Đại học Sư phạm Hà Nội; khoa Hóa học trường Đại học Quy Nhơn, đã giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi để tôi hoàn thành công trình nghiên cứu này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn các thầy, cô giáo Trung tâm Khoa học tính toán, trường đại học Sư phạm Hà Nội, cùng toàn thể các thầy cô, các bạn học viên Phòng Thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng, trường Đại học Quy Nhơn, đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi hoàn thành luận án.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc nhất đến gia đình, bạn bè và người thân đã luôn khuyến khích, giúp đỡ, động viên trong quá trình hoàn thành luận án này.

Hà Nội, ngày tháng năm 2018

Tác giả

Nguyễn Thị Thu Trang

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN

LỜI CẢM ƠN

DANH MỤC KÍ HIỆU, VIẾT TẮT

DANH MỤC CÁC BẢNG

DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, ĐỒ THỊ

MỞ ĐẦU 1

1. Lý do chọn đề tài 1

2. Mục đích nghiên cứu 5

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu 5

4. Những điểm mới của luận án 5

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án 6

6. Bố cục của luận án 7

Chương 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỌC LƯỢNG TỬ 8

1.1. Phương trình Schrödinger 8

1.2. Toán tử Hamilton của hệ nhiều electron 8

1.3. Hàm sóng của hệ nhiều electron 9

1.4. Bộ cơ sở 10

***1.4.1. Hàm cơ sở* 10**

***1.4.2 Một số khái niệm và phân loại bộ hàm cơ sở* 11**

1.4.2.1. Một số khái niệm cơ bản **11**

1.4.2.2. Phân loại bộ hàm cơ sở **11**

1.5. Sai số do chồng chất bộ cơ sở (BSSE) 13

1.6. Một số phương pháp tính gần đúng hóa học lượng tử 14

***1.6.1. Sự tính bán kinh nghiệm* 14**

***1.6.2. Các phương pháp tính từ đầu ab-initio* 14**

1.6.2.1. Phương pháp Hartree-Fock **14**

1.6.2.2. Phương pháp nhiễu loạn Moller-Plesset (MPn) **16**

1.6.2.3. Phương pháp tương tác chùm (CC) **18**
1.6.3. Thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory – DFT)]... **19**
1.6.3.1. Định lý Hohenberg-Kohn **19**
1.6.3.2. Phương pháp Kohn-Sham (KS) **20**
1.7. Thuyết AIM **24**
1.8. Obitan phân tử khu trú (LMO), obitan thích hợp (NO), obitan nguyên tử thích hợp (NAO) và obitan liên kết thích hợp (NBO) **27**
1.8.1. Obitan phân tử khu trú (LMO) **27**
1.8.2. Obitan thích hợp, obitan nguyên tử thích hợp và obitan liên kết thích hợp **28**
1.9. Thuyết nhiễu loạn phù hợp đối xứng SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory) **29**
Chương 2. TỔNG QUAN VỀ TƯƠNG TÁC YẾU, LIÊN KẾT HYDRO VÀ HỆ CHẤT NGHIÊN CỨU **32**
2.1. Tổng quan về tương tác yếu **32**
2.1.1. Tương tác ion-lưỡng cực **34**
2.1.2. Tương tác lưỡng cực-lưỡng cực hay còn gọi là tương tác Keesom (Willem Hendrik Keesom đưa ra 1921) **34**
2.1.3. Tương tác Van der Waals **35**
2.1.4. Tương tác vỏ đóng (closed-shell interaction) **36**
2.1.5. Tương tác cation-π **38**
2.1.6 Tương tác anion-π **38**
2.1.7. Tương tác π-π **39**
2.2. Thuyết Axit-bazơ Lewis **39**
2.2.1. Một số khái niệm và định nghĩa axit-bazơ Lewis **39**
2.2.2. Ý nghĩa, tầm quan trọng của thuyết axit-bazơ Lewis **41**
2.3. Tổng quan về liên kết hydro **41**
2.3.1. Tầm quan trọng của liên kết hydro **41**
2.3.2. Khái niệm và phân loại liên kết hydro **42**

2.3.3. Liên kết hydro chuyển dời đỏ và liên kết hydro chuyển dời xanh .. **44**
2.3.4. Phương pháp nghiên cứu liên kết hydro **46**
2.3.4.1. Phương pháp thực nghiệm **46**
2.3.4.2. Phương pháp lý thuyết **47**
2.4. Hệ chất nghiên cứu **48**
2.4.1. Đối tượng nghiên cứu **48**
2.4.2. Phương pháp nghiên cứu **50**
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN **52**
3.1. Tương tác giữa ethylene, dẫn xuất thế mono (C_2H_3X) và dihalogen (XCH=CHX) của ethylene với CO_2 ..... **52**
3.1.1. Tương tác giữa ethylene và CO_2 ..... **52**
3.1. 2. Tương tác của C_2H_3X với CO_2 ..... **55**
3.1.2.1. Dạng hình học, phân tích AIM và năng lượng tương tác **55**
3.1.2.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị **59**
3.1.2.3. Phân tích NBO **60**
3.1.3. Tương tác của XCH=CHX (X = F, Cl, Br) với CO_2 ..... **62**
3.1.3.1. Dạng hình học, năng lượng tương tác và phân tích AIM **62**
3.1.3.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị **68**
3.1.3.3. Phân tích NBO **69**
3.2. Phức tương tác giữa XCH_2OH (X = H, CH_3, F, Cl, Br) với CO_2 ..... **72**
3.2.1. Các phức giữa methanol và ethanol với CO_2 ..... **72**
3.2.2. Các phức giữa XCH_2OH (X = F, Cl, Br) với CO_2 ..... **74**
3.2.2.1. Dạng hình học, năng lượng tương tác, phân tích AIM **74**
3.2.2.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị và phân tích NBO **76**
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 ..... **78**
3.3.1. Tương tác của CH_3SZCH_3 (Z = O, S) với CO_2 ..... **78**

3.3.2. Tương tác của CH_3SZCHX_2 (X = H, CH_3, F, Cl, Br; Z = O, S) với CO_2 ..... **81**
3.3.2.1. Dạng hình học, năng lượng tương tác và phân tích AIM **81**
3.3.2.2. Sự thay đổi độ dài liên kết C–H và tần số dao động hóa trị của nó **83**
3.3.2.3. Phân tích NBO **84**
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) **86**
3.4.1. Tương tác của CO_2 với CH_3COCHR_2 (R = CH_3, H, F, Cl, Br) **86**
3.4.2. Tương tác của XCN (X = F, Cl, Br) với CH_3COCHR_2 (R = H, CH_3, F, Cl, Br) **92**
3.5. Phức tương tác giữa NH_2CHO và XNHCHO với H_2O **97**
3.5.1. Phức giữa NH_2CHO với H_2O **97**
3.5.2. Phức giữa XNHCHO (X= F, Cl, Br, CH_3) với H_2O **100**
3.5.3. Phân tích SAPT **105**
3.6. Phức tương tác giữa RCHO (R = H, CH_3, F, Cl, Br) với CH_3CHO ... **108**
3.6.1. Dạng hình học, năng lượng tương tác và phân tích AIM **108**
3.6.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị **111**
3.6.3. Phân tích NBO **112**
3.7. Cấu trúc, độ bền và năng lượng tương tác trong các phức của carbonyl và cyanide **114**
3.7.1. Cấu trúc hình học và năng lượng tương tác **114**
3.7.2. Sự thay đổi độ dài liên kết C/N–H và tần số dao động hóa trị của chúng **119**
3.7.3. Phân tích SAPT và các hợp phần năng lượng tương tác **121**
3.7.4. Mối quan hệ giữa năng lượng tương tác và mật độ động năng, mật độ thế năng qua phân tích AIM **123**
3.7.5. Phân tích NBO **127**

3.8. Nghiên cứu cấu trúc, độ bền và liên kết hydro trong tương tác giữa cytosine và guanine **130**

Để hiểu rõ hơn cấu trúc hình học bền, độ bền và so sánh vai trò của các liên kết hydro C–H···O/N và N–H···O/N trong các bazơ nitơ, chúng tôi khảo sát tương tác của cytosine và guanine. **130**

3.8.1. Cấu trúc hình học và năng lượng tương tác **130**

3.8.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của liên kết C–H, N–H và phân tích NBO **134**

3.8.3. Phân tích SAPT **135**

3.8.4. Phân tích AIM **136**

KẾT LUẬN **140**

KIẾN NGHỊ VỀ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

TÀI LIỆU THAM KHẢO

PHỤ LỤC

DANH MỤC KÍ HIỆU, VIẾT TẮT

Δr (Å)	Độ biến thiên độ dài liên kết
$\Delta\sigma^*$(e)	Độ biến thiên mật độ electron trên obitan phản liên kết
ΔE_{intra} (kJ.mol^{-1})	Độ biến thiên năng lượng tương tác siêu liên hợp nội phân tử
Δ%s (%)	Độ biến thiên phần trăm đặc trưng s của nguyên tử
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Độ biến thiên tần số dao động hóa trị
r (Å)	Độ dài liên kết
$\angle$ (^{o})	Góc liên kết
R (Å)	Khoảng cách giữa hai nguyên tử
$\nabla^2(\rho(r))$ (au)	Laplacian tại điểm tới hạn liên kết
G(r) (au)	Mật độ động năng tại điểm tới hạn liên kết
ρ(r) (au)	Mật độ electron tại điểm tới hạn liên kết
H(r) (au)	Mật độ năng lượng tổng tại điểm tới hạn liên kết
V(r) (au)	Mật độ thế năng tại điểm tới hạn liên kết
ΔE (kJ.mol^{-1})	Năng lượng tương tác hiệu chỉnh ZPE
ΔE^* (kJ.mol^{-1})	Năng lượng tương tác hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE
E_{inter} (kJ.mol^{-1})	Năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử
λ_i (au)	Trị riêng của ma trận mật độ Hessian
AIM (Atoms In Molecules)	Nguyên tử trong phân tử
BCP (Bond Critical Points)	Điểm tới hạn liên kết
BSHB (Blue-shifting Hydrogen Bond)	Liên kết hydro chuyển dời xanh
BSSE (Basis Set Superposition Error)	Sai số do chồng chất bộ cơ sở
CCSD (Coupled-Cluster Singles and Doubles method)	Phương pháp đơn và cặp đôi tương tác chùm
DPE (Deprotonation Enthalpy)	Năng lượng tách proton
EDT (Electron Density Transfer)	Sự chuyển mật độ điện tích
MP2 (Møller-Plesset 2)	Phương pháp nhiễu loạn bậc 2
NAO (Natural Atom Orbital)	Obitan nguyên tử thích hợp
NBO (Natural Bond Orbital)	Obitan liên kết thích hợp
NO (Natural Orbitai)	Obitan thích hợp

PA (Proton Affinity)	Ái lực proton
RCP (Ring Critical Points)	Điểm tới hạn vòng
RSHB (Red-shifting Hydrogen Bond)	Liên kết hydro chuyển dời đỏ
SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory)	Thuyết nhiễu loạn phù hợp đối xứng
ZPE (Zero-Point vibrational Energy)	Năng lượng dao động điểm zero (không)

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1. Các đại lượng tiêu biểu khi phức hình thành.....53

Bảng 3.2. Khoảng cách tương tác (Å) và năng lượng tương tác (kJ.mol^{-1}).....57

Bảng 3.3. Enthalpy tách proton (DPE) của liên kết C–H và ái lực proton (PA) 58

Bảng 3.4. Sự thay đổi độ dài (Δr, mÅ), tần số dao động hóa trị (Δν, cm^{-1}) của các liên kết C–H tham gia liên kết hydro trong các phức so với monome ban đầu.....59

Bảng 3.5. Phân tích NBO ở MP2/aug-cc-pVDZ.....61

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).....64

Bảng 3.7. Phân tích AIM của các phức.....65

Bảng 3.8. PA(X) và DPE(C–H) (kJ.mol^{-1}) của XCH=CHX (X = H, F, Cl, Br).....67

Bảng 3.9. Sự thay đổi độ dài liên kết C–H (Δr, mÅ) và tần số dao động hóa trị (Δν, cm^{-1}) trong các phức 68

Bảng 3.10. Phân tích NBO của các phức XCH=CHX···CO_2 (X = F, Cl, Br) (MP2/aug-cc-pVDZ).....70

Bảng 3.11. Năng lượng tương tác, ái lực proton ở O2 và năng lượng tách proton của liên kết C1–H3 trong các dẫn xuất XCH_2OH tại MP2/6-311++G(2d,2p) (kJ.mol^{-1}) 76

Bảng 3.12. Sự thay đổi độ dài (Δr, mÅ), tần số dao động hóa trị (Δν, cm^{-1}) của các liên kết C1–H3 và O2–H4 tham gia liên kết hydro trong các phức so với monome ban đầu.....76

Bảng 3.13. Phân tích NBO ở MP2/6-311++G(2d,2p).....77

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···CO_2 79

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}) 82

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) 83

Bảng 3.17. Phân tích NBO của các phức $CH_3SZCHX_2 \cdots CO_2$ tại mức MP2/6-311++G(2d,2p) 84

Bảng 3.18. Năng lượng tương tác hiệu chỉnh ZPE, hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE của các phức trong hình 3.10 (đơn vị kJ.mol^{-1}) 86

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 hóa trị (Δν, cm^{-1}) của liên kết C7–H8 trong các phức so với monome ban đầu 89

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}) 89

Bảng 3.21. Phân tích NBO cho các phức $CH_3COCHR_2 \cdots CO_2$ 91

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 hóa trị (cm^{-1}) của liên kết C7–H8 trong các phức so với trong monome ban đầu 93

Bảng 3.23. Phân tích NBO cho tất cả các phức tại MP2/6-311++G(2d,2p) 94

Bảng 3.24. Năng lượng tương tác (ΔE, ΔE^*, kJ.mol^{-1}), năng lượng của một liên kết hydro ($E_{H\cdots O}$, kJ.mol^{-1}), sự thay đổi độ dài (Δr, Å) và tần số dao động hóa trị (Δν,cm^{-1}) của liên kết tham gia liên kết hydro so với trong monome ban đầu, và phân tích NBO của các phức giữa NH_2CHO và H_2O 99

Bảng 3.25. Năng lượng tương tác, khoảng cách tiếp xúc, năng lượng của một liên kết hydro của các phức giữa XNHCHO (X= F, Cl, Br, CH_3) với H_2O 102

Bảng 3.26. PA(O), DPE(N–H) và DPE(C–H) của XNHCHO tại B3LYP/aug-cc-pVTZ 103

Bảng 3.27. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của liên kết C/N/O–H tham gia vào liên kết hydro C/N/O–H···O và phân tích NBO của các phức XNHCHO···H_2O (X= F, Cl, Br, CH_3)..... 105
Bảng 3.28. Phân tích SAPT2+ cho các phức tại aug-cc-pVTZ (kJ.mol^{-1}) 106
Bảng 3.29. Các thông số tiêu biểu khi phức hình thành tại MP2/6-311++G(d,p) . 109
Bảng 3.30. Sự thay đổi độ dài liên kết (Δr, Å), tần số dao động hóa trị (Δν, cm^{-1}) của liên kết C–H tham gia liên kết hydro trong các phức ở hình 3.15 111
Bảng 3.31. Phân tích NBO của các phức RCHO···CH_3CHO (R = H, F, Cl, Br, CH_3, NH_2) 113
Bảng 3.32. Năng lượng tương tác (kJ.mol^{-1}) của các phức khảo sát..... 116
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..... 117
Bảng 3.34. Sự thay đổi độ dài liên kết (Å) và tần số dao động hóa trị (cm^{-1}) của liên kết C/N–H tham gia vào liên kết hydro trong các phức 119
Bảng 3.35. Các hợp phần của năng lượng SAPT2+ (kJ.mol^{-1}) với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVDZ..... 121
Bảng 3.36. Các số liệu phân tích AIM của các phức tại MP2/aug-cc-pVDZ..... 124
Bảng 3.37. Năng lượng tương tác (kJ.mol^{-1}) của các tiếp xúc tính theo biểu thức (*) và (**) trong các phức 126
Bảng 3.38. Một số kết quả phân tích NBO tại mức MP2/aug-cc-pVDZ..... 128
Bảng 3.39. Năng lượng tương tác của các phức giữa cytosine và guanine tại B3LYP/6-311++G(2d,2p)..... 132
Bảng 3.40. Kết quả phân tích DPE và PA (kcal.mol^{-1}) tại B3LYP/6-311++G(2d,2p) 133
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 134
Bảng 3.42. Kết quả phân tích SAPT2+ (kcal.mol^{-1})..... 135
Bảng 3.43. Các thông số phân tích AIM của các phức tại B3LYP/6-311++G(2d,2p) 138

DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, ĐỒ THỊ

Hình 2.1. Mô tả tương tác ion-lưỡng cực 34
Hình 2.2. Tương tác lưỡng cực-lưỡng cực trong hợp chất carbonyl..... 35
Hình 2.3. Mô tả sự hình thành lưỡng cực tức thời 35
Hình 2.4. Mô tả tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (tức thời) 36
Hình 2.5. Mô tả 3 loại tương tác vỏ đóng: a) tương tác aurophilic, b) liên kết halogen, c) liên kết thứ cấp 37
Hình 2.6. Mô tả obitan phân tử của tương tác thứ cấp và những tương tác tương ứng kiểu n → σ* 38
Hình 2.7. Kiểu tương tác π-π..... 39
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) 52
Hình 3.2. Các dạng hình học bền, hình học topo của các phức $CO_2 \cdots C_2H_3X$ (X = F, Cl, Br) 56
Hình 3.3. Giản đồ mật độ electron của các phức (isovalue = 0,002 au)..... 60
Hình 3.4. Hình học các phức hình thành giữa CO_2 và XCH=CHX (X = F, Cl, Br).... 63
Hình 3.5. Hình học topo của các phức giữa CO_2 với XCH=CHX (X = F, Cl, Br).. 66
Hình 3.6. Hình học tối ưu, hình học topo (AIM) của **D1** và **D2** (đơn vị khoảng cách Å) 73
Hình 3.7. Các dạng hình học bền, hình học topo của phức $XCH_2OH \cdots CO_2$ (X = F, Cl, Br) (khoảng cách có đơn vị Å) 75
Hình 3.8. Các dạng hình học bền của các phức giữa CH_3SZCH_3 (Z = O,S) và CO_2 79
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) 81
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) 87

Hình 3.11. Hình học bền của các phức giữa CH_3COCHR_2 (R= CH_3, F, Cl, Br) với CO_2 88
Hình 3.12. Dạng hình học bền và hình học topo của các phức giữa NH_2CHO với H_2O 98
Hình 3.13. Dạng hình học tối ưu và hình học topo của các phức giữa XNHCHO (X= F, Cl, Br, CH_3) với H_2O 101
Hình 3.14. Mối tương quan về năng lượng tương tác giữa hai phương pháp SAPT2+ và B3LYP 107
Hình 3.15. Dạng hình học bền của các phức RCHO···CH_3CHO (R = H, F, Cl, Br, CH_3, NH_2; X = F, Cl, Br) 108
Hình 3.16. Hình học topo của các điểm tới hạn trong các dạng phức V1 và V2 .. 109
Hình 3.17. Hình học tối ưu của các phức **C1(R-X)**, **C2(R-X)** và **C3(R-X)** tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ 115
Hình 3.18. Mối quan hệ của năng lượng tương tác giữa phương pháp SAPT2+/aug-cc-pVDZ và tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ trong các phức 123
Hình 3.19. Mối quan hệ của ΔE^*(CCSD(T)/aug-cc-pVTZ)), V(r) và G(r) với R(H) tại mức MP2/aug-cc-pVDZ 125
Hình 3.20. Cấu trúc bền của phức tương tác giữa cytosine và guanine 131
Hình 3.21. Hình học topo của các phức bền giữa cytosine và guanine tại B3LYP/6-311++G(2d,2p) 137

MỞ ĐẦU

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 [35], [39], [75], [94], [105], [112], [123]. 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 [31], [32], [42], [74], [91], [101], [131]. Đặc biệt, sự tồn tại hàng trăm ngàn liên kết hydro 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 [40], [124], [125].

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 [111] 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 [139]. 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 [28]. 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 [68]. 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 [69]. 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 [1], [2], [14], [94], [110], [120], [128]. 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 [120] 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 [36]. 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 [1], [2], [8], [9], [10], [11], [108], [110].

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 [8], [9], [10], [11], [108], [110]. 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 hydro C–H···O [1], [2], [8], [47], [58], [133], [134]. 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 [7], [9], [108], [109]. 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 [70], [102], [126], [127]. 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 [67], [78].

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***". Như vậy đề tài vừa có ý nghĩa khoa học, thời sự và vừa có ý nghĩa thực tiễn cao.

Luận án tập trung khảo sát sự hình thành, độ bền, bản chất liên kết hydro C/N–H···O và C/N–H···N, đồng thời xem xét các tương tác yếu khác trong một số hệ cơ bản giữa các phần tử cho proton là hydrocarbon như C_2H_3X, $C_2H_2X_2$ (X= H, F, Cl, Br), các hợp chất chứa nhóm chức như XCH_2OH, CH_3SZCHX_2, CH_3COCHX_2, NHXCHO, (X= H, CH_3, F, Cl, Br; Z = O, S), RCHO (R = H, CH_3, NH_2, F, Cl, Br) với các phần tử nhận proton như CO_2, XCN (X = F, Cl, Br), H_2O, CH_3CHO. Luận án cũng nghiên cứu liên kết hydro trong một số bazơ nitơ như cytosine, guanine. Việc khảo sát các hệ phức này giúp tìm hiểu bản chất và so sánh độ bền các loại liên kết hydro C/N–H···O/N nhằm đưa ra được mô hình giải thích nguồn gốc liên kết hydro chuyển dời xanh và phân loại liên kết hydro, đồng thời cũng giúp tìm hiểu các tương tác yếu hình thành trong quá trình tối ưu phức và đóng góp của chúng tới độ bền các phức.

Việc nghiên cứu dựa vào tính toán hóa học lượng tử, chủ yếu được thực hiện tại các mức lý thuyết cao với phương pháp nhiễu loạn MP2, phương pháp phiếm hàm mật độ B3LYP, phương pháp chùm tương tác CCSD(T) và những bộ hàm cơ sở chứa đồng thời hàm phân cực và hàm khuếch tán như 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(3df,2pd), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ. Các mức lý thuyết trên được chọn đều phù hợp với hệ nghiên cứu để đưa ra các thông số đáng tin cậy như độ dài liên kết, góc liên kết, năng lượng tương tác, mật độ electron ở các obitan, điện tích NBO, năng lượng tương tác

siêu liên hợp nội, ngoại phân tử, mật độ electron ρ(r), Laplacian $\nabla^2(\rho(r))$, mật độ thế năng, mật độ động năng ở các điểm tới hạn liên kết theo thuyết AIM…

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. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: Liên kết hydro và một số tương tác yếu như axit-bazơ Lewis, chalcogen-chalcogen…

Phạm vi nghiên cứu: Liên kết hydro C/N/O–H···O/N, tương tác axit-bazơ Lewis, tương tác chalcogen-chalcogen, p···π*, π···π* trong các phức hình thành của các hydrocarbon, một số hợp chất chứa nhóm chức như hydroxyl, carbonyl, amin, sulfonyl, thiosulfonyl và các dẫn xuất thế halogen, nhóm CH_3, NH_2 của chúng với các phần tử nhận proton như CO_2, H_2O, XCN; và phức của một số bazơ nitơ.

4. 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 methanol và ethanol 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.

5. 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 phát hiện lần đầu tiên sự đóng góp của tương tác π···π* đến độ bền các phức của 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 methanol và ethanol 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.

6. Bố cục của luận án

Mở đầu: giới thiệu lý do chọn đề tài, mục đích, đối tượng và phạm vi nghiên cứu, những điểm mới của luận án, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án.

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, thuyết nhiễu loạn phù hợp đối xứng SAPT.

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.

Kết quả và thảo luận: Trình bày các kết quả thu được về hình học các phức bền, độ bền của các phức; vai trò đóng góp của liên kết hydro, đặc biệt liên kết hydro C–H···O/N và N–H···O/N, và các tương tác yếu đến độ bền của phức. Trong phần này còn thảo luận và rút ra được vai trò các hợp phần năng lượng đóng góp đến độ bền của các liên kết hydro và tương tác yếu, và còn đánh giá về thứ tự độ bền của các tương tác. Trên cơ sở các kết quả đạt được và phân tích chi tiết, một số kết luận tiêu biểu về đặc trưng, phân loại và bản chất liên kết hydro, đặc biệt liên kết hydro chuyển dời xanh, và các tương tác yếu được rút ra.

Kết luận: Trình bày các kết quả nổi bật của luận án.

Các kết quả của luận án đã được công bố trong 10 bài báo đăng trên các tạp chí chuyên ngành, các hội nghị quốc gia (6 bài) và quốc tế (4 bài).

Chương 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỌC LƯỢNG TỬ

1.1. Phương trình Schrödinger [5]

Phương trình Schrödinger trạng thái dừng (trạng thái mà toán tử Hamilton $\hat{H}$ của hệ không phụ thuộc thời gian) là phương trình quan trọng nhất của hóa học lượng tử: $\hat{H}\Psi=E\Psi$ (1.1)

Đây là phương trình hàm riêng, trị riêng. Trong đó: Ψ là hàm riêng của toán tử $\hat{H}$, E là trị riêng của $\hat{H}$ ứng với hàm riêng Ψ. Hàm Ψ chỉ phụ thuộc vào tọa độ, có tính chất liên tục, xác định, đơn trị, khả vi và nói chung là phức. Hàm Ψ phải thỏa mãn điều kiện chuẩn hóa, nghĩa là: $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$. $|\Psi|^2$ xác định mật độ xác suất tìm thấy hệ trong phần tử thể tích $d\tau$ trong không gian cấu hình của hệ.

1.2. Toán tử Hamilton của hệ nhiều electron [97]

Xét hệ gồm M hạt nhân và N electron. Toán tử Hamilton là toán tử năng lượng toàn phần của hệ: $\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_n + U_{en} + U_{ee} + U_{nn}$ (1.2)

Trong hệ đơn vị nguyên tử có dạng:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.3)$$

Trong đó: $\hat{T}_{el}$ là toán tử động năng của electron;

$\hat{T}_n$ là toán tử động năng của hạt nhân;

U_{en} là toán tử thế năng tương tác hút của electron và hạt nhân;

U_{ee} là toán tử thế năng tương tác đẩy giữa các electron;

U_{nn} là toán tử thế năng tương tác đẩy giữa các hạt nhân;

A, B: kí hiệu cho hạt nhân A và B;

M_A: tỉ số khối lượng của hạt nhân A đối với khối lượng của 1 electron;

i, j: kí hiệu cho electron trong hệ;

Z_A, Z_B: số đơn vị điện tích các hạt nhân A và B tương ứng;

r_{ij}: khoảng cách giữa electron thứ i và thứ j;

r_{iA}: khoảng cách giữa electron thứ i và hạt nhân A;

R_{AB}: khoảng cách giữa hai hạt nhân A và B;

∇^2 là toán tử Laplace có dạng: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ (1.4)

1.3. Hàm sóng của hệ nhiều electron [4]

Hàm sóng toàn phần hệ có N electron có dạng tích Hartree của các hàm obitan-spin một electron:

$$\Psi_{elec}(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \chi_1(x_1).\chi_2(x_2) \ldots \chi_N(x_N) \quad (1.5)$$

Trong đó: $\chi_i(x_i) = \psi_i(\vec{r}).\eta(\sigma)$ là hàm obitan-spin thứ i của electron thứ i;

Như vậy, xác suất tìm thấy electron thứ nhất tại một điểm trong không gian độc lập với vị trí electron thứ hai. Trong thực tế, electron thứ nhất và hai đẩy nhau tức thời do tương tác đẩy Coulomb và electron thứ nhất sẽ tránh vùng không gian bị chiếm bởi electron thứ hai. Do đó, sự chuyển động của hai electron tương quan rõ ràng với nhau.

Để thỏa mãn nguyên lý phản đối xứng, hàm sóng toàn phần hệ N = 2n electron vỏ kín được viết dưới dạng một định thức Slater:

$$\Psi_{elec} = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \ldots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_n(2) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \ldots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.6)$$

Với $(N!)^{-1/2}$ là thừa số chuẩn hóa, được xác định từ điều kiện chuẩn hóa hàm sóng. Hàng của định thức (1.6) được ký hiệu tương ứng với thứ tự electron, và cột ứng với obitan-spin. Khi đổi tọa độ 2 electron tương ứng với sự hoán vị 2 hàng, sẽ làm thay đổi dấu của định thức. Nếu có 2 electron có cùng spin chiếm cùng 1 obitan thì tương ứng với hai cột của định thức bằng nhau và định thức sẽ bằng 0. Vì vậy, chỉ có tối đa 1 electron có thể chiếm một obitan-spin (nguyên lý loại trừ Pauli). Một định thức Slater gắn với tương quan trao đổi electron, có nghĩa rằng sự chuyển động

của hai electron với spin song song tương quan nhau. Tuy nhiên, chuyển động của những spin đối song chưa được xét đến, mặc dù đây là sự đóng góp chính đến năng lượng tương quan. Vì vậy, thông thường ta gọi một hàm sóng định thức đơn slater là một hàm sóng không tương quan. Đối với hệ kín (N = 2n electron), hàm sóng một định thức Slater có thể mô tả trạng thái của hệ, còn đối với hệ mở có số lẻ electron (N = (2n+1) electron) hàm sóng phải là tổ hợp tuyến tính của nhiều định thức Slater.

1.4. Bộ cơ sở [44], [48], [50]

1.4.1. Hàm cơ sở

Một bộ cơ sở bao gồm nhiều hàm cơ sở, bộ cơ sở càng lớn việc miêu tả electron trong hệ càng gần với thực tế, mức độ gần đúng càng tốt và ngược lại.

Để giải phương trình Schrödinger cho phân tử, người ta thực hiện phép tính gần đúng sử dụng các MO-LCAO: $\Psi_i = \sum_{\upsilon=1}^{n} C_{\upsilon i}\Phi_i$ (1.7)

$C_{\upsilon i}$ là các hệ số tổ hợp; Φ_i là các AO cơ sở. Tập hợp các hàm Φ_i được gọi là bộ cơ sở. Mỗi AO cơ sở gồm phần bán kính và phần góc: $\Phi(r,\theta,\varphi) = R(r).Y(\theta,\varphi)$ (1.8)

Theo cách biểu diễn toán học khác nhau của phần bán kính ta có các loại bộ hàm cơ sở khác nhau. Có hai loại hàm cơ sở thường được sử dụng trong tính toán cấu trúc electron:

Obitan kiểu Slater–STO (Slater Type Obitals): $\Phi^{STO}=C^{S}.e^{-\eta|r-R_A|}$ (1.9)

Obitan Gaussian–GTO (Gaussian Type Obitals): $\Phi^{GTO}=C^{G}.e^{-\alpha|r-R_A|^2}$ (1.10)

Trong đó: r là tọa độ obitan; R_A là tọa độ hạt nhân nguyên tử A; C^S, C^G là các hệ số (bao gồm phần góc); η, α là thừa số mũ của các STO và GTO tương ứng, là các số dương xác định sự khuếch tán hay "kích thước" của hàm.

Nhược điểm của hàm STO là khi dùng để tính những tích phân 2 electron nhiều tâm (nhiều nguyên tử) thì rất phức tạp. Những phép tính này được đơn giản rất nhiều khi dùng hàm GTO. Tuy nhiên, hàm Gaussian mô tả không tốt electron ở gần nhân và cả ở những khoảng cách lớn xa nhân vì $\left.\frac{d\Phi^{GTO}}{dr}\right|_{r=R_A} = 0$ (1.11) nhưng

cực trị của hàm sóng không phải đạt được tại hạt nhân, và khi $r \rightarrow \infty$ thì Φ^{GTO} giảm quá nhanh.

1.4.2 Một số khái niệm và phân loại bộ hàm cơ sở

1.4.2.1. Một số khái niệm cơ bản

- *Bộ cơ sở hóa* trị (valence basis set): chỉ gồm các obitan vỏ hóa trị. Ví dụ: H: 1s; C: 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

- *Bộ cơ sở tối thiểu* (minimum basis set): gồm những obitan hóa trị và các obitan vỏ trong. Ví dụ: H: 1s; C: 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

- *Bộ cở sở mở rộng (extended basic set)*: là tập cơ sở tối thiểu bao gồm thêm các obitan của lớp vỏ bên ngoài vỏ hóa trị (obitan ảo – virtual obitan).

- *Bộ cơ sở hóa trị tách* (split valence basis set): bộ cơ sở gồm các obitan vỏ hóa trị và các obitan này được nhân lên nhiều lần (có thể nhân đôi, hai, ba, bốn...) làm thay đổi kích thước obitan. Ví dụ: H: 1s, 1s'; C: 1s, 2s, 2s', $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $2p_x$' , $2p_y$' , $2p_z$'.

- *Hàm phân cực:* thêm các hàm có mômen góc lớn hơn cho nguyên tử nặng và/hoặc nguyên tử hydro H vào bộ cơ sở hóa trị tách làm thay đổi hình dạng obitan.

- *Hàm khuếch tán:* là những hàm s và p có kích thước lớn, mô tả các obitan trong không gian lớn hơn. Bộ cơ sở có hàm khuếch tán quan trọng với những hệ có electron ở xa hạt nhân như phân tử có đôi electron riêng, các anion, những hệ có điện tích âm đáng kể, trạng thái kích thích, hệ có thế ion hóa thấp và hệ tương tác yếu.

1.4.2.2. Phân loại bộ hàm cơ sở

Khai triển các cách tổ hợp ở (1.11) thu được nhiều bộ cơ sở rút gọn khác nhau. Hiện nay có nhiều kiểu bộ cơ sở, tuy nhiên, chúng tôi xin nêu một vài bộ cơ sở thường được sử dụng nhất trong tính toán cấu trúc electron với kết quả tương đối tốt.

❖ ***Bộ cơ sở kiểu Pople:***

▪ *Bộ cơ sở STO-nG*: tổ hợp 01 STO với *n* PGTO, với *n* = 2÷6. Thực tế *n* > 3, kết quả rất ít thay đổi so *n* = 3, do đó bộ hàm STO-3G được sử dụng rộng rãi nhất và cũng là bộ cơ sở cực tiểu.

▪ *Bộ cơ sở k-nlmG*: với *k* là số hàm PGTO dùng làm obitan lõi, bộ số *nlm* vừa chỉ số hàm obitan vỏ hóa trị được phân chia thành, vừa chỉ số hàm PGTO được sử dụng tổ hợp. Mỗi bộ hàm lại có thể thêm hàm khuếch tán, hàm phân cực hoặc cả hai. Hàm khuếch tán thường là hàm s- và hàm p- đặt trước chữ G, kí hiệu bằng dấu "+" hoặc "++"; dấu "+" thứ nhất thể hiện việc thêm 1 bộ hàm khuếch tán s và p trên các nguyên tử nặng, dấu "+" thứ hai chỉ ra việc thêm hàm khuếch tán s cho nguyên tử H. Hàm phân cực được chỉ ra sau chữ G, kí hiệu bằng chữ thường (hoặc dấu * và **).

Ví dụ: 6-311++G(3df,2pd) là bộ cơ sở hoá trị tách ba. Trong đó 6 hàm CGF dùng cho phần lõi được tổ hợp từ 6 nguyên hàm Gauss và 5 nguyên hàm Gauss tổ hợp lại để có 3 hàm CGF dùng cho phần vỏ hóa trị thứ nhất (với C là 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), 1 hàm CGF dùng cho phần vỏ hoá trị thứ 2 (với C là 2s', $2p_x$', $2p_y$', $2p_z$'), 1 hàm CGF dùng cho phần vỏ hóa trị thứ 3 (với C là 2s'', $2p_x$'', $2p_y$'', $2p_z$''), thêm hàm khuếch tán s-, p- đối với nguyên tử nặng và hàm khuếch tán s- cho nguyên tử hydro; thêm ba hàm d, một hàm f cho nguyên tử nặng và hai hàm p, một hàm d cho nguyên tử H.

❖ ***Bộ cơ sở phù hợp tương quan (correlation consistent basis set):***

Gồm các loại bộ cơ sở: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-PVQZ, cc-pV5Z và cc-pV6Z (correlation consistent polarized Valence Double/ Triple/ Quadruple/ Quintuple/ Sextuple Zeta). Nhìn chung, các bộ cơ sở trên được hình thành nhờ vào việc thêm các hàm phân cực nhằm tăng không gian để mô tả tốt hơn vị trí phân bố của electron. Những bộ cơ sở cc sau đó được bổ sung những hàm khuếch tán và chúng được ký hiệu aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z. Những bộ cơ sở này cho kết quả tính toán rất tốt và tất nhiên mô tả tốt đối với những hệ tương tác yếu, không cộng hóa trị.

❖ ***Bộ cơ sở phù hợp phân cực (polarization consistent basis set):***

Được phát triển tương tự như bộ cơ sở phù hợp tương quan (cc), ngoại trừ chúng được dùng chỉ cho phương pháp DFT. Tên gọi cho thấy các bộ cơ sở này chỉ hướng vào việc mô tả sự phân cực của mật độ electron trên nguyên tử hơn là mô tả

năng lượng tương quan. Có các loại hàm phù hợp phân cực như sau: pc-0, pc-1, pc-2, pc-3, pc-4, ký hiệu chung là pc-*n*. Trị số *n* ứng với số lượng hàm phân cực có mômen góc cao.

1.5. Sai số do chồng chất bộ cơ sở (BSSE) [54]

Năng lượng tương tác (ΔE^{INT}) giữa hai phân tử A và B được tính theo biểu thức: $\Delta E^{INT} = E_{AB}(\chi_{AB}) - [(E_A(\chi_A) + E_B(\chi_B)]$ (1.12)

Tuy nhiên, việc tính năng lượng tương tác theo biểu thức (1.12) không phù hợp, vì khi tính năng lượng của E_A tại bộ bộ cơ sở χ_A ta chỉ xét electron có mặt trên những obitan với bộ cơ sở χ_A cho mỗi hạt nhân trên A. Điều này tương tự đối với năng lượng E_B tại bộ cơ sở χ_B của B. Tuy nhiên, khi tính năng lượng E_{AB} của dime AB thì những electron của A hoặc B trong dime không chỉ có mặt trên những obitan hạt nhân của riêng nó mà còn trên những obitan hạt nhân của phân tử lân cận với bộ cơ sở $\chi_{AB} = \chi_A + \chi_B$. Vì thế, trị năng lượng tính được âm hơn giá trị thực vốn có của dime. Điều đó có nghĩa khi tính năng lượng của dime ta đã sử dụng bộ cơ sở lớn hơn so với bộ cơ sở của hai monome. Sai số này được gọi là sai số do chồng chất vị trí bộ cơ sở, gọi là BSSE. Có hai cách loại bỏ sai số: hoặc dùng bộ cơ sở đầy đủ cho mỗi monome ban đầu hoặc hiệu chỉnh năng lượng của dime. Tuy nhiên, việc dùng bộ cơ sở đầy đủ rất khó thực hiện vì giới hạn về mặt tính toán. Giải pháp thường được áp dụng nhất để hiệu chỉnh sai số đó là tính năng lượng theo biểu thức:

$$\Delta E^{INT,CP} = E_{AB}(\chi_{AB}) - [E_A(\chi_{AB}) + E_B(\chi_{AB})] \quad (1.13)$$

Chú ý rằng $E_A(\chi_{AB})$ được tính với một bộ cơ sở chứa những obitan χ_A trên mỗi hạt nhân A và những obitan χ_A khác (thêm) phù hợp trong không gian tương ứng với vị trí cân bằng của monome A trong dime. Phép tính cũng tương tự đối với $E_B(\chi_{AB})$. Giải pháp này được gọi là hiệu chỉnh "độ lệch thăng bằng" (Counterpoise) của Boys và Bernadi. Sự khác nhau giữa 2 phương trình (1.12) và (1.13) chính là BSSE: $\delta_{CP} = [E_A(\chi_A) + E_B(\chi_B)] - [E_A(\chi_{AB}) + E_B(\chi_{AB})]$ (1.14)

Tuy nhiên, có một vài trường hợp ngoại lệ, nếu chúng ta sử dụng một bộ cơ sở không đầy đủ, việc không hiệu chỉnh BSSE có thể dẫn đến ΔE^{INT} phù hợp thực nghiệm hơn so với khi hiệu chỉnh nó. Như vậy, sự có mặt của BSSE không những không hiệu chỉnh được sai số mà còn làm gia tăng sự "thiếu hụt" của bộ cơ sở. Tuy

vậy, trong hầu hết trường hợp BSSE dường như bù đắp những sai số do sự "thiếu hụt" bộ cơ sở và mức lý thuyết sử dụng. Tóm lại, sai số không bị loại bỏ nếu không hiệu chỉnh BSSE. Hiện nay, những áp dụng của phương pháp Counterpoise rất rộng rãi và đã cung cấp nhiều bằng chứng mạnh mẽ cho việc ủng hộ giá trị của phương pháp này.

1.6. Một số phương pháp tính gần đúng hóa học lượng tử

1.6.1. Sự tính bán kinh nghiệm

Đối với hệ nhiều electron và nhiều nguyên tử, việc giải phương trình HF hoặc Roothaan gặp nhiều khó khăn. Để khắc phục trở ngại này, ta sử dụng một số sự tính bán kinh nghiệm thay thế trên cơ sở một số giả thiết gần đúng. Có nhiều sự tính bán kinh nghiệm đã và đang sử dụng, đó là phương pháp Huckel mở rộng (HMO), CNDO, INDO, MINDO, MNDO, ZINDO, AM1, PM3... Mỗi phương pháp bán kinh nghiệm được xây dựng dựa trên những sự gần đúng khác nhau, bao gồm việc kể sự phủ vi phân, thay thế một số tích phân bằng các hàm đơn giản có chứa tham số thực nghiệm, xem xét hệ thống các electron σ và π riêng lẻ. Tuy những phương pháp bán kinh nghiệm gần đúng kém hơn so với các phương pháp tính từ đầu *ab-initio* nhưng độ chính xác cũng đủ tốt khi nghiên cứu những hệ lớn (nhiều nguyên tử và nhiều electron) mà ở đó không thể sử dụng các phương pháp *ab-initio* vì lý do kinh tế và mức độ hạn chế của CPU máy tính.

1.6.2. Các phương pháp tính từ đầu ab-initio

1.6.2.1. Phương pháp Hartree-Fock [4], [137]

Để giải bài toán nguyên tử nhiều electron, năm 1928, Hartree đã xây dựng phương pháp trường tự hợp SCF và được Fock V.A. hoàn chỉnh vào năm 1930.

Hàm sóng phản đối xứng đơn giản nhất mô tả trạng thái cơ bản của hệ N electron là một định thức Slater đơn:

$$\Psi_{el} \approx D = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1\alpha(1) & \Psi_1\alpha(2) & \dots & \Psi_1\alpha(2n) \\ \Psi_1\beta(2) & \Psi_1\beta(2) & \dots & \Psi_1\beta(2n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n\beta(2) & \Psi_n\beta(2) & \dots & \Psi_n\beta(2n) \end{vmatrix} \qquad (1.15)$$

Theo công thức Slater, năng lượng E_{el} tính được là:

$$E_{el} = \int D^* \left[\sum_{\mu} \hat{h}_{\mu} + \sum_{\mu<\upsilon} g(\mu,\upsilon) + C \right] D d\tau = 2\sum_{i=1}^{n} h_i + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(2J_{ij} - K_j) + C \quad (1.16)$$

Trong đó:

- h_i là tích phân 1 electron, biểu thị năng lượng của electron thứ μ trong trường chỉ gồm các hạt nhân: $h_i = \langle \Psi_1 | \hat{h}_{\mu} | \Psi_i \rangle = \int \Psi^*(\mu) \hat{h}_{\mu} \Psi_i(\mu) d\tau_{\mu}$ (1.17)

- J_{ij} là tích phân Coulomb, biểu thị năng lượng tương tác giữa 2 electron có spin đối song

$$J_{ij} = \iint \Psi_i^*(\mu)\Psi_j^*(\upsilon)\frac{1}{r_{\mu\upsilon}}\Psi_i(\mu)\Psi_j(\upsilon)d\tau_{\mu}d\tau_{\upsilon} \quad (1.18)$$

- K_{ij} là tích phân trao đổi biểu thị năng lương tương tác giữa hai electron có cùng spin.:

$$K_{ij} = \iint \Psi_i^*(\mu)\Psi_j^*(\upsilon)\frac{1}{r_{\mu\upsilon}}\Psi_j(\mu)\Psi_i(\upsilon)d\tau_{\mu}d\tau_{\upsilon} \quad (1.19)$$

Ta có thể định nghĩa toán tử Coulomb $\hat{J}_j(\mu)$ và toán tử trao đổi $\hat{K}_j(\mu)$ như sau:

$$\hat{J}_j(\mu) = \int \Psi_j^*(\upsilon)\frac{1}{r_{\mu\upsilon}}\Psi_j(\upsilon)d\tau_{\upsilon} \quad (1.20)$$

$$\hat{K}_j(\mu) = \int \Psi_j^*(\upsilon)\frac{1}{r_{\mu\upsilon}}\Psi_i(\upsilon)d\tau_{\upsilon} \quad (1.21)$$

Áp dụng nguyên lý biến phân đối với E_{el} ta thu được hệ phương trình Hartree – Fock:

$$\hat{F}_{\mu}\Psi_i(\mu) = \varepsilon_i \Psi_i(\mu) \qquad (\mu = 1, 2, \ldots, 2n) \quad (1.22)$$

ε_i là năng lượng obitan HF đối với obitan Ψ_i (năng lượng phân lớp electron)

Trong đó $\hat{F}_{\mu}$ là toán tử Fock 1 electron: $\hat{F}_{\mu} = \hat{h}_{\mu} + \sum_{j=1}^{n}\left[2\hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)\right]$ (1.23)

Như vậy, thực chất của phương pháp HF là thay bài toán nhiều electron bằng bài toán 1 electron, trong đó tương tác đẩy electron-electron được thay bằng thế trung bình 1 electron. Hệ phương trình HF là những phương trình vi phân không tuyến tính và được giải bằng phương pháp lặp. Thủ tục giải phương trình HF gọi là

phương pháp trường tự hợp SCF: chọn 1 hàm thử $\Psi_i^0(\mu)$, từ đó có toán tử Fock F_μ^0, giải phương trình HF:

$$\hat{F}_\mu^0 \Psi_i^1(\mu) = \varepsilon_i^1 \Psi_i^1(\mu) \quad (1.24)$$

Từ hàm riêng $\Psi_i^1(\mu)$ vừa thu được, lại xây dựng toán tử Fock mới. Cứ lặp đi lặp lại các bước trên cho tới khi thu được trị năng lượng ε_i cực tiểu.

1.6.2.2. Phương pháp nhiễu loạn Moller-Plesset (MPn) [51]

a. Lý thuyết nhiễu loạn cho bài toán không suy biến

Phương trình Schrödinger: $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ (1.25)

Tiến hành giải gần đúng bằng cách đưa bài toán về dạng đơn giản như bài toán nguyên tử H, có nghĩa là giải phương trình: $\hat{H}_0\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0$ (1.26)

$\hat{H}_0$ là toán tử không nhiễu loạn hay còn gọi là toán tử trong sự gần đúng cấp 0.

Giải phương trình (1.26) sẽ thu được các trị riêng với sự gần đúng cấp 0: Ψ_n^0 và E_n^0.

Đặt: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$ (1.27), với $\hat{H}'$ là toán tử nhiễu loạn.

Thay (1.27) vào (1.25), ta có: $(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')\Psi_n = E_n$ (1.28)

Nếu $\lambda = 0$ thì (1.28) trở thành (1.25), khi đó: Ψ_n, E_n tiến tới Ψ_n^0, E_n^0. Giả sử với các giá trị λ nhỏ, các nghiệm của (1.28) rất gần với các nghiệm của (1.25), nghĩa là ảnh hưởng của nhiễu loạn $\lambda\hat{H}'$ làm thay đổi rất ít các trị riêng E_n^0 và các hàm riêng Ψ_n^0 không nhiễu loạn. Khai triển các hàm riêng và trị riêng của $\hat{H}$ thành chuỗi luỹ thừa: $\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k\Psi_n^{(k)} + \cdots$ (1.29)

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k E_n^{(k)} + \cdots \quad (1.30)$$

Trong đó, $\Psi_n^{(k)}$ và $E_n^{(k)}$ không phụ thuộc vào λ, là các hiệu chỉnh bé về hàm sóng và năng lượng cấp k tương ứng. Thay (1.29), (1.30) vào (1.28) và biến đổi ta thu được:

$$\hat{H}_0\Psi_n^0 + \lambda(\hat{H}'\Psi_n^0 + \hat{H}_0\Psi_n^{(1)}) + \lambda^2(\hat{H}'\Psi_n^{(1)} + \hat{H}_0\Psi_n^{(2)}) + \ldots$$

$$= E_0\Psi_n^0 + \lambda(E_n^{(1)}\Psi_n^0 + E_n^0\Psi_n^{(1)}) + \lambda^2(E_n^{(2)}\Psi_n^0 + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^0\Psi_n^{(2)}) + \ldots \quad (1.31)$$

Để (1.31) thỏa mãn với mọi giá trị của λ ta có hệ phương trình:

$$\hat{H}_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 \quad (1.25)$$

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(1)} + \hat{H}' \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^0 \quad (1.32)$$

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(2)} + \hat{H}' \Psi_n^{(1)} = E_n^0 \Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Psi_n^0 \quad (1.33)$$

Giải (1.32) ta thu được $\Psi_n^{(1)}$ và $E_n^{(1)}$ (trong sự gần đúng cấp 1), giải (1.33) ta thu được $\Psi_n^{(2)}$ và $E_n^{(2)}$ (trong sự gần đúng cấp 2)... Có thể tiếp tục như vậy với sự gần đúng cấp cao hơn. Tuy nhiên, thực tế chỉ cần đến hiệu chính cấp 1 hoặc cấp 2 về năng lượng là đủ.

b. Lý thuyết nhiễu loạn cho bài toán suy biến

Tiếp tục xem xét sự nhiễu loạn của một mức năng lượng với bậc suy biến d. Lúc đó ta sẽ có d hàm sóng không nhiễu loạn độc lập tuyến tính $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_d$.

Phương trình Schrödinger không nhiễu loạn: $\hat{H}_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0$ (1.25)

và năng lượng: $E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = E_3^{(0)} = \ldots = E_d^{(0)}$ (1.34)

Như vậy, vấn đề nhiễu loạn lúc này là: $\hat{H}\Psi_n = E_n \Psi_n$ (1.35)

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$ (1.36)

Khi $\lambda \to 0$, những trị riêng trong (1.35) sẽ tiến đến những trị riêng trong (1.25) nghĩa là $E_n \to E_n^0$ và $\Psi_n \to \Psi_n^0$. Nếu E_n^0 là trị riêng của mức suy biến bậc d thì sự tổ hợp tuyến tính: $\Phi_n^0 = c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0 + \cdots + c_d \Psi_d^0 = \sum_{i=1}^{d} c_i \Psi_i^0$ (1.37) là lời giải của phương trình (1.25) với trị riêng (1.34). Việc giải cho mức suy biến bậc d tiến hành giống như cách giải không suy biến, ngoại trừ thay Ψ_n^0 bằng Φ_n^0.

Thuyết nhiễu loạn là một cách tiếp cận để giải quyết vấn đề tương quan electron. Møller-Plesset đề nghị cách xử lý nhiễu loạn của những nguyên tử và phân tử, trong đó hàm sóng không nhiễu loạn là hàm HF và gọi là thuyết nhiễu loạn MP. Về mặt định tính, thuyết nhiễu loạn MP thêm những trạng thái kích thích cao đến hàm sóng HF và coi như những hiệu chỉnh không tương đối tính. Hiện nay, phương pháp tính phổ biến có dùng lý thuyết nhiễu loạn được gọi tắt MPn (Møller Plesset-bậc n). Chỉ số n ứng với mức độ xử lý nhiễu loạn bậc n. Vai trò của phương pháp nhằm nâng cao độ chính xác khi giải các hệ lượng tử phức tạp, đặc biệt những

hệ năng lượng tương quan electron có ảnh huởng và đóng góp lớn đến năng lượng tổng. Trong hóa học tính toán thường dùng phương pháp nhiễu loạn MP1, MP2, MP3, MP4... Phương pháp MP1 tính toán năng lượng tương đương với năng lượng theo phương pháp HF. MP2 xử lý được khoảng 80-90% năng lượng tương quan và là phương pháp kinh tế nhất cho việc tính tương quan electron. MP3 xử lý khoảng 90-95% và MP4 xử lý khoảng 95-98% năng lượng tương quan. Tuy nhiên hai phương pháp đòi hỏi chi phí tính toán cao hơn. Hơn nữa, phương pháp MP3 cho kết quả năng lượng thường dương hơn trong khi MP4 cho kết quả âm hơn so với năng lượng thực. Chính vì thế trong tính toán hóa học lượng tử phương pháp MP2 thường được dùng nhất vì có lợi về mặt thời gian và xử lý năng lượng tương quan khá tốt.

1.6.2.3. Phương pháp tương tác chùm (CC) [52]

Phương trình cơ bản trong phương pháp (CC): $\Psi = e^{\hat{T}}\Phi_0$ (1.45)

Trong đó: Ψ là hàm sóng electron ở trạng thái cơ bản không tương đối tính; Φ_o là hàm sóng HF trạng thái cơ bản được chuẩn hóa; Toán tử $e^{\hat{T}}$ được định nghĩa theo khai triển Taylor:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (1.46)$$

Toán tử "chùm": $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots + \hat{T}_n$ (1.47)

Trong đó: n là số electron trong phân tử;

$\hat{T}_1$ là toán tử kích thích đơn $\hat{T}_1\Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty}\sum_{i=1}^{n} t_i^a \Phi_i^a$ (1.48)

Φ_i^a là định thức Slater kích thích đơn, t_i^a là hệ số khai triển;

$\hat{T}_2$ là toán tử kích thích đôi $\hat{T}_2\Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty}\sum_{a=n+1}^{\infty}\sum_{j=i+1}^{n}\sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab}$ (1.49)

Φ_{ij}^{ab} là định thức Slater kích thích đôi, t_{ij}^{ab} là hệ số khai triển;

Để áp dụng phương pháp CC, hai sự gần đúng được sử dụng là: dùng bộ cơ sở vừa phải để miêu tả obitan-spin trong hàm sóng SCF và chỉ sử dụng một số toán tử $\hat{T}$ mà kết quả vẫn cho sự gần đúng tốt. Nếu chỉ có toán tử $\hat{T}_1$, kết quả đạt được không chính xác hơn HF vì những phần tử ma trận giữa HF và những trạng thái kích thích

đơn là zero. Toán tử $\hat{T}_2$ đóng vai trò quan trọng, ảnh hưởng chính đến toán tử $\hat{T}$, khi đó $\Psi_{CCD} = e^{\hat{T}_2}\Phi_0$ (1.50) và phương pháp này được gọi là phương pháp cặp đôi chùm tương tác (CCD: Coupled-Cluster Doubles method). Để cải thiện độ chính xác của phương pháp CCD, ta kể thêm toán tử $\hat{T}_1$ và $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ trong $e^{\hat{T}}$, phương pháp này gọi là CCSD (Coupled-Cluster Singles and Doubles method). Tương tự đối với toán tử $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$, ta có phương pháp CCSDT. Những tính toán CCSDT cho kết quả gần đúng về năng lượng tương quan rất tốt, nhưng tốn kém về chi phí tính toán. Do đó, nhiều hình thức gần đúng của phương pháp CCSDT được phát triển sau đó, gồm CCSD(T), CCSDT-1, CCSD+T(CCSD); trong đó CCSD(T) được sử dụng nhiều nhất. Phương pháp CCSD(T) được hình thành trên cơ sở kết quả của CCSD và cộng thêm sự đóng góp kích thích ba được tính từ thuyết nhiễu loạn bậc 4 với việc sử dụng biên độ "ampltitude" của CCSD thay thế những hệ số nhiễu loạn cho hiệu chỉnh hàm sóng và thêm một số hạng nhiễu loạn bậc 5 mô tả sự cặp đôi kích thích đơn và ba.

Phương pháp tương tác chùm (CC) và tương tác cấu hình bậc hai (DCI) xử lí tương quan electron ở mức độ lý thuyết cao hơn MP4 và thường chính xác hơn. Yêu cầu thời gian tính theo những phương pháp MO tăng nhanh khi số electron tăng lên. Hơn nữa, đây là phương pháp MO nên để có kết quả gần đúng tốt cần một bộ cơ sở lớn, cũng có nghĩa là mở rộng sự tính toán. Những phương pháp này có thể cho kết quả gần đúng tốt, song số tích phân nhiều electron rất lớn, nhất là đối với hệ nghiên cứu lớn. Giá thành của các phương pháp tăng nhanh theo số electron. Kết quả tính theo phương pháp CCSD(T) đủ chính xác để xác định tính chất hoá học của hệ (dự đoán tính chất như độ bền, tốc độ phản ứng…). Tuy nhiên phương pháp này không thực tế đối với những hệ lớn và việc sử dụng nó khi thực sự cần thiết về mặt định lượng.

1.6.3. Thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory – DFT) [90]

1.6.3.1. Định lý Hohenberg-Kohn

Định lý 1: Mật độ electron $\rho(\vec{r})$ xác định thế ngoài $V_{ext}(\vec{r})$, hàm sóng $\Psi(\vec{r})$ cũng như các tính chất khác của hệ ở trạng thái cơ bản.

Định lý này suy ra: mật độ electron xác định duy nhất toán tử Hamilton. Điều này đúng khi toán tử Hamilton xác định bởi thế ngoài và tổng số electron, bằng tích phân mật độ electron trên toàn không gian. Về nguyên tắc, biết trước mật độ electron sẽ xác định được duy nhất một toán tử Hamilton và do đó sẽ tính được hàm sóng Ψ ở tất cả các trạng thái và xác định được tính chất của hệ. Hohenburg và Kohn đã chứng minh một cách rõ ràng định lí này, Levy đã tổng quát hoá cho cả các hệ có các trạng thái suy biến. Nhà quang phổ học lý thuyết E.B. Wilson đã chứng minh định lý này năm 1965. Luận điểm của Wilson là mật độ electron xác định duy nhất vị trí và điện tích của hạt nhân và vì vậy xác định toán tử Hamilton. Chứng minh này vừa rõ ràng vừa dễ hiểu, nó dựa trên sự thật là mật độ electron có một đỉnh ở hạt nhân:

$$Z_\alpha = \frac{-1}{2\bar{\rho}(0)}\left[\frac{\partial\bar{\rho}(r_\alpha)}{\partial r_\alpha}\right]_{r_\alpha=0} \qquad (1.51)$$

trong đó $\bar{\rho}(r)$ là trị trung bình hình cầu của mật độ electron

Mặc dù không tổng quát như sự chứng minh của Levy nhưng định lý này cũng đã kể đến tương tác electron với hạt nhân. Định lý được phát biểu tổng quát: năng lượng là phiếm hàm của mật độ.

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int[\rho(\vec{r})]V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \qquad (1.52)$$

Trong đó $F[\rho(\vec{r})]$ gọi là phiếm hàm Hohenberg-Kohn.

Định lý 2: Đối với một mật độ thử có trị dương bất kì, ρ_t và có $\int \rho_t(r)dr = N$ thì:

$$E[\rho] \geq E_0 \qquad (1.53)$$

1.6.3.2. Phương pháp Kohn-Sham (KS)

Ý tưởng cơ bản của Kohn-Sham là thay bài toán nhiều electron bằng một tập hợp tương đương các phương trình tự hợp 1 electron. Xét hệ có N electron đã được ghép đôi, năng lượng của hệ theo KS ở trạng thái cơ bản được xác định bằng biểu thức:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\int\psi_i^*(\vec{r})\nabla_1^2\psi_i(\vec{r})d(\vec{r}_1) - \sum_{I}^{M}\frac{Z_I}{r_{I1}}\rho(\vec{r}_1)d(\vec{r}_1)$$

$$+\frac{1}{2}\int\frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \qquad (1.54)$$

Trong đó: $\psi_i(\vec{r}_1)$ là hàm không gian 1 electron, còn gọi là obitan KS; $\rho(\vec{r})$ là mật độ điện tích hay mật độ electron trạng thái cơ bản tại vị trí $\vec{r}$; tổng trong (1.54) được lấy qua tất cả các obitan KS bị chiếm. Số hạng thứ nhất biểu thị động năng của các electron; số hạng thứ hai biểu thị năng lượng hút hạt nhân-electron, tổng này được lấy qua tất cả các hạt nhân theo chỉ số I, nguyên tử số là Z_I; số hạng thứ ba biểu thị năng lượng tương tác Coulomb giữa 2 mật độ electron toàn phần (được lấy tổng qua tất cả các obitan) $\rho(\vec{r}_1)$ và $\rho(\vec{r}_2)$ tại $\vec{r}_1$ và $\vec{r}_2$ tương ứng; số hạng thứ tư là năng lượng trao đổi-tương quan của hệ, năng lượng này cũng là phiếm hàm của mật độ electron biểu thị tất cả các tương tác electron-electron không cổ điển (trừ tương tác đẩy).

Áp dụng nguyên lý biến phân cho năng lượng electron toàn phần E[ρ] được biểu thị theo phương trình (1.54), thu được các phương trình KS có dạng:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{I=1}^{M}\frac{Z_I}{r_{12}} + \int\frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1)\right\}\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \qquad (1.55)$$

Trong đó: ε_i là năng lượng obitan KS; V_{XC} là thế trao đổi-tương quan, là đạo hàm của phiếm hàm năng lượng trao đổi $E_{XC}[\rho]$, có biểu thức: $V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho}$ (1.56)

Lời giải phương trình KS thu được các obitan không gian 1electron $\psi_i(\vec{r}_1)$. Nếu $E_{XC}[\rho]$ được biết, ta thu được $V_{XC}[\rho]$. Như vậy, các obitan KS cho phép tính được $\rho(\vec{r})$ theo biểu thức: $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}|\psi_i(\vec{r})|^2$ (1.57). Các phương trình KS cũng được giải theo phương pháp trường tự hợp SCF.

Vấn đề chính của các phương pháp DFT là xây dựng phiếm hàm trao đổi-tương quan. Có thể chứng tỏ rằng, thế trao đổi-tương quan là một phiếm hàm duy nhất phù hợp với tất cả các hệ, nhưng dạng rõ ràng của nó chưa tìm được. Do vậy các phương pháp DFT khác nhau ở dạng của phiếm hàm năng lượng trao đổi-tương

quan. Các phiếm hàm đó thường được xây dựng dựa vào một tính chất hữu hạn nào đó và làm khớp các thông số với các dữ liệu chính xác đã có. Phiếm hàm tốt nghĩa là có thể cho kết quả phù hợp với thực nghiệm hoặc kết quả tính theo phương pháp MO ở mức lí thuyết cao.

Thông thường năng lượng trao đổi-tương quan E_{xc} được tách thành hai phần: năng lượng trao đổi E_x và năng lượng tương quan E_c. Những năng lượng này thường được viết dưới dạng năng lượng một hạt tương ứng ε_c, ε_x:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_x\left[\rho(r)\right]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c\left[\rho(r)\right]dr \quad (1.58)$$

Sau đây là một số phiếm hàm đang được sử dụng rộng rãi:

a. Sự gần đúng mật độ địa phương (Local Density Approximation - LDA)

Trong phép gần đúng mật độ electron địa phương (LDA), mật độ tại chỗ được xử lí như một khí electron đồng nhất.

Năng lượng trao đổi đối với khí electron đồng nhất theo công thức Dirac là:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x\int \rho^{4/3}(r)dr \quad (1.59a)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_x\rho^{1/3} \quad (1.59b)$$

Trong trường hợp tổng quát mật độ electron α, β không bằng nhau nên sự gần đúng mật độ spin địa phương (Local Spin Density Approximation - LSDA) được sử dụng:

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3}C_x\int\left[\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}\right]dr \quad (1.60a)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3}C_x\left[\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}\right] \quad (1.60b)$$

LSDA có thể được viết dưới dạng mật độ tổng và sự phân cực spin:

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho] = -\frac{1}{2}C_x\rho^{1/3}\left[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}\right] \quad (1.61)$$

Năng lượng tương quan của hệ electron đồng thể được xác định theo phương pháp Monte Carlo đối với một số giá trị mật độ khác nhau. Để dùng kết quả này vào việc tính toán theo DFT, Vosko, Wilk, Nusair (VWN) đã đưa ra phiếm hàm nội suy giữa giới hạn không phân cực spin (ζ=0) và giới hạn phân cực spin (ζ=1).

Sự gần đúng LSDA đánh giá năng lượng trao đổi thấp hơn khoảng 10%, năng lượng tương quan quá cao, thường gấp đôi. Do đó độ dài liên kết cũng bị đánh giá quá cao. Phương pháp LSDA cung cấp những kết quả gần đúng tốt như các phương pháp HF nhưng tính đơn giản hơn nhiều.

b. Sự gần đúng građien tổng quát (Generalized Građien Approximation - GGA)

Để cải tiến sự gần đúng LSDA, cần xét hệ electron không đồng nhất. Nghĩa là năng lượng trao đổi-tương quan không chỉ phụ thuộc mật độ electron mà còn phụ thuộc đạo hàm của nó.

Đó là nội dung của sự gần đúng građien tổng quát (GGA).

Đối với phiếm hàm trao đổi

+ Perdew và Wang (PW86) đề nghị cải tiến phiếm hàm trao đổi LSDA:

$$\varepsilon_x^{PW86} = \varepsilon_x^{LDA}(1+ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/15} \qquad (1.62)$$

trong đó x là biến građien không thứ nguyên; a, b, c là hệ số hiệu chỉnh

Phiếm hàm này đưa ra trên cơ sở hiệu chỉnh phiếm hàm LSDA nên còn được gọi là sự gần đúng hiệu chỉnh građien.

+ Becke đã đề nghị phiếm hàm hiệu chỉnh (B) đối với năng lượng trao đổi LSDA:

$$\varepsilon_x^B = \varepsilon_x^{LDA} + \Delta\varepsilon_x^B; \qquad \Delta\varepsilon_x^B = -\beta\rho^{1/3}\frac{x^2}{1+6\beta x\sin^{-1}x} \qquad (1.63)$$

Tham số β được xác định dựa vào dữ kiện nguyên tử đã biết.

Đối với phiếm hàm tương quan

+ Phiếm hàm tương quan do Lee, Yang và Parr đưa ra để xác định năng lượng tương quan, đây không phải là phiếm hàm hiệu chỉnh từ LSDA nhưng vẫn phụ thuộc vào mật độ electron và các đạo hàm của nó. Phiếm hàm LYP không dự đoán được phần năng lượng tương quan do 2 electron có spin song song.

+ Năm 1986, Perdew đã đề nghị một phiếm hàm hiệu chỉnh građien cho phiếm hàm LSDA, kí hiệu là P86.

c. Phương pháp hỗn hợp

Ý tưởng cơ bản của phương pháp này: kể thêm phần năng lượng trao đổi Hatree - Fock vào phiếm hàm năng lượng trao đổi-tương quan DFT thuần khiết. Do vậy phương pháp này được gọi là phương pháp DFT hỗn hợp. Ví dụ:

+ Phiếm hàm Half-and-Half: năng lượng trao đổi HF góp một nửa và năng lượng trao đổi-tương quan LSDA góp một nửa vào phiếm hàm trao đổi-tương quan:

$$E_{xc}^{H+H} = \frac{1}{2}E_x^{HF} + \frac{1}{2}\left(E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}\right) \quad (1.64)$$

+ Phiếm hàm B3 là phiếm hàm ba thông số của Becke:

$$E_{xc}^{B3} = (1-a).E_x^{LSDA} + a.E_x^{HF} + b.E_x^{B} + E_C^{LSDA} + c.\Delta E_C^{GGA} \quad (1.65)$$

d. Một số phương pháp DFT thường dùng

Các phương pháp DFT khác nhau ở biểu thức phiếm hàm trao đổi và hàm phiếm tương quan. Một phương pháp DFT là sự kết hợp tương thích giữa dạng của phiếm hàm trao đổi và phiếm hàm tương quan. Ví dụ:

+ Phương pháp BLYP: là một phương pháp DFT thuần khiết, trong đó sử dụng phiếm hàm trao đổi đã hiệu chỉnh građien do Becke đưa ra năm 1988 và phiếm hàm tương quan đã hiệu chỉnh građien do Lee, Yang và Parr đưa ra. Ở đây sự gần đúng tại chỗ chỉ xuất hiện trong B còn LYP chỉ gồm sự gần đúng građien.

+ Phương pháp B3LYP: chứa phiếm hàm hỗn hợp B3, trong đó phiếm hàm tương quan GGA là phiếm hàm LYP, ta có biểu thức:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a).E_x^{LSDA} + a.E_x^{HF} + b.E_x^{B} + E_C^{LSDA} + c.\Delta E_C^{LYP} \quad (1.66)$$

Với a_0 = 0,20; b = 0,72; c = 0,81.

+ Phương pháp BHandHLYP: gồm phiếm hàm trao đổi B, phiếm hàm Half-and-Half và phiếm hàm tương quan LYP.

Phương pháp BH&HLYP và B3LYP là các phương pháp DFT hỗn hợp trong đó phiếm hàm trao đổi là tổ hợp tuyến tính của số hạng trao đổi đã hiệu chỉnh građien, số hạng trao đổi tại chỗ và số hạng trao đổi Hartree-Fock.

1.7. Thuyết AIM [20], **[**21], [26], [113]

Mật độ electron là bình phương của hàm sóng và được lấy tích phân qua N_{elec}-1 tọa độ:

$$\rho(r_1) = \int \left|\Psi(r_1, r_2, r_3, ..., r_{N_{elec}}\right|^2 dr_2 dr_3 ... dr_{N_{elec}} \quad (1.67)$$

Nếu một phân tử có thể chia nhỏ thành nhiều phần thể tích, mỗi phần ứng với một hạt nhân cụ thể thì mật độ electron có thể được lấy tích phân để thu được số electron có mặt trong mỗi "chậu nguyên tử" (atomic basin) và điện tích nguyên tử:

$$Q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho(r)dr \qquad (1.68)$$

Trong đó: Q_A là điện tích nguyên tử A, Z_A là điện tích hạt nhân A, Ω_A là chậu nguyên tử A.

Việc chia "chậu nguyên tử" trong một phân tử đòi hỏi phải có "sự lựa chọn" để một yếu tố thể tích trong không gian sở hữu một hạt nhân. Cách phân chia hợp lý nhất là phương pháp AIM của Richard Bader. Phương pháp này sử dụng mật độ electron như điểm bắt đầu. Dựa vào mật độ electron ($\rho(r)$) có thể rút ra những thông tin hóa học cụ thể. Nhân tố chính để xác định mật độ electron ($\rho(r)$) là vectơ građien ($\nabla\rho(r)$):

$$\vec{\nabla}(\rho) = \vec{u}_x \frac{\partial\rho}{\partial x} + \vec{u}_y \frac{\partial\rho}{\partial y} + \vec{u}_z \frac{\partial\rho}{\partial z} \qquad (1.69)$$

Trong đó $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ là 3 vectơ đơn vị. Vectơ này vuông góc với bề mặt mật độ electron và hướng vào đường dốc thấp nhất. Một chuỗi của những vectơ građien vi phân hợp thành một đường građien. Vì những vectơ građien có một hướng nên đường này cũng có một hướng: đi lên hoặc xuống. Tất cả chúng được hút đến 1 điểm trong không gian gọi là "điểm hút" (attractor). Vì vậy, những đường građien có một điểm đầu và một điểm kết thúc; và có thể kéo dài đến vô cùng hoặc một số điểm trong phân tử. Tất cả những hạt nhân là những "attractor" và tập hợp những đường građien mà mỗi hạt nhân hút được gọi là chậu nguyên tử "atomic basin" được ký hiệu Ω. Đây là điểm quan trọng nhất của thuyết AIM vì "chậu nguyên tử" cấu thành nên phần không gian định vị một nguyên tử. Điểm quan trọng thứ hai của thuyết AIM là định nghĩa về liên kết. Điểm tới hạn (CP) là điểm mà có mật độ electron rất lớn hoặc vectơ građien bằng zero, hay nói cách khác điểm tới hạn là những điểm trong không gian mà $\nabla\rho(r)$ bằng zero. Một số đường građien không bắt đầu từ vô cùng mà bắt đầu từ một điểm cụ thể ở giữa hai hạt nhân, điểm này gọi là điểm tới hạn liên kết (BCP). Hai đường građien mà mỗi đường bắt đầu tại BCP

và kết thúc tại một hạt nhân được gọi là đường tương tác nguyên tử. Sự có mặt đường tương tác nguyên tử giữa hai hạt nhân không có nghĩa rằng chúng được liên kết mà cần có thêm điều kiện khác, đó là tất cả những lực trên tất cả hạt nhân bằng zero. Mô hình kết nối tạo cấu trúc vòng như trong benzene, naphtalene,… hình thành một kiểu mới của CP gọi là điểm tới hạn vòng (RCP). Một số vô hạn đường građien xuất phát từ RCP và kết thúc tại một hạt nhân hoặc một BCP xác định một bề mặt, gọi là bề mặt vòng. Những CP được phân loại dựa vào các trị riêng λ_1, λ_2 và λ_3 của ma trận Hessian mật độ electron:

$$\begin{Bmatrix} \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} \end{Bmatrix} \qquad (1.70)$$

Các trị riêng λ_1, λ_2 và λ_3 khác zero, dấu của chúng được dùng để định nghĩa kiểu CP. Laplacian của mật độ electron chính là $\nabla^2\rho(r)$ và nó là tổng các trị riêng của Hessian, có biểu thức tính: $\nabla^2\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ (1.71). Khi một trong ba trị riêng λ_i dương và hai trị riêng khác âm, ta gọi điểm này là điểm tới hạn liên kết (BCP) và kí hiệu (3,-1). Khi một trong ba λ_i âm và hai trị riêng còn lại dương ta gọi là điểm tới hạn vòng (RCP) và kí hiệu (3, +1), minh chứng có tồn tại cấu trúc vòng.

Mật độ electron ($\rho(r)$) tại điểm tới hạn liên kết có vai trò quan trọng nhất. Độ lớn của $\rho(r)$ được dùng để xác định độ bền của liên kết, giá trị $\rho(r)$ càng lớn thì liên kết càng bền và ngược lại. Laplacian của mật độ electron chính là $\nabla^2(\rho(r))$ và nó là tổng của các trị riêng của Hessian, có biểu thức tính: $\nabla^2\rho(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ (1.72). Laplacian của mật độ electron $\rho(r)$ thay đổi theo sự thay đổi của tọa độ và do đó nó là thuộc tính bản chất của mật độ electron. Tại điểm BCP, hai trị riêng λ_1, λ_2 âm đo mức độ mà mật độ tập trung dọc theo đường liên kết (BP) và một trị riêng λ_3 dương đo mức độ mà mật độ giảm trong khu vực của bề mặt giữa các nguyên tử và tập trung tại chậu nguyên tử. Trong liên kết cộng hóa trị, hai trị riêng âm quyết định

laplacian và $\nabla^2(\rho(r)) < 0$. Ngược lại, tương tác vỏ đóng được đặc trưng bởi sự giảm mật độ trong vùng của hai nguyên tử tương tác và $\nabla^2(\rho(r)) > 0$.

Mật độ năng lượng lấy thông tin chứa đựng trong ma trận mật độ một electron. Mật độ năng lượng (thế năng (V(r)), động năng (G(r)) và năng lượng tổng (H(r))) được sử dụng để tóm tắt cơ chế của một tương tác liên kết. Mật độ năng lượng tổng H(r) là tổng của mật độ thế năng V(r) và mật độ động năng G(r): H(r) = V(r) + G(r) (1.73). Mật độ động năng và mật độ thế năng có mối quan hệ với laplacian tại BCP theo biểu thức:

$$\frac{1}{4}\nabla^2(\rho(r)) = 2G(r) + V(r) \qquad (1.74)$$

Vì G(r) luôn dương, V(r) luôn âm nên $\nabla^2(\rho(r)) < 0$ được quyết định bởi mật độ thế năng còn $\nabla^2(\rho(r)) > 0$ được quyết định bởi mật độ động năng. Như vậy, mật độ năng lượng tổng tại BCP có thể dùng để phân loại các tương tác: H(r) < 0 đối với các tương tác dùng chung electron (sharing of electron), mức độ của nó phản ánh mức "cộng hóa trị" của tương tác; H(r) > 0 đối với các tương tác vỏ đóng.

Từ đó, Rozas các cộng sự đã đề nghị $\nabla^2(\rho(r))$ và H(r) tại các BCP đặc trưng cho liên kết hydro [121]: liên kết hydro yếu thì $\nabla^2(\rho(r)) > 0$ và H(r) >0; trung bình thì $\nabla^2(\rho(r)) > 0$ và H(r) < 0; và $\nabla^2(\rho(r)) < 0$ và H(r) < 0 thuộc loại liên kết hydro mạnh. Trên cơ sở đó, Espinosa, Molins và Lecomte đã tính toán năng lượng của mỗi liên kết hydro theo công thức kinh nghiệm [45], [100]:

$$E_{HB} = \frac{1}{2}V(r) \qquad (1.75)$$

1.8. Obitan phân tử khu trú (LMO), obitan thích hợp (NO), obitan nguyên tử thích hợp (NAO) và obitan liên kết thích hợp (NBO) [137], [145]

1.8.1. Obitan phân tử khu trú (LMO)

Obitan phân tử khu trú LMO là những MO mà bị giới hạn về mặt không gian với một thể tích tương đối nhỏ; và do đó thể hiện rõ nguyên tử nào hình thành liên kết và những LMO nào có thuộc tính gần như nhau trong cùng một đơn vị cấu trúc trong những phân tử khác nhau.

1.8.2. Obitan thích hợp, obitan nguyên tử thích hợp và obitan liên kết thích hợp

Mật độ electron được tính từ hàm sóng chính là bình phương môđun của hàm sóng: $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$. Ma trận mật độ rút gọn bậc k, ký hiệu γ_k:

$$\gamma_k(r_1,...,r_k,\ \ r_1^{'},...r_k^{'})$$
$$=\left(\frac{N_{elec}}{k}\right)\int\Psi^*(r_1^{'},...,r_k^{'},\ \ r_{n+1},...,r_{N_{elec}})\int\Psi(r_1,...r_k,\ \ r_{k+1},...,r_{N_{elec}})dr_{k+1}...dr_{N_{elec}} \quad (1.76)$$

Chú ý: Tọa độ của Ψ và Ψ^* khác nhau. Toán tử Hamilton chỉ chứa toán tử 1 electron và 2 electron nên ma trận mật độ rút gọn bậc 1 $\gamma_1(r_1,r_1^{'})$ và bậc 2 $\gamma_2(r_1,r_2,r_1^{'},r_2^{'})$ có vai trò quan trọng trong thuyết cấu trúc electron. Ma trận $\gamma_1(r_1,r_1^{'})$ được chéo hóa và vectơ trị riêng gọi là obitan thích hợp. Trị riêng tương ứng chính là số electron (N_{elec}). Khái niệm obitan thích hợp được sử dụng cho việc phân bố electron trong những obitan nguyên tử và phân tử, do đó điện tích nguyên tử và liên kết phân tử được xác định. Ý tưởng phân tích mật độ electron dựa vào NAO và NBO được F. Weilhold và cộng sự đưa ra nhằm sử dụng ma trận mật độ 1 electron để định nghĩa hình dạng của obitan trong môi trường phân tử và liên kết trong phân tử từ mật độ electron giữa các nguyên tử. Đối với ma trận mật độ rút gọn bậc 1 trong không gian $\gamma_1(\vec{r}_1,\vec{r}_1^{'})$, ta có toán tử tương ứng $\hat{\gamma}$ có dạng tích phân và

$$\hat{\gamma}f(\vec{r}) = \int\gamma(\vec{r}_1,\vec{r}_1^{'})f(\vec{r})d^3\vec{r}^{'} \quad (1.77)$$

Theo P. O. Lowdin, thông tin đầy đủ về $\hat{\gamma}$ đạt được từ những obitan riêng, gọi là obitan thích hợp θ_i và trị riêng tương ứng n_i:

$$\hat{\gamma}\,\theta_i = n_i\theta_i \quad (1.78)$$

Trong đó, n_i là số chiếm của obtain thích hợp θ_i và có biểu thức tính $n_i=\langle\theta_i|\hat{\gamma}|\theta_i\rangle$. Những thuộc tính cực đại hoặc cực tiểu của hàm riêng toán tử $\hat{\gamma}$ bảo đảm rằng tất cả các θ_i là những obitan chiếm cực đại (n_i nhận trị số lớn nhất theo nguyên lý loại trừ Pauli), có nghĩa rằng những obitan này gần với Ψ hơn một bộ cơ sở được chọn ngẫu nhiên. Bằng cách giới hạn việc tìm kiếm những obitan chiếm

cực đại đến khối nguyên tử khu trú $\hat{\gamma}$ gắn với nguyên tử A ta đạt được bộ tối ưu về những obitan nguyên tử thích hợp (NAO), ký hiệu $\theta_i^{(A)}$ với số chiếm n_i. Những NAO có thuộc tính chiếm cực đại trong môi trường phân tử và là những obitan tốt nhất tại tất cả các khoảng cách. Tương tự, ta có thể nhận được những obitan liên kết thích hợp (NBO) tối ưu khi tìm kiếm những obitan riêng chiếm cao nhất trong mỗi vùng liên kết giữa hai nguyên tử A và B, ký hiệu là $\theta_i^{(AB)}$, với số chiếm $n_i^{(AB)}$. Chương trình để tính NAO và NBO trong gói chương trình NBO 5.G, thường được tích hợp với các phần mềm tính toán khác như Gaussian, Gamess. Phân tích NBO rất hữu ích trong việc hiểu sự thay đổi và bản chất hóa học.

1.9. Thuyết nhiễu loạn phù hợp đối xứng SAPT (Symmetry Adapted Perturbation Theory) [63], [77], [80], [84], [85], [103]

Năng lượng tương tác E_{INT} giữa hai phân tử AB được định nghĩa:

$$E_{INT} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (1.79)$$

Trong đó E_{AB}, E_A và E_B là năng lượng của phức và monome tương ứng. Phương pháp này không cung cấp bất kỳ cái nhìn sâu sắc nào về bản chất của các thành phần khác nhau đóng góp vào năng lượng E_{INT}. Do đó có nhiều phương pháp khác nhau đã được phát triển trong những năm qua để phân tích E_{INT} thành các thành phần khác nhau có ý nghĩa về mặt vật lý như tĩnh điện, phân tán, cảm ứng và trao đổi. Trong đó, năng lượng tĩnh điện (E_{elest}) do tương tác Coulomb thuần túy giữa các mật độ điện tích điểm, tương tác phân tán (E_{disp}) do sự chuyển electron từ AO bị chiếm đến AO ảo trong cùng một monome (phân cực) hoặc từ monome này sang monome kia (chuyển điện tích), tương tác cảm ứng (E_{ind}) là tương tác của một momen đa cực cố định với momen đa cực cảm ứng trên monome khác, tương tác trao đổi (E_{exch}) là kết quả của sự trao đổi và giải tỏa các electron giữa các phân tử, thường là lực đẩy.

Các giả thuyết đưa ra đều nhằm phân tích sự đóng góp của các thành phần vào tổng INT. Các giả thuyết này sử dụng một trong hai cách tiếp cận biến phân hoặc nhiễu loạn để phân tích các INT. Một số giả thuyết phổ biến dựa trên cách tiếp cận biến phân bao gồm: phương pháp của Kitaura-Morokuma (KM) đây là cơ sở

cho rất nhiều các mô hình phân tích hợp phần năng lượng khác (EDA); phân tích biến phân giảm không gian (RVS); và phân tích tách năng lượng obitan phân tử khu trú (LMO-EDA) bởi Su, Li. Wu và các cộng sự. Cách tiếp cận thứ hai dựa trên lý thuyết nhiễu loạn, thuyết nhiễu loạn phù hợp đối xứng (SAPT) là một trong những giả thuyết phổ biến nhất trong cách tiếp cận này. Sau đây chúng tôi xin đề cập vài nét tổng quan về SAPT:

Đối với dime AB, H_A và H_B biểu diễn cho toán tử Hamilton của electron trong monome A và B. Hamilton không nhiễu loạn (H^0) của dime có thể được biểu diễn bằng tổng của H_A và H_B.

$$H^0 = H_A + H_B \quad (1.80)$$

Từ lý thuyết nhiễu loạn, Hamilton của dime (H) có thể được viết theo toán tử Hamilton không nhiễu loạn (H^0) và toán tử tương tác giữa các phân tử V:

$$H = H^0 + V \quad (1.81)$$

Theo Møller-Plesset toán tử Hamilton của monome:

$$H_A = F_A + W_A \quad \text{và} \quad H_B = F_B + W_B \quad (1.82)$$

Với F và W là toán tử Fock và toán tử tương quan tương tác giữa hai monome.

Do đó, trong SAPT, tổng Hamilton của dime được biểu diễn như là tổng của ba toán tử được đưa ra dưới đây: $H = F + W + V$ (1.83)

$F = F_A + F_B$, và $W = W_A + W_B$. Ở đây, F là toán tử không nhiễu loạn, và *V*, *W* là toán tử nhiễu loạn, do đó làm cho SAPT là một lí thuyết nhiễu loạn kép.

Phương trình Schrödinger cho dime AB:

$$(F + \zeta V + \lambda W)\Phi_{AB}(\zeta,\lambda) = E_{AB}(\zeta,\lambda)\Phi_{AB}(\zeta,\lambda) \quad (1.84)$$

ζ và λ theo thứ tự là bậc nhiễu loạn của V và W tương ứng.

E_{INT} có thể được mô tả như sau: $E_{INT} = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty} E_{pol}^{nj} + E_{exch}^{nj}$ (1.85)

trong đó n và j là bậc nhiễu loạn tương ứng của V và W. Tùy thuộc vào bậc nhiễu loạn của V và W, người ta có thể xác định một số lượng lớn các thành phần năng lượng.

Năng lượng tương tác Hartree-Fock (E^{HF}_{INT}) có thể xấp xỉ với tổng của tương quan phân cực và trao đổi bậc 0 ở W:

$$E^{HF}_{INT} = E^{(10)}_{ELE} + E^{(10)}_{EX} + E^{(20)}_{IND,resp} + E^{(20)}_{EX-IND,resp} + \delta E^{HF}_{INT,resp} \quad (1.86)$$

Phương trình trên cho thấy rõ, năng lượng tương tác Hartree-Fock bao gồm các sự đóng góp: bậc 1 của phân cực (tĩnh điện, ELE) và trao đổi (EX), bậc 2 của cảm ứng (IND) và cảm ứng trao đổi (EX-IND). Bậc 3 và bậc cao hơn của các IND và EX-IND được lấy ở $\delta E^{HF}_{INT,resp,}$. Chỉ số dưới "resp" chỉ rằng nhiễu loạn kiểu Hartree-Fock. Để đánh giá một phần tương quan (E_{INT}^{Corr}) của INT, các mối tương quan nội phân tử ít nhất lên đến bậc hai gồm:

$$E^{corr}_{INT} = E^{(12)}_{ELE,resp} + E^{(11)}_{EX} + E^{(12)}_{EX} + E^{(20)}_{EX-IND,resp} + E^{(20)}_{EX-DISP} + E^{(20)}_{DISP} \quad (1.87)$$

Tổng INT có thể được biểu diễn như sau: $INT = E^{HF}_{INT} + E^{corr}_{INT}$ (1.88)

Khi đó ta có các phương pháp SAPT bậc cao hơn:

$$E^{SAPT2}_{INT} = E^{HF}_{INT} + E^{(12)}_{ELE,rest} + \varepsilon^{(1)}_{EXC}(2) + {}^{t}E^{(22)}_{IND} + {}^{t}E^{(22)}_{EX-IND} + E^{(20)}_{DISP} + E^{(20)}_{EX-DISP} \quad (1.89)$$

$$E_{SAPT2+} = E_{SAPT2} + E^{(21)}_{DISP} + E^{(22)}_{DISP} \quad (1.90)$$

Một trong những ưu điểm chính của phương pháp SAPT là mỗi thành phần trong nhiễu loạn có thể được giải thích đầy đủ ý nghĩa. Ngoài ra, tính toán INT là gần hơn với giá trị thu được từ phương pháp CCSD(T). Tuy nhiên, ứng dụng của SAPT được giới hạn bởi cách mở rộng quy mô của nó. Do đó, tính toán của SAPT đã được kết hợp với các tính toán ít tốn kém DFT. Hesselmann và cộng sự đã cung cấp chi tiết về lý thuyết và ứng dụng của phương pháp DFT-SAPT. Việc áp dụng phương pháp mật độ phù hợp (DF) cho phép giảm thời gian tính toán. Do đó, đối với các hệ dime lớn có thể được giải quyết bằng DF-DFT-SAPT.

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

2.1. Tổng quan về tương tác yếu

Liên kết cộng hóa trị là liên kết hóa học được hình thành giữa nguyên tử và nguyên tử bằng một hay nhiều cặp electron chung tạo nên cấu trúc phân tử. Loại liên kết này được nhà hóa học quan tâm từ rất sớm và đạt được nhiều thành công trong việc tạo ra những phân tử hóa học mới với những cấu trúc mới, thuộc tính vật lý và hóa học mới. Tuy nhiên, cách đây vài chục năm, tương tác giữa những phân tử lại trở thành vấn đề chính, đặc biệt là tương tác dẫn đến sự tạo thành những tập hợp phân tử lớn, phức tạp có những thuộc tính vĩ mô độc đáo và kì diệu. Vì vậy, vấn đề tương tác phân tử trở nên chiếm ưu thế trong hầu hết các lĩnh vực của hóa học hiện đại, từ hóa lý, vô cơ, hữu cơ, cơ kim đến khoa học vật liệu và hóa sinh. Từ đó đã sinh ra những khoa học liên ngành hóa học như hóa học siêu phân tử và thiết kế tinh thể. Cấu trúc của các siêu phân tử, tinh thể được ổn định nhờ vào sự có mặt các tương tác được gọi là "liên kết không cộng hóa trị" hay "tương tác không cộng hóa trị" (non-covalent interactions). Đây là loại liên kết hóa học yếu được hình thành do lực tương tác Van der Waals, lực tĩnh điện, tương tác kị nước và tương tác hydro, không liên quan đến sự góp chung electron hóa trị [67].

Chúng ta biết rằng những phân tử không phân cực và trung hòa sẽ đẩy nhau khi khoảng cách giữa chúng nhỏ và hút nhau khi khoảng cách này lớn. Quan niệm này được đề nghị trong nửa cuối của thế kỉ 20 để giải thích cho thuộc tính động học ở pha khí. Sau đó, Van der Waals đã thiết lập một phương trình, trong đó chỉ ra phân tử nào trong pha khí chịu đựng trường lực hấp dẫn và đã chỉ ra rằng sự tồn tại của pha cô đặc như là kết quả của những lực hút giữa hai phân tử. Những tương tác này rất yếu, khoảng $4{,}184.10^{-2}$ - $4{,}184.10^{-1}$ kJ/một tương tác Van der Waals. Những tương tác này xảy ra tại khoảng cách giữa hai phân tử xa và hình thành bề mặt thế năng Van der Waals. Thế năng này không thể xác định trực tiếp mà dựa vào phổ của phức Van der Waals. Những hệ phân tử được hình thành nhờ vào lực Van der

Waals được đặc trưng rất cụ thể bởi phổ quang electron năng lượng động năng electron "zero" (zero-electron kinetic-energy photoelectron (ZEKE)) và phổ ion hóa đa proton gia tăng cộng hưởng (resonance-enhanced multiproton ionization (REMPI)).

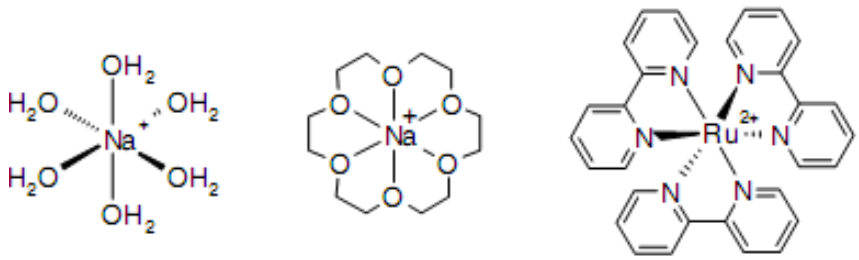
Tên gọi một môn hóa học "supramolecular chemistry" được định nghĩa bởi Jean-Marie Lehn [89], người đã nhận giải Nobel vào năm 1987, mặc dù nó đã được phát hiện vào cuối những năm 1960 và đầu những năm 1970. Ngoài định nghĩa trên còn một vài định nghĩa khác như là "hóa học của liên kết không cộng hóa trị" (The chemistry of the non-covalent bond) và "hóa học không phân tử" (Non-molecular chemistry). Định nghĩa ban đầu của nó là hóa học của tương tác không cộng hóa trị giữa một phân tử chủ "host" và một phân tử khách "guest". "Host" là một phân tử lớn hoặc là một tập hợp như là enzyme hoặc những hợp chất vòng tổng hợp có kích thước lớn và hốc lớn, còn "guest" là một anion, cation, phân tử có kích thước đủ nhỏ để được bẫy trong phân tử "host" [78].

Sự hình thành những liên kết σ mới tượng trưng cho những tương tác mạnh có khả năng thay đổi bộ khung phân tử và do đó đòi hỏi năng lượng cao để thực hiện. Trái lại, việc tổng hợp "không cộng hóa trị" tiến hành nhờ vào sự hình thành và cắt đứt của những tương tác thứ cấp giữa những đơn vị phân tử ban đầu. Bởi vì bộ khung cộng hóa trị của những phân tử ban đầu không bị ảnh hưởng nên kiểu tổng hợp này xảy ra trên các phương diện khác về năng lượng. Nếu những tương tác không cộng hóa trị là "bổ trợ dương" thì quá trình tập hợp siêu phân tử ngẫu nhiên về mặt nhiệt động được bổ sung đáng kể về mặt năng lượng. Nếu việc sử dụng những tương tác không cộng hóa trị yếu là nguyên tắc chung trong hóa học siêu phân tử và sự tuần hoàn là điều kiện tiên quyết trong trạng thái tinh thể, khi đó những tương tác không cộng hóa trị được phân bố tuần hoàn cấu thành nên cơ sở của thiết kế tinh thể phân tử. Tóm lại, thiết kế tinh thể phân tử có thể được coi như hóa học trạng thái rắn siêu phân tử dựa vào những tương tác không cộng hóa trị yếu. Cuối cùng, những tương tác không cộng hóa trị thứ cấp quan trọng không chỉ đối với hóa học siêu phân tử và thiết kế tinh thể mà còn là cơ sở để hiểu những quá trình sinh học phức tạp như nguyên lý

và cơ chế của nhận dạng phân tử. Nhìn chung hóa học "supramolecular chemistry" liên quan đến những tương tác liên kết không cộng hóa trị. Thuật ngữ "không cộng hóa trị" hàm chứa một số lượng khổng lồ của những ảnh hưởng đẩy và hút. Khi xem xét hệ supramolecule phải nghiên cứu tác động lẫn nhau của tất cả các tương tác và những ảnh hưởng của nó đối với cả hai phân tử chủ và khách cũng như môi trường xung quanh. Có nhiều kiểu tương tác supramolecular như: lưỡng cực-lưỡng cực, tương tác Van der Waals, tương tác vỏ đóng, cation-π, anion-π, tương tác π-π, tương tác halogen, tương tác chalcogen-chalcogen, …

2.1.1. Tương tác ion-lưỡng cực

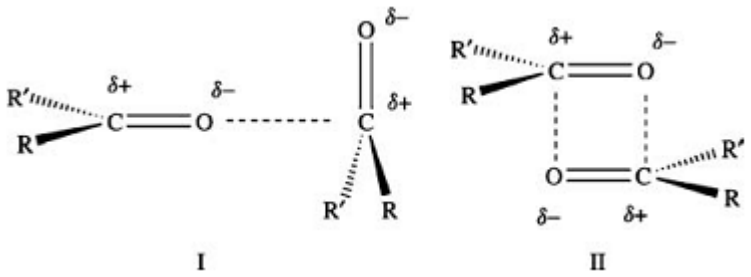
Tương tác ion-lưỡng cực là tương tác tĩnh điện giữa một ion và một phân tử lưỡng cực trung hòa. Ví dụ tiêu biểu cho kiểu tương tác này được chỉ ra ở hình 2.1. Đó là sự liên kết của 1 ion Na^+ với phân tử phân cực như H_2O, là liên kết được hình thành trong phức giữa ion Na^+ với ete crown hoặc phức $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Loại liên kết có mặt ở cả trạng thái rắn và trong dung dịch, có năng lượng liên kết khoảng 50-200 $kJ.mol^{-1}$ kém bền hơn so với tương tác ion-ion.



Hình 2.1. Mô tả tương tác ion-lưỡng cực

2.1.2. Tương tác lưỡng cực-lưỡng cực hay còn gọi là tương tác Keesom (Willem Hendrik Keesom đưa ra 1921)

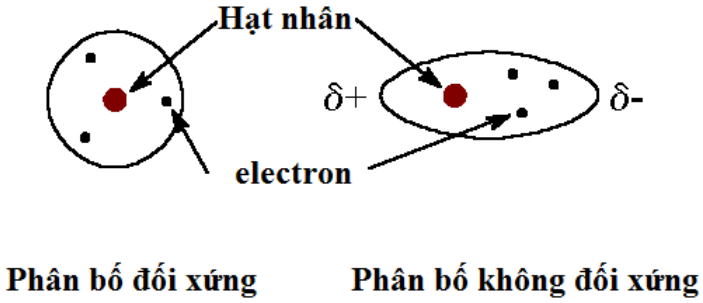
Tương tác này do tương tác hút giữa những phân tử hoặc nhóm phân tử có momen lưỡng cực vĩnh cửu. Độ bền của tương tác phụ thuộc vào khoảng cách và hướng tương tác của các phân tử lưỡng cực, năng lượng liên kết khoảng 5-50 $kJ.mol^{-1}$. Kiểu tương tác này thường tìm thấy trong những hợp chất carbonyl ở trạng thái rắn như ở hình 2.2.



Hình 2.2. Tương tác lưỡng cực-lưỡng cực trong hợp chất carbonyl

2.1.3. Tương tác Van der Waals [6], [67]

Tương tác Van der Waals hay còn gọi là lực phân tán London là một loại tương tác tĩnh điện yếu xuất hiện giữa hai hay nhiều phân tử hoặc nguyên tử (thường là các nguyên tử khí hiếm) do sự phân cực hóa "tức thời" đám mây electron xung quanh nguyên tử bên cạnh một hạt nhân. Lực Van der Waals là lực tương tác giữa hai phân tử được hình thành nhờ vào lưỡng cực tạm thời của các phân tử, không do momen lưỡng cực vĩnh cửu của phân tử ban đầu gây ra. Lực này được coi là lực tương tác giữa hai phân tử yếu nhất và là một lực hút tạm thời được cấu thành do những electron trong hai nguyên tử hoặc phân tử lân cận chiếm những vị trí mà làm cho nguyên tử hoặc phân tử hình thành lưỡng cực tạm thời. Lực này đôi khi còn được gọi là lực hút lưỡng cực cảm ứng-lưỡng cực cảm ứng, giúp cho những chất không phân cực có thể cô đặc đến trạng thái lỏng, rắn khi nhiệt độ đủ thấp. Nguyên nhân của sự tương tác này do tại thời điểm tức thời electron trong nguyên tử hoặc phân tử bị lệch khỏi hạt nhân về một phía (do sự chuyển động của electron) hoặc phân bố không đối xứng so với hạt nhân và kết quả là hình thành lưỡng cực tức thời (hình 2.3).



Hình 2.3. Mô tả sự hình thành lưỡng cực tức thời

Một nguyên tử hoặc 1 phân tử thứ 2 sau đó sẽ bị bóp méo với sự xuất hiện của lưỡng cực trong nguyên tử hoặc phân tử thứ nhất (hình 2.4). Sự bóp méo này do các electron đẩy nhau.

Hình 2.4. Mô tả tương tác lưỡng cực-lưỡng cực (tức thời)

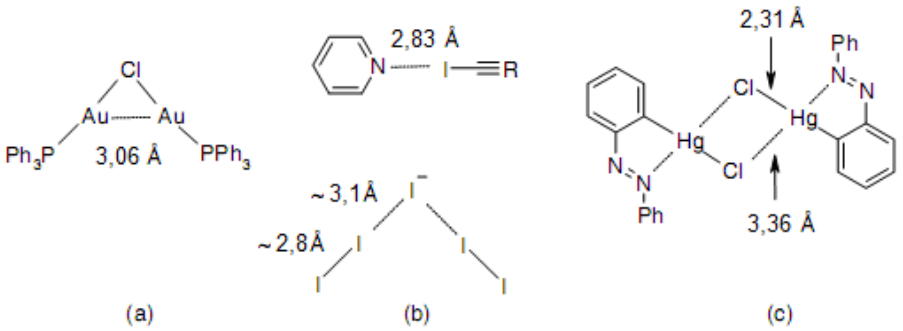
Tương tác phân tán là hợp phần hút tĩnh điện và giảm nhanh chóng với sự gia tăng khoảng cách tiếp xúc r giữa hai nguyên tử hoặc phân tử tham gia tương. Nguyên tử hoặc phân tử có kích cỡ càng lớn thì lực phân tán London càng mạnh và ngược lại; bởi vì trong các nguyên tử hoặc phân tử lớn những electron hóa trị xa hạt nhân hơn và dễ dàng hình thành những lưỡng cực. Nghĩa là lực phân tán London có khuynh hướng càng mạnh nếu nguyên tử hoặc phân tử dễ phân cực. Hình dạng phân tử còn ảnh hưởng đến cường độ lực phân tán London. Các phân tử hoặc nguyên tử dễ dàng tiến lại gần nhau hơn thì lực phân tán London sẽ mạnh hơn.

Lực "đẩy trao đổi" (dấu dương) là lực giữa hai phân tử khi chúng tiến lại đủ gần nhau mà đám mây electron của chúng xen phủ. Theo nguyên lý loại trừ Pauli, những electron sẽ bị lệch khỏi vùng giữa những hạt nhân và chúng đẩy nhau. Tương tác "đẩy trao đổi" quyết định hình dạng phân tử và làm cân bằng với lực phân tán ở khoảng cách ngắn, giảm đối với khoảng cách tiếp xúc tương tác gia tăng.

2.1.4. Tương tác vỏ đóng (closed-shell interaction) [13], [34], [114], [143]

Tương tác vỏ đóng là tương tác của những nguyên tử hoặc ion có vỏ electron hóa trị đóng, chịu lực hút mạnh với nguyên tử có điện tích trái dấu. Loại tương tác này có vai trò quan trọng trong xác định cấu trúc phân tử, thiết kế tinh thể và trong hệ sinh học phân tử (có mặt trong tương tác của ligand và protein). Tương tác này bao gồm tương tác liên kết thứ cấp (secondary bonding interaction), tương tác ưa kim loại (metalophylic interaction) và liên kết halogen (halogen bonding) như hình 2.5. Tương tác vỏ đóng khá bền và có độ bền xấp xỉ liên kết hydro trung bình. Hiện tại, sự tồn tại kiểu tương tác này được giải thích do ảnh hưởng tương quan electron

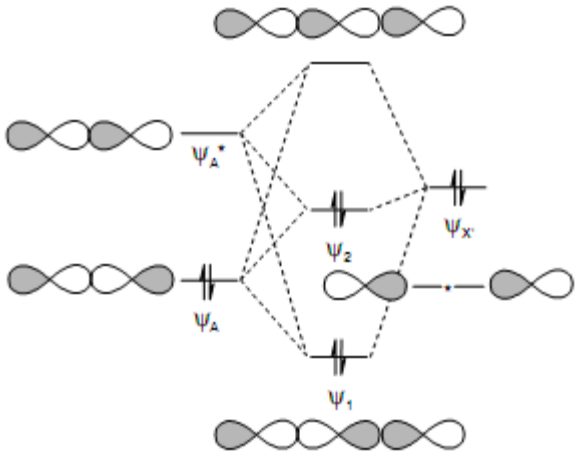
và ảnh hưởng tương đối tính của nguyên tố nặng (đối với vàng người ta gọi là tương tác aurophilic). Tuy nhiên, bản chất của chúng còn là một câu hỏi lớn.



Hình 2.5. Mô tả 3 loại tương tác vỏ đóng: a) tương tác aurophilic, b) liên kết halogen, c) liên kết thứ cấp

Tương tác vỏ đóng thường được tìm thấy đối với những kim loại nặng có cấu hình electron ngoài cùng d^8 đến $d^{10}s^2$ và những nguyên tử halogen nặng với độ bền liên kết giảm theo thứ tự I > Br > Cl >> F. Liên kết halogen có kiểu Y···X–Z, trong đó Y là một phần tử cho electron và X là một halogen nhận cặp electron. Ví dụ tiêu biểu là tương tác $I^-\cdots I_2$ trong ion I^-_3 với năng lượng liên kết khoảng 200 $kJ.mol^{-1}$. Liên kết halogen được phát hiện vào năm 1896 cùng với phức $(CH_3)_3N\cdots Br_2$. Bản chất của liên kết halogen còn được giải thích do tương tác tĩnh điện (điện tích dương tồn tại trên đỉnh của nguyên tử X hướng về phần tử cho electron Y), siêu liên hợp (chuyển điện tích) và sự đóng góp của tương tác phân tán. Ảnh hưởng tương đối tính do những electron gần những hạt nhân tích điện cao chuyển động với vận tốc cực lớn (xấp xỉ vận tốc ánh sáng) và do đó khối lượng tương đối của nó lớn hơn khối lượng khi đứng yên. Sự gia tăng khối lượng này gây nên sự sự giảm bán kính obitan và vì thế giảm bán kính nguyên tử. Liên kết thứ cấp (Alcock đưa ra 1972) [13] có kiểu X–M···X', trong đó X thông thường là một halogen nặng. Liên kết thứ cấp gần giống với liên kết halogen, ngoại trừ M là nguyên tử nặng đa hóa trị như Hg, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te; thay vì halogen. X–M là liên kết cộng hóa trị và M···X' thuộc tương tác vỏ đóng bao gồm phần tử cho cặp electron không liên kết trên X' đến obitan phản liên kết σ*(X–M). Tương tác loại này quan trọng trong việc

xác định cấu trúc trạng thái rắn của những hợp chất nguyên tố nặng. Hình 2.6 mô tả obitan phân tử của tương tác thứ cấp và những tương tác tương ứng kiểu n → σ*.



Hình 2.6. Mô tả obitan phân tử của tương tác thứ cấp và những tương tác tương ứng kiểu n → σ*

2.1.5. Tương tác cation-π [43], [76], [98]

Những cation kim loại như K^+, Ag^+, Fe^{2+}, Pt^{2+},… đã được biết là hình thành những phức với olephin và những hydrocarbon thơm, như $[Fe(C_5H_5)_2]$ và muối Zeise $[PtCl_3(C_2H_4)^-]$. Liên kết trong những phức này khá mạnh và không thể coi thuộc loại không cộng hóa trị vì có sự tham gia của obitan d bị chiếm một phần của kim loại. Ví dụ, phức $Ag^+\cdots C_6H_6$ có sự đóng góp hợp phần cộng hóa trị khá lớn. Một ví dụ khác về tương tác cation-π là tương tác giữa K^+ với C_6H_6. Năng lượng tương tác của K^+ với 1 phân tử C_6H_6 trong pha khí khoảng 80 $kJ.mol^{-1}$, trong khi đó K^+ tương tác với một phân tử H_2O khoảng 75 $kJ.mol^{-1}$. Tuy nhiên, K^+ vẫn hòa tan tốt trong nước so với benzene vì nhiều phân tử nước có thể tương tác với K^+ trong khi chỉ có thể có một hoặc vài phân tử benzen tương tác với K^+ do kích thước lớn của benzene.

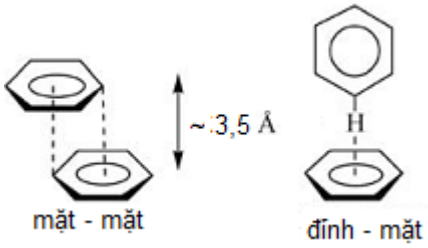
2.1.6 Tương tác anion-π [115], [129]

Tương tác cation-π đã được biết trong 1 thời gian dài, trong khi tương tác anion-π chỉ được biết trong thời gian gần đây. Mới nhìn vào ta nghĩ rằng tương tác kiểu này là tương tác đẩy giữa mật độ electron π và anion khi chúng tiến lại gần nhau. Tuy nhiên có tồn tại một tương tác hút tĩnh điện giữa anion và hợp chất vòng

thơm thiếu electron (vì vòng thơm được gắn với các nhóm hút electron mạnh). Tương tác này bao gồm tương tác chuyển điện tích và được chứng minh nhờ vào phổ electron.

2.1.7. Tương tác π-π [37], [132]

Tương tác π-π là tương tác xảy ra giữa những hệ electron π giàu và thiếu electron. Kiểu tương tác π-π được biết đến nhiều nhất là tương tác xảy ra giữa những vòng thơm, thông thường xảy ra trong trường hợp có một vòng thơm giàu electron và một vòng thơm thiếu hụt electron, gọi là tương tác π-π hay tương tác "chụm" (π-π stacking interaction). Có hai kiểu của tương tác π gồm: mặt-mặt (face-face) và đỉnh-mặt (edge-face) và được miêu tả như hình 2.7.



Hình 2.7. Kiểu tương tác π-π

Tương tác π dạng mặt-mặt là nguyên nhân cho tính chất trơn của than chì. Ngoài ra, tương tác này còn tìm thấy trong những vòng aryl của bazơ nucleotic, góp phần làm bền chuỗi xoắn đôi ADN. Tương tác đỉnh-mặt có thể coi như là hình thức tương tác yếu của liên kết hydro giữa nguyên tử hydro thiếu electron trong vòng thơm và đám mây giàu electron π trong vòng thơm của vòng khác. Độ bền của tương tác π-π do sự đóng góp của tương tác tĩnh điện và Van der Waals. Năng lượng của nó tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt tiếp xúc của hai hệ π.

2.2. Thuyết Axit-bazơ Lewis [3]

2.2.1. Một số khái niệm và định nghĩa axit-bazơ Lewis

Thuyết axit-bazơ Lewis có thể xem là thuyết định nghĩa về axit, bazơ một cách khái quát và đầy đủ hơn so với các thuyết axit-bazơ trước đây. Theo Lewis axit là tiểu phân có thể nhận cặp electron để hình thành liên kết cho-nhận, ví dụ: CO_2,

Cu^+, SO_3, H^+, I_2, … Bazơ là tiểu phân có thể cho cặp electron để hình thành liên kết cho-nhận, ví dụ: OH^-, NH_3, C_6H_6, …

Phản ứng axit-bazơ Lewis tạo ra các sản phẩm cộng, đôi khi còn tạo ra phức chất. Trong trường hợp đơn giản, nó có chứa một liên kết cộng hóa trị mới được hình thành. Bên cạnh đó có những phân tử hoạt động vừa như một axit lại vừa như một bazơ Lewis vì trong các phân tử đó có thành phần có khả năng cho và nhận electron, ví dụ như $SnCl_2$.

Một số loại axit Lewis thường gặp :

+ Axit Lewis chứa nguyên tử thiếu hụt electron: Có những phân tử axit Lewis chứa nguyên tử trung tâm chưa đủ 8 electron (bát tử) nên gọi là thiếu hụt electron. Điển hình là các hợp chất cộng hóa trị của các nguyên tố nhóm IIIA như các halogen của B, Al, Ga, In và Tl, … Sau đó là các halogen của Si, Ge, Pb... Những hợp chất này phản ứng rất mạnh để hoàn chỉnh bát tử. Ví dụ, BN nhận cặp electron của NH_3 để hình thành liên kết cộng hóa trị trong phản ứng axit-bazơ Lewis ở pha khí.

+ Axit Lewis chứa liên kết bội phân cực: Các phân tử có liên kết đôi phân cực cũng có thể hoạt động như axit. Khi cặp electron ở bazơ Lewis lại gần đầu dương của liên kết đôi phân cực, liên kết π bị đứt ra và tạo thành liên kết mới ở sản phẩm cộng. Ví dụ, phản ứng hòa tan SO_2 vào nước, phản ứng hình thành carbonate kim loại từ oxit kim loại và CO_2,…

+ Axit Lewis là ion kim loại: Theo thuyết Lewis, quá trình hydrate hóa tự nó là một phản ứng axit-bazơ, do đó mọi ion kim loại hoạt động như một axit Lewis khi hòa tan trong nước. Cation hydrate chính là sản phẩm cộng khi mà cặp electron ở nguyên tử O của nước tạo thành liên kết cộng hóa trị với cation kim loại.

Lực axit-bazơ Lewis : Để giải thích các hiện tượng về lực axit-bazơ Lewis, Pearson đã đề nghị quy tắc axit, bazơ cứng và mềm (1963). Axit hoặc bazơ mềm là axit hoặc bazơ mà electron hóa trị của chúng dễ bị phân cực hóa, dễ hình thành liên kết cộng hóa trị. Dễ bị phân cực hóa đối với bazơ mềm cũng có nghĩa là dễ cho cặp electron. Ngược lại, axit hoặc bazơ cứng là những tiểu phân giữ chặt electron hóa

trị, khó bị biến dạng và tương tác giữa chúng giống như tương tác ion. Quy tắc axit, bazơ cứng và mềm: "Axit cứng ưa bazơ cứng, axit mềm ưa bazơ mềm".

Với quy tắc này ta có thể giải thích được nhiều vấn đề về lực axit, bazơ Lewis, các xu hướng trong các phản ứng axit-bazơ Lewis, …

2.2.2. Ý nghĩa, tầm quan trọng của thuyết axit-bazơ Lewis

Các thuyết axit-bazơ nói chung, thuyết axit-bazơ Lewis nói riêng đều đóng một vai trò rất lớn trong hóa học và các lĩnh vực khác như sinh học, y học ... Trên cơ sở nghiên cứu tương tác của các chất người ta có thể biết được chất nào thể hiện tính chất của một axit, của một bazơ; từ đó hiểu rõ hơn tương tác giữa các phân tử với nhau, cấu trúc, tính chất các chất, cơ chế các phản ứng phức tạp cũng như tổng hợp các chất mới, tổng hợp siêu phân tử, … Các thuyết axit-bazơ có ý nghĩa lớn lao trong tổng hợp vô cơ. Khi nghiên cứu các phản ứng trong dung môi khác dung môi nước, nhiều hợp chất vô cơ mới đã được tổng hợp. Tương tác axit-bazơ Lewis cũng là một trong những tương tác yếu có tầm quan trọng rất lớn trong các lĩnh vực hóa học, sinh học và kể cả y học.

2.3. Tổng quan về liên kết hydro

2.3.1. Tầm quan trọng của liên kết hydro

Liên kết hydro là một tương tác có tầm quan trọng đặc biệt, được nghiên cứu sâu trong vật lý, hóa học, sinh học, và ý nghĩa của nó dễ thấy trong các ví dụ của cuộc sống. Liên kết hydro được tìm thấy trong pha rắn, pha lỏng, pha khí và thường điều khiển những trạng thái tập hợp của những hợp chất hóa học. Vì thế, liên kết này cực kỳ quan trọng trong tổng hợp siêu phân tử không cộng hóa trị và thiết kế tinh thể. Vai trò của liên kết hydro còn được thừa nhận trong việc làm bền hóa những phân tử vĩ mô sinh học phức tạp, gia tăng độ bền của chất nền này với những phân tử sinh học khác và đóng vai trò quan trọng trong những phản ứng chuyển proton (như là tương tác định hướng). Những tinh thể liên kết hydro yếu và linh động về mặt năng lượng làm cho chúng dễ hình thành và bị cắt đứt, đây là thuận lợi chính của tinh thể liên kết hydro. Tương tác hydro khá quan trọng đối với cấu trúc và chức năng của phân tử sinh học. Ngành sinh học cấu trúc được mở ra nhờ vào

việc phát hiện liên kết hydro trong những cấu trúc xoắn ốc α, bảng β của protein (Pauling), trong những cặp ADN (Watson và Crick), xoắn 3 của Collagen (Ramachandran, Kartha, Rich và Crick). Tầm quan trọng của liên kết hydro cần được nhắc đến đầu tiên qua nước - yếu tố cơ bản của sự sống. Nước chiếm 65% tính theo trọng lượng con người và tỉ lệ cao hơn trong não, phổi và các mô cơ. Dime của nước là ví dụ đầu tiên được sử dụng để giải thích liên kết hydro cổ điển. Nhờ vào liên kết hydro những phân tử nước hình thành các "đám", mỗi phân tử nước đóng vai trò đồng thời là chất cho và nhận proton. Cấu trúc, năng lượng, thuộc tính electron và phổ của những "đám" nước này đã được nghiên cứu khá chi tiết. Liên kết hydro còn được phát hiện trong những hệ phân cực như dime giữa H_2O với H_2S, NH_3, HF, HCl, PH_3, CH_3OH, CH_3SH; dime của methanol, formandehit, axit formic, axit acetic, phenol … bằng việc sử dụng các phương pháp hóa học lượng tử khác nhau [61], [83]. Liên kết hydro kiểu π cũng là vấn đề khá lý thú và quan trọng [86], [106], [107]. Nhìn chung, kiểu liên kết hydro này ít bền hơn kiểu liên kết hydro cổ điển. Trong hệ liên kết hydro kiểu π, năng lượng phân tán khá lớn và đóng vai trò quan trọng trong năng lượng tổng do mật độ electron π phân cực và khuếch tán trong hệ tương tác π. Liên kết hydro còn được tìm thấy trong quá trình hydrate hóa và solvate hóa của các phân tử. Sự solvate hóa của những phân tử trung hòa và tích điện là một quá trình quan trọng với nhiều hiện tượng hóa học và sinh học. Tương tác hydro trong axit nucleic đóng vai trò quan trọng trong cấu trúc xoắn đôi của ADN và ARN cùng với những tương tác "chụm". Liên kết hydro là nguyên nhân chính cho quá trình gắn kết giữa ADN và ligand, là nhân tố quan trọng trong việc làm bền chuỗi xoắn đôi ADN và nghiên cứu quá trình này sẽ giúp ích cho việc thiết kế những phân tử thuốc mới.

2.3.2. Khái niệm và phân loại liên kết hydro

Khái niệm liên kết hydro cổ điển hay liên kết hydro chuyển dời đỏ được đưa ra bởi Pauling (1931) [111]:

"Liên kết hydro A–H···B là một loại tương tác không cộng hóa trị giữa nguyên tử H thiếu hụt electron với một vùng có mật độ electron cao, trong đó A là

nguyên tử có độ âm điện cao và B là vùng dư electron như ion âm hoặc nguyên tử có đôi electron riêng".

Liên kết hydro là một trong những khái niệm lâu đời nhất của hóa học. Hiện nay, với sự xuất hiện những phương pháp lý thuyết và thực nghiệm, trong đó có cách tiếp cận thông qua tính toán đã giúp cho chúng ta có cái nhìn mới về liên kết hydro. Liên kết hydro đã phát triển từ khái niệm liên kết hydro cổ điển đến những phức có liên kết hydro không cổ điển [42], [96]. Trên cơ sở của các dữ liệu lý thuyết và thực nghiệm, với những cách tiếp cận mới, bản chất của phần tử cho và nhận proton trong liên kết hydro được định nghĩa lại. Những tiêu chuẩn thực nghiệm được sử dụng thành công cho thời kỳ đầu phát hiện liên kết hydro cũng thay đổi.

Sự phân loại liên kết hydro theo các cơ sở sau:

❖ ***Dựa vào năng lượng liên kết***

Nhìn chung, độ bền liên kết hydro được chia làm ba mức độ: yếu, trung bình và mạnh. Mỗi nhóm tác giả khác nhau đưa ra khoảng trị số năng lượng khác nhau cho sự phân loại ba mức. Cụ thể:

- Theo Hibbert và Emsley [64] liên kết hydro được gọi là yếu khi năng lượng liên kết trong khoảng 10-50 $kJ.mol^{-1}$, mạnh khi nó trong khoảng 50-100 $kJ.mol^{-1}$ và rất mạnh khi năng lượng lớn hơn 100 $kJ.mol^{-1}$. Sự phân loại này dường như không hợp lý.

- Desiraju và cộng sự [40] đã đề nghị sự phân loại liên kết hydro như sau: độ bền của liên kết hydro mạnh có năng lượng liên kết trong khoảng 62-165 $kJ.mol^{-1}$; đối với liên kết hydro yếu và trung bình, năng lượng liên kết trong khoảng 4-16 $kJ.mol^{-1}$ và 16-62 $kJ.mol^{-1}$ tương ứng.

- Alkorta và cộng sự [16] cũng phân loại độ bền liên kết hydro, và cho rằng năng lượng liên kết thấp hơn 21 $kJ.mol^{-1}$ là yếu, khoảng 21-42 $kJ.mol^{-1}$ là trung bình và lớn hơn 42 $kJ.mol^{-1}$ được coi là mạnh và rất mạnh. Sự phân loại này có lẽ hợp lý hơn.

❖ ***Dựa vào hình học liên kết***

Xét về mặt hình học, liên kết hydro cổ điển có thể được phân thành 2 loại: không chia nhánh và chia nhánh. Độ bền liên kết hydro phụ thuộc vào độ dài liên kết và góc liên kết hydro, vì thế nó có tính định hướng. Tuy nhiên, sự lệch nhỏ khỏi tuyến tính (nhỏ hơn 20°) có ít ảnh hưởng lên độ bền liên kết hydro. Ngược lại, độ bền của liên kết hydro phụ thuộc mạnh mẽ vào độ dài liên kết hydro (tỉ lệ nghịch theo hàm mũ với khoảng cách).

Ngoài ra, liên kết hydro còn có thể được phân thành 2 loại: liên kết hydro nội phân tử và liên kết hydro ngoại phân tử. Liên kết hydro nội phân tử là liên kết hydro được hình thành trong cùng một phân tử, liên kết hydro ngoại phân tử được hình thành do ít nhất hai phân tử tương tác với nhau.

❖ ***Dựa vào bản chất liên kết hydro***

Dựa vào những thuộc tính đặc trưng của liên kết hydro, liên kết hydro thành hai loại: liên kết hydro cổ điển hoặc chuyển dời đỏ và liên kết hydro không cổ điển hoặc chuyển dời xanh.

2.3.3. Liên kết hydro chuyển dời đỏ và liên kết hydro chuyển dời xanh

Sự hình thành liên kết hydro cổ điển X–H···Y đồng hành với việc kéo dài liên kết X–H, làm giảm tần số dao động hóa trị và tăng cường độ hồng ngoại tương ứng khi phức hình thành so với monome. Đặc trưng này gọi là sự chuyển dời đỏ và là đặc trưng quan trọng nhất của tương tác hydro. Khi hình thành phức, mật độ electron được chuyển từ phần tử nhận proton đến obitan σ*(X–H) của phần tử cho proton, kết quả làm cho liên kết X–H trở nên yếu đi, kéo dài và tần số dao động hóa trị giảm. Như vậy, đối với liên kết hydro cổ điển có 5 đặc trưng tiêu biểu: (a) khá bền, (b) liên kết X–H tham gia trong liên kết hydro yếu đi (dài ra), (c) mật độ electron khoảng 0,01 – 0,03 e được chuyển từ phần tử nhận proton Y đến phần tử cho proton có chứa liên kết X–H, (d) tần số dao động hóa trị của liên kết X–H giảm, cường độ hồng ngoại tương ứng tăng khi phức hình thành và có tương quan với sự thay đổi độ dài liên kết X–H, (e) bản chất của liên kết được giải thích dựa trên 2 mô hình: tĩnh điện (electrostatic model) và chuyển điện tích (charge transfer), trong đó mô hình tĩnh điện chiếm ưu thế.

Liên kết hydro chuyển dời xanh có những thuộc tính trái ngược, liên kết X–H bị rút ngắn, tần số dao động hóa trị của nó tăng so với trong monome tương ứng khi liên kết hydro hình thành [65, 66]. Một trong những bằng chứng thí nghiệm đầu tiên về liên kết hydro chuyển xanh được phát hiện trong dung dịch bởi Sandorfy và cộng sự năm 1980, các tác giả này phát hiện thấy có sự chuyển đến tần số cao hơn của C–H trong các phức giữa floparafin ($–CHF_2$) và các phần tử nhận proton khác. Các tác giả cho rằng do nguyên tử F và H cạnh nhau trên nguyên tử C nên làm giảm độ axit của liên kết C–H. Bằng chứng thực nghiệm thứ 2 (năm 1989) phát hiện trong dung dịch với sự hình thành phức của $CHCl_3$ với trifomylmetan ($CH(OCH_3)_3$) do Budesínský [30]. Vào năm 1997, Boldeskul đã thông báo về sự chuyển dời xanh của những phức haloform với những phần tử nhận proton khác nhau. Mãi đến năm 1999 bằng chứng thực nghiệm đầu tiên mới được phát hiện trong pha khí khi nghiên cứu các phức giữa CHF_3, $CHCl_3$ và C_6H_5F bằng cách đo phổ hồng ngoại, đồng thời tìm thấy có sự phù hợp tốt giữa tính toán và thực nghiệm. Bắt đầu 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. Người đặt nền móng nghiên cứu lý thuyết cho liên kết hydro chuyển dời xanh là nhóm nghiên cứu của Hobza khi nghiên cứu sự hình thành phức của C_6H_6 với CH_4, $CHCl_3$ và C_6H_6. Các tác giả tìm thấy liên kết C–H rút ngắn, tần số dao động hóa trị C–H tăng và đã gọi kiểu liên kết này là "phản liên kết hydro (anti–hydrogen bond)", sau này được thay thế bởi tên gọi khác là liên kết hydro chuyển dời về vùng xanh (blue-shifting hydrogen bond), và chúng tôi gọi tắt là liên kết hydro chuyển dời xanh. Cho đến nay có khá nhiều bằng chứng về thực nghiệm và lý thuyết cho loại liên kết này. Hiện nay có khoảng 5 mô hình chính, mỗi mô hình đều có những ưu nhược điểm riêng trong việc giải thích bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh:

(a) Dựa vào sự chuyển mật độ electron từ Y không trực tiếp đến obitan phản liên kết σ*(X–H) mà chuyển đến phần xa trong phân tử cho proton, dẫn đến sự sắp xếp lại hình học toàn phân tử và mang lại sự rút ngắn liên kết X–H.

(b) Sự rút ngắn độ dài liên kết do lực đẩy khoảng cách ngắn đặt đối diện với nguyên tử H do quá trình làm bền phức [62].

(c) Sự rút ngắn liên kết X–H được giải thích do trường điện của Y gây nên và đạo hàm mômen lưỡng cực âm của phân tử cho proton theo độ dài liên kết X–H.

(d) Tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử từ Y đến obitan σ*(X–H) yếu so với sự tái lai hóa trên nguyên tử X mang lại sự rút ngắn độ dài liên kết X–H

(e) Sự rút ngắn độ dài liên kết X–H do sự chuyển mật độ electron từ bên phải của H nhờ vào sự có mặt của phần tử cho proton Y về phía liên kết X–H, kết quả là liên kết X–H bền hơn.

Tuy nhiên, trong các mô hình trên vẫn chưa có mô hình nào hợp lý nhất cho việc giải thích bản chất của liên kết hydro. Nhìn chung, sự phân loại liên kết hydro, giải thích bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh của các quan điểm trên đều dựa chủ yếu khi chúng đã hình thành phức. Qua hệ thống hóa phần lớn những nghiên cứu trong lĩnh vực liên kết hydro chuyển dời xanh, cùng với các kết quả đạt được, chúng tôi bước đầu thấy rằng sự phân loại liên kết hydro là chuyển dời xanh hay đỏ có thể dựa vào những phần tử cho và nhận proton ban đầu: mức độ chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị liên kết X–H tỉ lệ nghịch với độ phân cực liên kết X–H, tỉ lệ nghịch với độ bazơ pha khí của Y trong monome ban đầu.

2.3.4. Phương pháp nghiên cứu liên kết hydro

2.3.4.1. Phương pháp thực nghiệm

Phương pháp nhiệt động cung cấp ước đoán định lượng về độ bền liên kết hydro, cụ thể là năng lượng phân ly liên kết. Mức độ phân ly thay đổi theo nhiệt độ và áp suất. Phổ hồng ngoại (IR) và cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) cũng là phương pháp thông dụng để phân tích những tương tác liên kết hydro trong những hệ khác nhau. Những kiểu dao động của phân tử khi có liên kết hydro hình thành bị ảnh hưởng. Thông thường, proton có mặt trong tương tác liên kết hydro thường giảm độ bền khi phức hình thành (đối với liên kết hydro cổ điển). Những "đám" phân tử được tạo ra ở pha khí trong điều kiện không va chạm, vì thế có thể dùng những kết quả của phương pháp Hóa học lượng tử mức lý thuyết cao để so sánh với số liệu thu

được từ thực nghiệm. Tuy nhiên, vấn đề khảo sát chi tiết những liên kết không cộng hóa trị nói chung và liên kết hydro nói riêng vẫn còn là thử thách lớn cho các nhà Hóa học thực nghiệm. Phổ nhiễu xạ tia X là công cụ quan trọng trong việc nghiên cứu liên kết hydro, chủ yếu liên kết hydro tồn tại ở trạng thái tinh thể. Khi cấu trúc tinh thể được xác định theo phương pháp tia nhiễu xạ tia X, ta sẽ biết vị trí của tất cả các nguyên tử. Từ vị trí quan sát này có thể quan sát vị trí của nhóm AH đối với nguyên tử B của phân tử lân cận và có thể "nhìn thấy" liên kết hydro X–H···Y.

2.3.4.2. Phương pháp lý thuyết

Có nhiều phương pháp hóa học lượng tử (HF, post-HF, thuyết DFT) và bộ hàm cơ sở khác nhau được sử dụng để dự đoán liên kết hydro. Cùng với nó là việc sử dụng các phần mềm tính toán hóa học lượng tử như Gaussian, Molpro, Gamess, AIM 2000, NBO 5.G, … Tuy nhiên, mức độ chính xác của các phương pháp là khác nhau, phụ thuộc vào việc xử lý mức độ tương quan electron. Bộ cơ sở ảnh hưởng mạnh đến độ dài liên kết, góc liên kết, thuộc tính electron, phổ dao động, năng lượng tương tác, … Vì vậy, việc chọn bộ cơ sở rất quan trọng trong việc dự đoán các tương tác yếu, đặc biệt là liên kết hydro. Trong liên kết hydro, sự khuếch tán electron trong vùng khá rộng nên bộ cơ sở mô tả electron phải chứa đồng thời hàm phân cực và hàm khuếch tán. Ngoài ra, để kết quả dự đoán năng lượng tương tác đáng tin cậy đòi hỏi phải hiệu chỉnh năng lượng dao động điểm không (ZPE) và hiệu chỉnh sai số do sự chồng chất vị trí bộ cơ sở (BSSE). Mô tả hiện đại của liên kết hóa học nói chung và liên kết hydro nói riêng dựa vào thuyết AIM. Dựa vào mật độ electron ($\rho(r)$) ta có thể rút ra những thông tin hóa học cụ thể. Trên cơ sở thuyết AIM, Poperlier đã khảo sát hàng loạt các phức khác nhau có liên kết hydro và rút ra 8 tiêu chí có thể xác nhận liên kết hydro hình thành khi 2 phân tử tương tác với nhau:

(1) Phải có điểm tới hạn liên kết (BCP) cho mỗi liên kết hydro;

(2) Mật độ electron ($\rho(r)$) tại điểm tới hạn liên kết (BCP) trong giới hạn 0,002-0,035 au;

(3) Laplacian ($\nabla^2(\rho(r))$) tại điểm tới hạn liên kết trong khoảng 0,02-0,15 au;

(4) Phải có sự thâm nhập của nguyên tử nhận proton và proton;

(5) Giảm điện tích của nguyên tử hydro tham gia liên kết hydro;

(6) Giảm độ bền về mặt năng lượng của nguyên tử hydro tham gia liên kết hydro trong phức so với trong monome ban đầu;

(7) Giảm độ phân cực lưỡng cực của nguyên tử hydro tham gia liên kết hydro;

(8) Giảm thể tích nguyên tử hydro tham gia liên kết hydro.

Trong 8 tiêu chí trên, 3 tiểu chí đầu thường được sử dụng nhất khi nghiên cứu liên kết hydro.

Ngoài ra, phân tích NBO còn công cụ hữu dụng để tìm hiểu liên kết hydro, phân loại liên kết hydro là chuyển dời xanh hay đỏ.

2.4. Hệ chất nghiên cứu

2.4.1. Đối tượng nghiên cứu

Xuất phát từ ý tưởng bản chất của liên kết hydro C/N/O–H···O/N phụ thuộc chính vào độ phân cực và độ bazơ pha khí của phần tử cho và nhận proton trong monome ban đầu, đồng thời tìm hiểu ảnh hưởng của các tương tác yếu hình thành trong phức tới liên kết hydro và độ bền các phức, một số hệ cơ bản đã được chọn để nghiên cứu với sự có mặt liên kết cộng hóa trị C/N/O–H tham gia vào liên kết hydro gồm:

1) Tương tác của C_2H_4, C_2H_3X, XCH=CHX (X = F, Cl, Br) với CO_2
2) Tương tác của XCH_2OH (X = H, CH_3, F, Cl, Br) với CO_2
3) Tương tác của CH_3SZCHX_2 (X = H, CH_3, F, Cl, Br; Z = O, S) với CO_2
4) Tương tác của CH_3COCHR_2 (R = H, CH_3, F, Cl, Br) với CO_2 và XCN (X = F, Cl, Br)
5) Tương tác của NH_2CHO, XNHCHO (X = F, Cl, Br, CH_3) với H_2O
6) Tương tác của RCHO với CH_3CHO (R = H, CH_3, F, Cl, Br)
7) Tương tác của RCHO với XCN (R = H, F, Cl, Br, CH_3, NH_2; X= H, F)
8) Tương tác của cytosine với guanine

Các hệ nghiên cứu trên được chọn để khảo sát vì:

- Xem xét sự phụ thuộc của loại liên kết hydro vào độ phân cực của liên kết C–H, N–H, O–H, độ bazơ pha khí của các nguyên tử O, N tham gia vào liên kết hydro trong monome ban đầu;
- Các phân tử cho proton tương đối cơ bản, gồm các hydrocarbon và các hợp chất chứa nhóm chức như hydroxyl, carbonyl, amine, sulfonyl, thiosulfonyl, đều có chứa các liên kết C–H hoặc N–H với mức độ phân cực khác nhau với hy vọng sẽ giúp ích cho việc hiểu bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh cũng như phân loại liên kết hydro;
- Có thể phát hiện thêm những phức cho liên kết hydro chuyển dời xanh với sự tham gia liên kết C–H và N–H trong liên kết hydro nhằm bổ sung thêm dữ liệu về liên kết hydro chuyển dời xanh;
- Để giúp hiểu hơn cấu trúc hình học bền, độ bền và vai trò đóng góp của các liên kết hydro C–H···O/N và N–H···O/N trong một số cặp bazơ nitơ.
- $scCO_2$ siêu tới hạn ngày càng có nhiều ứng dụng trong tách, chiết các sản phẩm, hoạt chất quý từ cây cỏ để phục vụ cho ngành công nghiệp dược phẩm, mỹ phẩm và thực phẩm đang rất phát triển và được sử dụng ở nhiều quốc gia trên thế giới, trong đó có Việt Nam. Gần đây, dung môi $scCO_2$ còn được sử dụng trong tổng hợp hóa học, tổng hợp nano, vật liệu polyme và công nghệ xạ hiếm [82]. Do đó việc hiểu rõ các tương tác đặc biệt giữa CO_2 và các phân tử ưa CO_2 như hydrocarbon, carbonyl, hydroxyl, amine,… sẽ góp phần định hướng cho việc lựa chọn, thiết kế các vật liệu hòa tan tốt CO_2 bão hòa [83];
- Các cyanide XCN (X = F, Cl, Br) mặc dù không an toàn cho các quá trình dung môi-hòa tan nhưng một vài trong số chúng được sử dụng trong nghiên cứu tương tác giữa các phân tử [104]. Hơn nữa việc lựa chọn nghiên cứu các cyanide trên tương tác với nhóm carbonyl để hiểu nguồn gốc các tương tác có thể ứng dụng cho việc sử dụng bề mặt các polyme chứa nhóm carbonyl để hấp thụ các cyanide giúp bảo vệ môi trường.
- Dimethyl sulfoxide (DMSO) thường được sử dụng trong nghiên cứu sinh học, hóa lý và là một dung môi thông dụng trong xử lý phản dung môi siêu tới hạn

[92], [144]. Nó có nhiều ứng dụng quan trọng trong micro hóa của các hợp chất dược phẩm, polyme, xúc tác, chất siêu dẫn và vật liệu màu [118]. Đã có một vài nghiên cứu thực nghiệm và lý thuyết về các phức của tương tác giữa DMSO với CO_2, H_2O [18], [92] nhưng một nghiên cứu sâu về mặt lý thuyết tại mức độ phân tử vẫn chưa được thực hiện. Hơn nữa DMSS đã được tổng hợp thực nghiệm [56] và mô tả về lý thuyết [135] nhưng tương tác của nó với CO_2 chưa được khảo sát.

- Formamide (NH_2CHO) được coi là phân tử tiền chất của sự sống nhờ vào thành phần nguyên tố, được phát hiện ở các vì sao và sự có mặt của nhóm peptit [12], [22], [49]. Các phức của NH_2CHO cung cấp mô hình đơn giản cho nghiên cứu tương tác giữa các phân tử trong các hệ lớn như protein hay axit nucleic, đặc biệt là liên kết hydro trong các hệ này.

- Cytosine và guanine là hai trong số bốn bazơ nitơ chính được tìm thấy trong AND, ARN. Cặp cytosine-guanine bền nhiệt và làm ổn định gen hơn nhiều so với cặp adenine-thymine. Trong AND, cặp bazơ Watson-Crick cytosine-guanine được hình thành bởi ba liên kết hydro [138]. Tuy nhiên, tương tác của các cặp cytosine-guanine vẫn còn gây nhiều tranh cãi, giữa chúng có nhiều kiểu tương tác khác nhau và bản chất của các tương tác cũng khác nhau, nhưng chưa được làm rõ [27].

2.4.2. 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(d,p), 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 [60], [130]. 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

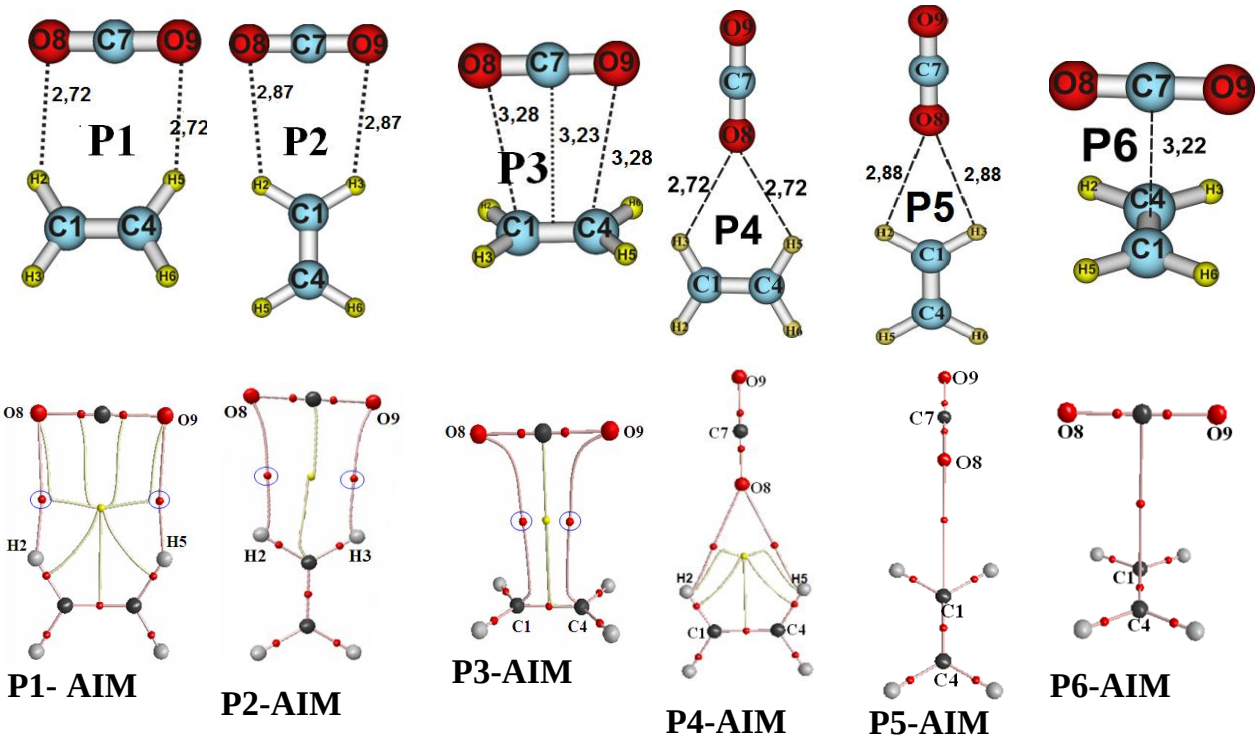
động hoá trị được tính theo hiệu ứng đồng vị. Năng lượng điểm đơn cho tất cả các phức và monome hầu hết được tính toán theo phương pháp tương tác chùm CCSD(T) với bộ hàm cơ sở cao (aug-cc-pVTZ, 6-311++G(3df,2pd)) trên cở sở hình học đã tối ưu. Sai số do chồng chất bộ cơ sở (BSSE) tính theo giải pháp Counterpoise của Boys và Bernadi [29] 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: $AH \rightarrow A^- + H^+$, và ái lực proton (PA) được tính là giá trị trái dấu biến thiên enthalpy của phản ứng tại pha khí: $A + H^+ \rightarrow AH^+$. Tất cả các tính toán cấu trúc electron được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 03 (E.01) [52] hoặc Gaussian 09 (A.02) [53]. Hình học topo, mật độ electron ($\rho(r)$) và Laplacian ($\nabla^2(\rho(r))$) tại điểm tới hạn liên kết (BCP) được tính toán dựa trên thuyết AIM [55], [99] và được thực hiện bởi phần mềm AIM 2000 [26]. Mật độ thế năng (V(r)) và mật độ động năng (G(r)) tại BCP của tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro được tính theo công thức [55]: $G(r) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3}(r) + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(r)$; $V(r) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(r) - 2G(r)$. 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 [57]. 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) [33], [73] đã được sử dụng. Tính toán SAPT2+ cho các tương tác trong các phức hình thành được thực hiện với phần mềm Psi4 [142]. 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 δE^{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 thuộc nhóm điểm đối xứng C_{2v}. Cấu trúc hình học lần lượt được kí hiệu là **P1**, **P2**, **P3**, **P4**, **P5** và **P6** và hình học topo theo phân tích AIM tương ứng được thể hiện ở hình 3.1. Năng lượng tương tác ΔE (hiệu chỉnh ZPE), ΔE^* (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 BCP, sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của 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)

Như nhìn thấy trong bảng 3.1, năng lượng tương tác của các phức trong khoảng từ -2,5 đến -6,4 kJ.mol^{-1} khi hiệu chỉnh ZPE, từ -1,1 đến -4,9 kJ.mol^{-1} khi

hiệu chỉnh ZPE và BSSE, và tăng theo thứ tự **P6** < **P3** < **P1** < **P4** < **P2** < **P5**. Như vậy, độ bền phức giảm theo thứ tự **P6** > **P3** > **P1** > **P4** > **P2** > **P5**.

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

Phức	**P1**	**P2**	**P3**	**P4**	**P5**	**P6**
ΔE /kJ.mol^{-1}	-4,0	-2,8	-6,1	-3,2	-2,5	-6,4
ΔE^{*}/kJ.mol^{-1}	-2,4	-1,5	-4,5	-1,5	-1,1	-4,9
ρ((O···H)/(O···C))/au	0,0056	0,0046	0,0064	0,0050	0,0044	0,0065
$\nabla^2(\rho$(O···H)/(O···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	-
Δr(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	-

Đáng lưu ý, phức **P6** chưa được công bố trước đây và bền hơn phức **P3**. Cấu trúc bền nhất của C_2H_4···CO_2 (**P6**) phù hợp với tiên đoán của Miller và các cộng sự [23] 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. Tại mức lý thuyết CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ, năng lượng tương tác của **P6** là -6,4 kJ.mol^{-1} khi hiệu chỉnh ZPE và -4,9 kJ.mol^{-1} khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE; tương ứng với **P3** là -6,1 và -4,5 kJ.mol^{-1}. Kết quả này của phức **P3** dương hơn so với kết quả Alkorta và cộng sự thu được ở MP2/aug-cc-pVTZ và M05-2x/6-311++G(d,p) [15].

Hình 3.1 cho thấy tất cả các khoảng cách tiếp xúc O···H trong phức **P1** và **P4** khoảng 2,72 Å, xấp xỉ tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử H và O (2,72 Å), thể hiện sự có mặt của liên kết hydro C–H···O trong **P1** và **P4**. Trong phức **P2** và **P5**, khoảng cách tiếp xúc O···H xấp xỉ 2,87-2,88 Å, lớn hơn một ít so với tổng bán kính Van der Waals của H và O, nên liên kết hydro C–H···O có mặt trong hai phức do sự đóng góp bổ trợ lẫn nhau của chúng. Sự xuất hiện các điểm BCP trên đường nối giữa hai nguyên tử tham gia tương tác trong các phức cũng (hình 3.1) hỗ trợ cho nhận định này.

Tất cả các giá trị ρ(r) và $\nabla^2(\rho(r))$ tại các BCP của tiếp xúc O···H đều thuộc giới hạn cho sự hình thành liên kết hydro (0,002-0,035 au và 0,02-0,15 au đối với ρ(r) và $\nabla^2(\rho(r))$ tương ứng) [41], [87], [113]. Do đó, tất cả các tiếp xúc trên đều là các liên kết hydro 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 [121]. Tóm lại, độ bền các phức **P1**, **P2**, **P4** và **P5** do các liên kết hydro yếu C–H···O đóng góp. Kết quả phân tích NBO thấy có sự chuyển mật độ electron (EDT) từ CO_2 tới C_2H_4 trong **P1**, **P2**, **P4** và **P5**, nguyên nhân bởi tương tác siêu liên hợp chuyển mật độ electron từ cặp electron riêng n(O) của CO_2 tới obitan phản liên kết σ*(C–H) của C_2H_4. Các giá trị tương ứng của EDT đối với **P1**, **P2**, **P4**, **P5** là 0,0054 e; 0,0034 e; 0,0022 e và 0,0018 e.

Đối với phức **P3**, khoảng cách tương tác C···O là 3,28 Å (MP2/aug-cc-pVDZ), gần với giá trị 3,30 Å (MP2/aug-cc-pVTZ) của Alkorta công bố trong tài liệu [15] và lớn hơn một ít so với tổng bán kính Van der Waals của nguyên tử C và O (3,22 Å). Với hình học này, Alkorta và các cộng sự [15] cho rằng độ bền của phức do tương tác yếu C···C giữa nguyên tử C thiếu electron của CO_2 và hai nguyên tử C giàu electron của C_2H_4. Tuy nhiên, phân tích AIM chỉ ra sự tồn tại của một điểm tới hạn liên kết giữa nguyên tử C (CO_2) và trung tâm của liên kết đôi C=C (C_2H_4), và hai BCP nối giữa hai nguyên tử C (C_2H_4) và hai nguyên tử O (CO_2) trong **P3** (hình 3.1). Để xác nhận thêm quan sát này, chúng tôi thực hiện phân tích NBO đối với phức **P3** tại MP2/aug-cc-pVDZ. Kết quả thấy rằng 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, sự chuyển mật độ electron theo hướng ngược lại cũng được tìm thấy từ obitan π(C1=C4) (C_2H_4) tới π*(C=O) (CO_2) với giá trị là 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 phức **P3**. Hai sự chuyển ngược nhau này dẫn tới tăng mật độ electron trên phân tử C_2H_4 với giá trị 0,0018 e. Xu hướng chuyển mật độ electron này khác với kết quả đưa ra trong công bố [15], mật độ electron được chuyển từ các nguyên tử cacbon giàu điện tích âm sang phân tử có nguyên tử cacbon thiếu điện tích âm.

Đối với phức **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). Thật vậy, có một BCP duy nhất nối giữa C (CO_2) với trung tâm liên kết đôi của C_2H_4, và giá trị năng lượng tương tác siêu liên hợp từ π(C=C) tới π*(C=O) khoảng 4,6 kJ.mol^{-1} đã xác nhận nhận định này. Tương tác duy nhất này dẫn đến sự chuyển mật độ electron từ C_2H_4 tới CO_2 với giá trị 0,0018 e.

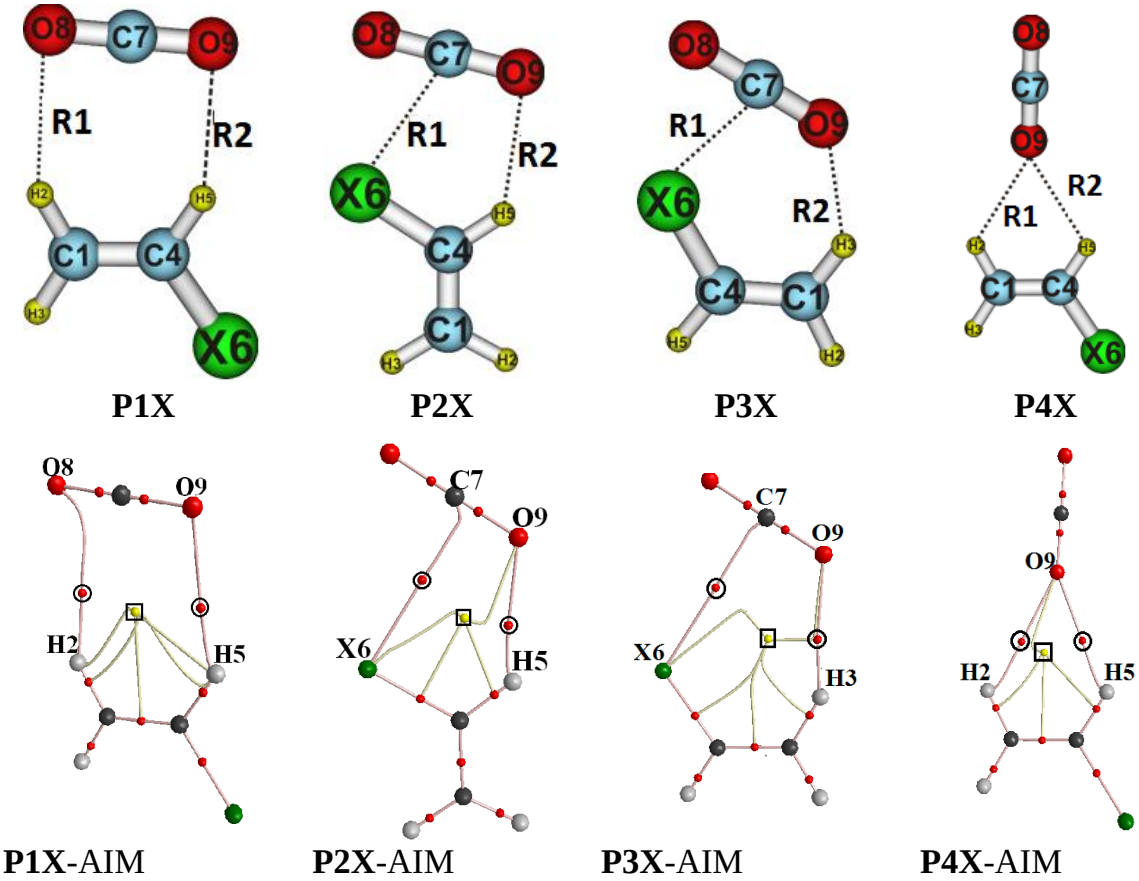
Như vậy, sự hình thành các phức **P1**, **P2**, **P4**, **P5** do sự đóng góp của các liên kết hydro C–H···O, trong khi phức **P6** được quyết định bởi tương tác π···π*, và phức **P3** quyết định bởi các tương tác π···π* và p···π*. Đáng chú ý, sự đóng góp của tương tác π···π* tới độ bền các phức giữa CO_2 với các phân tử ưa CO_2 chưa được công bố trước đây.

Để hiểu rõ hơn đặc trưng của liên kết hydro, chúng tôi khảo sát chi tiết liên kết hydro C–H···O trong **P1**, **P2**, **P4**, **P5**. Kết quả bảng 3.1 cho thấy có sự thay đổi nhỏ độ dài liên kết C–H và tần số dao động hóa trị tương ứng so với monome ban đầu C_2H_4. Cụ thể, trong các phức **P1**, **P4** và **P5**, độ dài liên kết C–H rút ngắn khoảng 5,0 mÅ và tần số dao động hóa trị tăng khoảng 6,0 cm^{-1}. Ngược lại, độ dài liên kết C–H kéo dài 2,0 mÅ và giảm tần số dao động hóa trị 4,7 cm^{-1} đối với phức **P2**. Do đó, hai liên kết hydro trong **P1**, **P4** và **P5** thuộc liên kết hydro chuyển dời xanh, **P2** chứa liên kết hydro chuyển dời đỏ. Các tính toán ở mức lý thuyết cao hơn tại MP2/aug-cc-pVTZ cũng xác nhận xu hướng này. Cụ thể, đối với **P1**, **P4** và **P5**, khi phức hình thành độ dài liên kết C–H lần lượt rút ngắn 0,1 mÅ; 0,4 mÅ; 0,5 mÅ; và tần số dao động hóa trị tăng 1,0 cm^{-1}; 3,4 cm^{-1}; 4,0 cm^{-1} tương ứng. Đối với phức **P2**, độ dài liên kết C–H tăng 0,3 mÅ và tần số dao động hóa trị giảm 6,6 cm^{-1}. Kết quả phân tích NBO còn cho thấy sự rút ngắn và chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của liên kết C–H trong liên kết hydro C–H···O ở **P1**, **P4**, **P5** được quyết định bởi sự tăng phần trăm đặc tính s ở nguyên tử C, sự chuyển dời đỏ của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro trong **P2** được quyết định bởi sự gia tăng mật độ electron ở σ*(C–H).

3.1.2. Tương tác của C_2H_3X với CO_2

3.1.2.1. Dạng hình học, phân tích AIM và năng lượng tương tác

Để đánh giá ảnh hưởng của của các nhóm thế trên ethylene tới sự hình thành phức với CO_2, chúng tôi tiến hành tối ưu hình học của các phức $CO_2 \cdots C_2H_3X$ ở MP2/aug-cc-pVDZ thu được 12 phức bền với 4 dạng cấu trúc như hình 3.2. Hình học topo của các dạng phức cũng được thể hiện ở hình 3.2. Tất cả các phức đều thuộc nhóm điểm đối xứng C_s. Khoảng cách và năng lượng tương tác của các phức tập hợp ở bảng 3.2; năng lượng tách proton (DPE) của liên kết C–H và ái lực proton (PA) tại nguyên tử X trong các monome được liệt kê ở bảng 3.3.



Hình 3.2. Các dạng hình học bền, hình học topo của các phức $CO_2 \cdots C_2H_3X$ (X = F, Cl, Br)

Hệ phức $CO_2 \cdots C_2H_3X$ không tồn tại cấu trúc hình học tương tự **P3** và **P6** của tương tác giữa ethylene với CO_2. Nói cách khác, tương tác $\pi \cdots \pi^*$ không có khả năng hình thành khi phân tử CO_2 tương tác với dẫn xuất thế C_2H_3X. Điều này được giải thích bởi sự giảm mật độ electron π của liên kết C=C khi thay thế nguyên tử hydro trong ethylene bằng các nguyên tử halogen có độ âm điện lớn dẫn đến sự tương tác

$CO_2 \cdots C_2H_3X$ không xuất hiện các tương tác π···π* giống như **P3** và **P6** trong phức giữa $CO_2 \cdots C_2H_4$.

Bảng 3.2. Khoảng cách tương tác (Å) và năng lượng tương tác ($kJ.mol^{-1}$)

Phức		**P1X**			**P2X**	
X	F	Cl	Br	F	Cl	Br
R1	2,94	2,94	2,93	2,85	3,29	3,41
R2	2,58	2,54	2,52	2,62	2,51	2,51
ΔE^*	-1,13	-1,15	-1,18	-5,57	-5,43	-5,40
		P3X			**P4X**	
X	F	Cl	Br	F	Cl	Br
R1	2,88	3,31	3,41	2,79	2,75	2,76
R2	2,57	2,50	2,50	2,61	2,57	2,55
ΔE^*	-5,35	-5,09	-4,99	-2,42	-2,55	-2,62

Bảng 3.2 cho thấy các khoảng cách H5···O9, H3···O9 và C7···X6 trong các phức đều nhỏ hơn tổng bán kính Van der Waals giữa hai nguyên tử tương tác (H và O là 2,72 Å; C với F, Cl, Br lần lượt là 3,17 Å; 3,45 Å và 3,55 Å). Do vậy bước đầu cho thấy có mặt tương tác axit-bazơ Lewis C4–X6···C7 và liên kết hydro C4–H5···O9, C1–H3···O9 trong các phức trên. Trong các phức dạng **P1X**, **P4X** mặc dù khoảng cách H2···O8 và H2···O9 hơi lớn hơn tổng bán kính Van der Waals của 2 nguyên tử tham gia tương tác nhưng chúng tôi nhận định vẫn có sự hình thành liên kết hydro do ảnh hưởng bổ trợ từ liên kết hydro C4–H5···O9 trong phức [81], [92], [119].

Thật vậy, hình học topo tương ứng của các phức (hình 3.2) thể hiện rõ sự tồn tại các điểm BCP giữa các tiếp xúc C···X và H···O trong các phức. Tại các BCP, mật độ electron ρ(r) trong khoảng 0,0039-0,0084 au và Laplacian $\nabla^2(\rho(r))$ trong khoảng 0,0165-0,0414 au, đều thuộc giới hạn được đề nghị cho tương tác yếu [41], [87], [112], khẳng định sự tồn tại các tương tác được đề cập ở trên. Mật độ electron tại các BCP của tiếp xúc H5···O9 trong **P1X**, **P4X** (0,0061-0,0079 au) lớn hơn so với tiếp xúc H2···O8(9) (0,0039-0,0047 au), nên liên kết hydro C4–H5···O9 đóng góp đáng kể hơn so với C1–H2···O8(9) trong việc làm bền các phức dạng **P1X**, **P4X**. Đối với các phức dạng **P2X** và **P3X**, ρ(r) tại BCP của tiếp xúc O9···H5(3) có giá trị

khá lớn (0,0069-0,0080 au), xấp xỉ với tiếp xúc C7···X6 (0,0063-0,0084 au), nên liên kết hydro C4–H5···O9 (**P2X**), C1–H3···O9 (**P3X**) và tương tác axit-bazơ Lewis C4–X6···C7 (**P2X**, **P3X**) được hình thành khá bền. Giá trị p(r) của tiếp xúc H2···O8 trong **P1X** (0,0039-0,0040 au) nhỏ hơn tiếp xúc H2···O9 trong **P4X** (0,0044-0,0047 au) nên liên kết hydro C1–H2···O9 (**P4X**) bền hơn C1–H2···O8 (**P1X**) (bảng 3.2).

Năng lượng tương tác của các phức nằm trong khoảng từ -1,13 đến -5,57 kJ.mol^{-1} (bảng 3.2), nên các phức khá bền. Trong đó, các phức **P2X** bền nhất và kém bền nhất là các phức **P1X**. Các phức **P2X** và **P3X** bền hơn nhiều so với **P1X** và **P4X** do ở **P2X** và **P3X** có mặt tương tác axit-bazơ Lewis C4–X6···C7 đóng vai trò lớn trong việc làm bền phức. Các phức **P4X** bền hơn các phức **P1X** khoảng 2 lần do sự hình thành liên kết hydro C1–H2···O9 ở **P4X** bền hơn liên kết hydro C1–H2···O8 ở **P1X**.

Bảng 3.3. Enthalpy tách proton (DPE) của liên kết C–H và ái lực proton (PA) tại X của C_2H_3X tại CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ

	Liên kết	C_2H_4	C_2H_3F	C_2H_3Cl	C_2H_3Br
	C1–H2	1752,3	1692,7	1683,5	1675,6
DPE (kJ.mol^{-1})	C1–H3	1752,3	1671,5	1667,0	1654,9
	C4–H5	1752,3	1692,0	1661,3	1647,3
PA (kJ.mol^{-1})			593,9	600,1	658,0

Kết quả bảng 3.3 cho thấy DPE của liên kết C–H giảm và PA tại X tăng theo thứ tự dẫn xuất thế F < Cl < Br nên độ bền của các liên kết hydro, tương tác axit-bazơ Lewis tăng theo thứ tự này, và do vậy có thể dẫn đến năng lượng tương tác các phức tăng theo thứ tự trên. Tuy nhiên, các phức dẫn xuất thế **P2X**, **P3X** có độ bền thay đổi theo chiều ngược lại, cho thấy độ bền của các dạng phức này ngoài tương tác axit-bazơ Lewis còn được đóng góp bởi yếu tố hút tĩnh điện (độ âm điện giảm dần từ F đến Br nên khả năng tương tác với C (CO_2) giảm dần và kết hợp với sự đóng góp của BSSE lớn ở dẫn xuất thế Cl, Br nên độ bền của các phức **P2X**, **P3X** giảm nhẹ theo trật tự trên). Đối với các phức **P1X** và **P4X**, độ bền tăng dần theo trật tự thế F đến Br do độ phân cực gia tăng của liên kết C–H tham gia liên kết hydro theo trật tự thế này. Tuy vậy, độ bền của các dẫn xuất thế halogen xấp xỉ nhau ứng với từng dạng phức.

3.1.2.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị

Chúng tôi tiếp tục nghiên cứu sâu vào liên kết hydro hình thành trong các phức. Để phân loại liên kết hydro, sự thay đổi độ dài, tần số dao động hóa trị của các liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ được tập hợp ở bảng 3.4. Các liên kết C–H có sự cặp đôi dao động đều được tính theo hiệu ứng đồng vị.

Bảng 3.4. Sự thay đổi độ dài (Δr, mÅ), tần số dao động hóa trị (Δν, cm^{-1}) của các liên kết C–H tham gia liên kết hydro trong các phức so với monome ban đầu

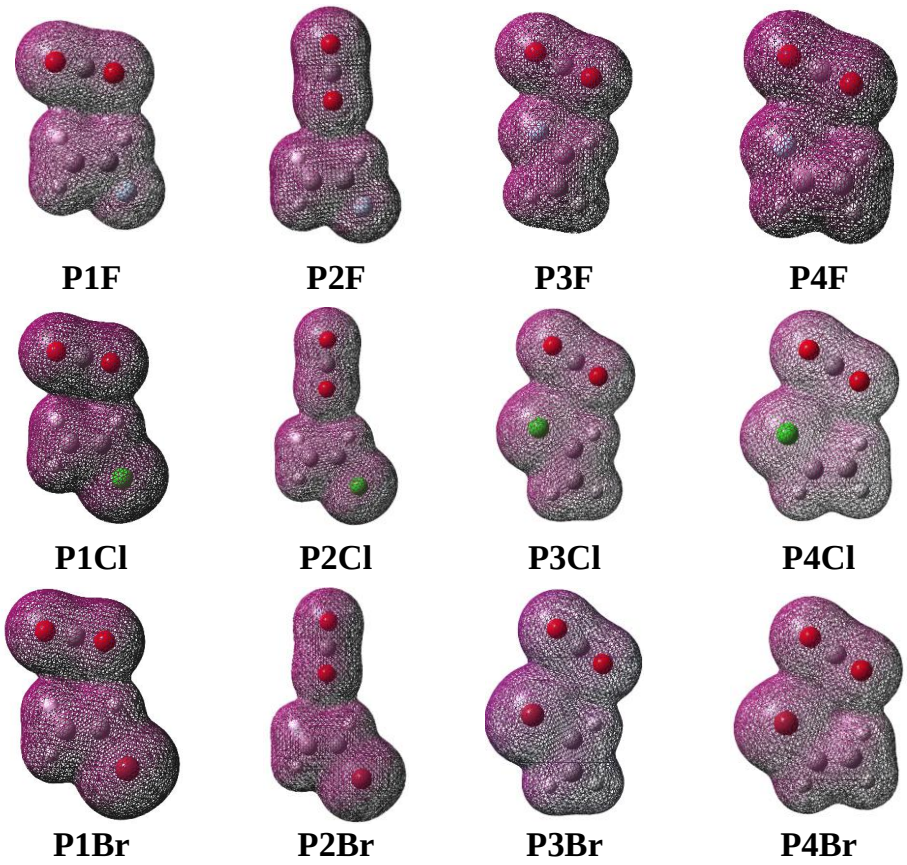
Phức	Liên kết	X	Δr	Δν	Phức	Liên kết	X	Δr	Δν
P1X	C1–H2	F	-0,6	4,5	**P3X**	C1–H3	F	-0,5	6,3
		Cl	0,2	-1,2			Cl	-0,4	6,1
		Br	0,3	-3,2			Br	-0,3	6,0
	C4–H5	F	-0,6	8,1	**P4X**	C1–H2	F	-0,6	6,0
		Cl	-0,8	8,4			Cl	-0,5	4,2
		Br	-0,9	9,7			Br	-0,4	3,8
P2X	C4–H5	F	-0,9	10,9		C4–H5	F	-1,2	13,0
		Cl	-0,6	9,0			Cl	-1,3	13,4
		Br	-0,5	7,7			Br	-1,4	14,2

Từ bảng 3.4 ta thấy, khi phức hình thành, độ dài các liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro trong hầu hết các phức đều bị rút ngắn (0,3-1,4 mÅ), tương ứng với tần số dao động hóa trị tăng (3,8-14,2 cm^{-1}) so với trong monome ban đầu. Các đặc điểm này đều phù hợp với tính chất của liên kết hydro chuyển dời xanh [94], nên đây là các liên kết hydro chuyển dời xanh. Ngoại trừ các phức **P1Cl**, **P1Br** có độ dài liên kết C1–H2 tăng và tần số dao động hóa trị giảm, nên liên kết hydro trong hai phức này là liên kết hydro chuyển dời đỏ. Nhìn chung, sự thay thế một nguyên tử H trong C_2H_4 bởi một nguyên tử halogen làm cho sự chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của liên kết C–H đều tăng lên so với trong phức C_2H_4···CO_2, trừ liên kết hydro C1–H2···O8 trong **P1X**, mặc dù độ phân cực liên kết C–H trong C_2H_4 yếu hơn trong C_2H_3X (bảng 3.3). Khi đi từ dẫn xuất thế của F đến Cl và đến Br, sự chuyển dời xanh của các liên kết C–H (**P2X**, **P3X**) và C1–H2 (**P4X**) giảm dần, độ phân cực liên kết C–H tăng dần. Do đó, mức độ chuyển dời xanh tỉ lệ nghịch với độ

phân cực của liên kết C–H trong monome ban đầu (bảng 3.3 và bảng 3.4). Tuy nhiên khi đi từ dẫn xuất thế F đến Br, các liên kết C4–H5 trong **P1X**, **P4X** có mức độ chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị tăng dần, trái ngược với sự tăng độ phân cực liên kết C4–H5 trong các monome. Do vậy có thể nói mức độ chuyển dời xanh của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro bên cạnh sự phụ thuộc chính vào độ phân cực liên kết C–H trong monome ban đầu còn phụ thuộc vào dạng cấu trúc hình học của phức hình thành.

3.1.2.3. Phân tích NBO

Để làm rõ hơn về bản chất các liên kết hydro trong các phức thu được, chúng tôi tiếp tục phân tích NBO ở cùng mức MP2/aug-cc-pVDZ, các kết quả tiêu biểu được thống kê trong bảng 3.5. Giản đồ xen phủ mật độ electron tổng của các dạng phức được minh họa ở hình 3.3.



Hình 3.3. Giản đồ mật độ electron của các phức (isovalue = 0,002 au)

Hình 3.3 cho thấy có sự xen phủ mật độ electron giữa các phân tử tương tác, minh chứng cho sự hình thành các tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro

trong các phức trên. Đáng lưu ý, vùng xen phủ mật độ electron của cùng một dạng phức xấp xỉ nhau nên các phức của các dẫn xuất thế halogen khác nhau có độ bền xấp xỉ nhau, hoàn toàn phù hợp với các nhận định ở trên.

Bảng 3.5. Phân tích NBO ở MP2/aug-cc-pVDZ

Phức	Liên kết	EDT x10^3 (e)	Δσ*(C–H) (e)	Δ%s(C) (%)
P1F	C1–H2	4,56	0,0009	0,01
	C4–H5	4,56	0,0008	0,36
P1Cl	C1–H2	5,15	0,0001	0,01
	C4–H5	5,15	0,0009	0,41
P1Br	C1–H2	5,57	0,0011	0,01
	C4–H5	5,57	0,0010	0,45
P2F	C4–H5	-0,46	0,0001	0,43
P2Cl	C4–H5	-0,43	0,0009	0,54
P2Br	C4-H5	-0,85	0,0010	0,37
P3F	C1–H3	0,64	0,0013	0,37
P3Cl	C1–H3	0,65	0,0019	0,44
P3Br	C1–H3	0,14	0,0019	0,63
P4F	C1–H2	2,63	0,0004	0,12
	C4–H5	2,63	0,0004	0,27
P4Cl	C1–H2	3,05	0,0004	0,14
	C4–H5	3,05	0,0006	0,32
P4Br	C1–H2	3,17	0,0004	0,12
	C4–H5	3,17	0,0006	0,36

Trị số chuyển mật độ electron tổng (EDT) ở các phức dạng **P1X**, **P3X** và **P4X** đều dương, minh chứng sự chuyển mật độ electron từ CO_2 sang C_2H_3X chiếm ưu thế hơn so với chiều ngược lại. Hay nói cách khác trong ba dạng phức này, sự chuyển mật độ electron từ n(O) trong CO_2 đến σ*(C–H) của C_2H_3X chiếm ưu thế hơn sự chuyển electron từ n(X6) của C_2H_3X đến σ*(C=O) của CO_2. Trái lại, đối với

dạng phức **P2X**, sự chuyển mật độ electron từ n(X6) của C_2H_3X đến σ*(C=O) của CO_2 chiếm ưu thế hơn sự chuyển mật độ electron từ n(O) của CO_2 đến σ*(C–H) của C_2H_3X, do đó trị số EDT có giá trị âm.

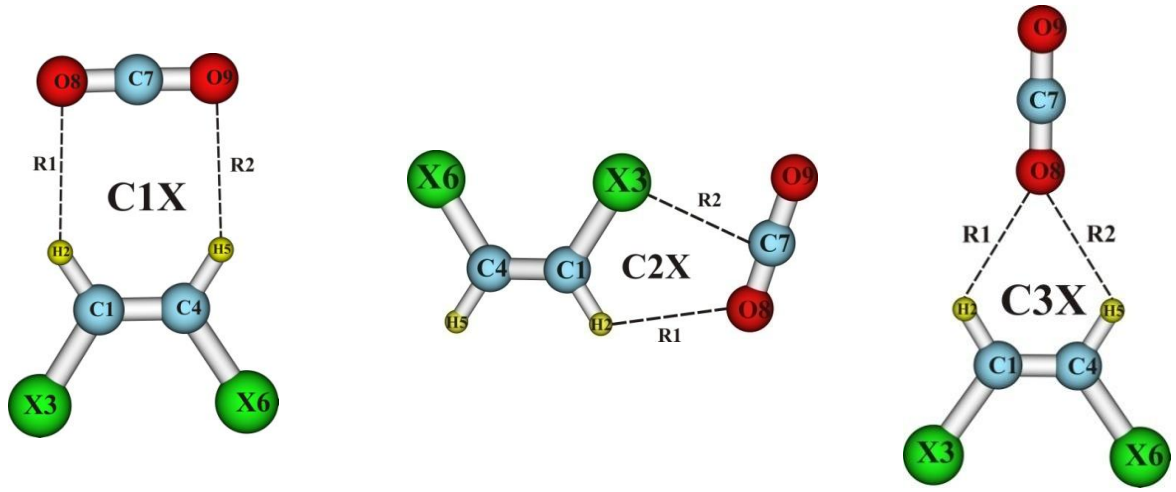
Kết quả bảng 3.5 cho thấy khi phức hình thành tất cả các liên kết C–H đều có phần trăm đặc tính s của nguyên tử C(H) tăng lên khoảng 0,01-0,63 % và mật độ electron ở obitan σ*(C–H) tăng trong khoảng 0,0001-0,0019 e. Do vậy, sự chuyển dời xanh của liên kết C–H trong các phức nhìn chung do sự tăng phần trăm đặc tính s của nguyên tử C tham gia liên kết C–H quyết định, trái lại sự chuyển dời đỏ của C1–H2 trong **P1Cl**, **P1Br** do sự tăng mật độ electron ở σ*(C–H) quyết định.

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

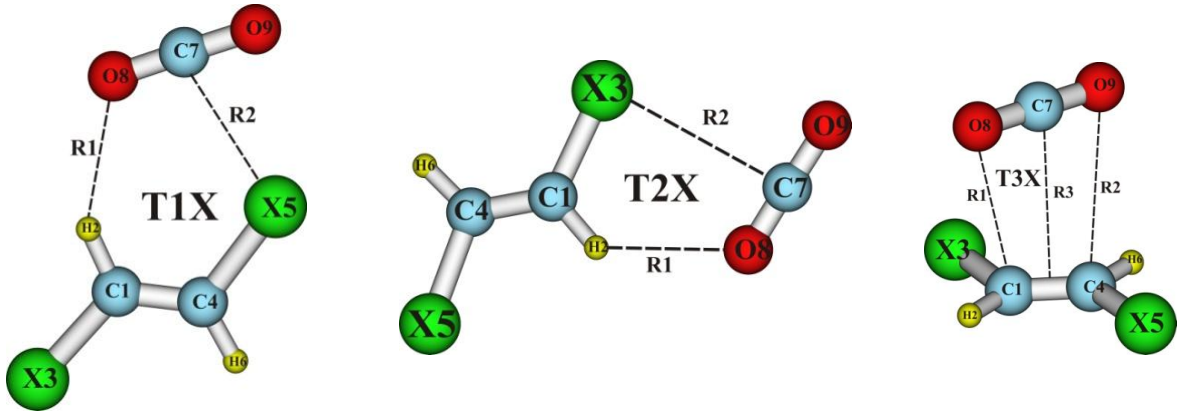
3.1.3.1. Dạng hình học, năng lượng tương tác và phân tích AIM

Chúng tôi tiếp tục khảo sát tương tác của dẫn xuất dihalogen của ethylene (XCH=CHX) với CO_2 để đánh giá ảnh hưởng của sự thay thế tới các tương tác cũng như ảnh hưởng của độ phân cực của liên kết cộng hóa trị C–H tham gia vào tương tác trong monome ban đầu tới liên kết hydro và sự chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của nó. Mỗi monome XCH=CHX tồn tại hai dạng hình học là *cis*-XCH=CHX và *trans*-XCH=CHX.

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. Hình học topo của các phức như trong hình 3.5. Mật độ electron (ρ(r)), Laplacian ($\nabla^2(\rho(r))$) và mật độ năng lượng tổng H(r) tại điểm tới hạn liên kết (BCP) được liệt kê trong bảng 3.7. Để đánh giá độ bền của các phức khảo sát, chúng tôi tính enthalpy tách proton (DPE) của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro và ái lực proton (PA) tại nguyên tử X trong monome XCH=CHX ban đầu. Các giá trị thu được tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ liệt kê trong bảng 3.8.



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 cho thấy, các khoảng cách tiếp xúc H···O và X···C (X = F, Cl, Br) đều nhỏ hơn tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử tương tác. Các kết quả phân tích AIM trong bảng 3.7 và hình 3.5 cũng chỉ ra sự tồn tại của các BCP tại các tiếp xúc. Tất cả các giá trị ρ(r) và $\nabla^2(\rho(r))$ tại BCP đều phù hợp với giới hạn cho sự hình thành của liên kết hydro. Thêm nữa, độ lớn các góc ∠OCO đều nhỏ hơn 180° (ngoại trừ các phức dạng **C3X),** độ dài liên kết C=O thay đổi (kéo dài với liên kết C=O tham gia vào tương tác và rút ngắn với liên kết C=O không tham gia vào tương tác) khi phức hình thành. Tất cả các biểu hiện trên là kết quả của sự hình thành liên kết hydro và tương tác axit-bazơ Lewis [116], [119]. Độ bền liên kết hydro trong các phức yếu, không mang bản chất cộng hóa trị, điều này được minh

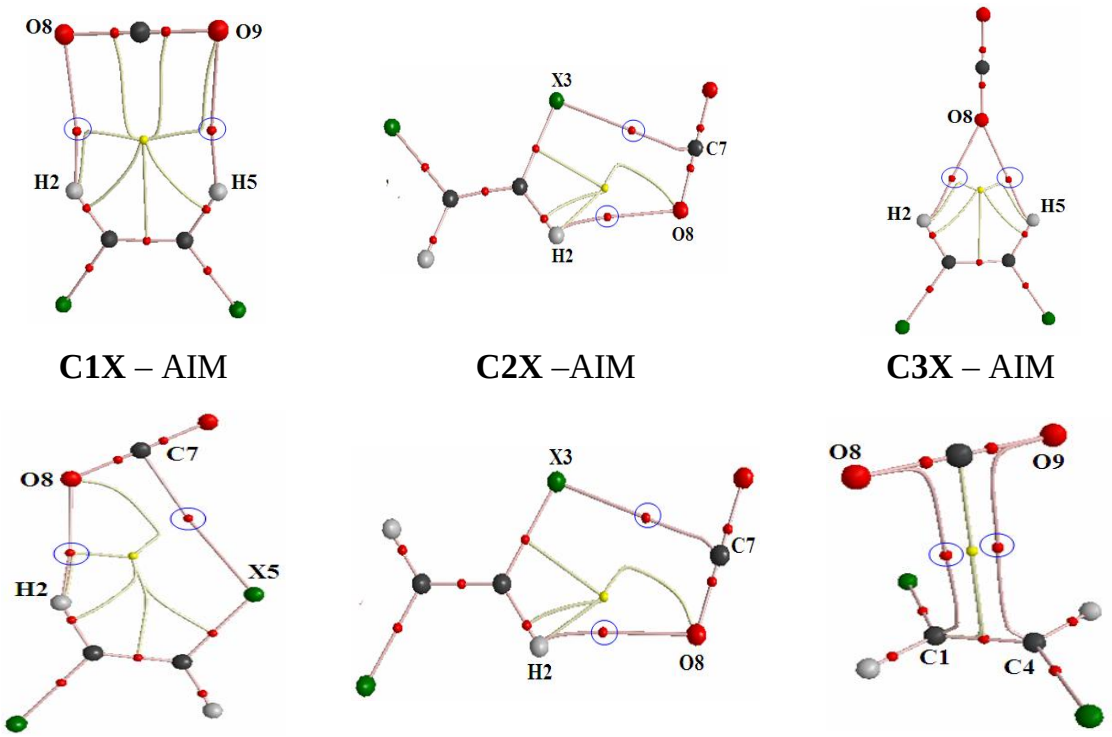
chứng bởi giá trị dương của $\nabla^2(\rho(r))$ và H(r) (tương ứng trong khoảng 0,0213-0,0327 au và 0,0005-0,0010 au). Giá trị ρ(r) tại tất cả các BCP của tiếp xúc C–H···O trong XCH=CHX···CO_2 nằm trong khoảng 0,0058-0,0097 au. Các giá trị này lớn hơn ρ(r) tại BCP của C–H···O trong C_2H_3X···CO_2 (0,0039-0,0080 au) và CH_2=CH_2···CO_2 (0,0044-0,0056 au). Như vậy, liên kết hydro C–H···O trong XCH=CHX···CO_2 bền hơn trong C_2H_3X···CO_2 và bền hơn trong 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 3.7. Phân tích AIM của các phức

Phức	BCP	ρ(r) (au)	$\nabla^2(\rho(r))$ (au)	H(r) (au)
C1F	H2(5)···O8(9)	0,0059	0,0213	0,0007
C1Cl	H2(5)···O8(9)	0,0066	0,0227	0,0006
C1Br	H2(5)···O8(9)	0,0069	0,0224	0,0006
C2F	H2···O8	0,0072	0,0286	0,0010
	C7··F3	0,0081	0,0394	-
C2Cl	H2···O8	0,0085	0,0308	0,0007
	C7···Cl3	0,0069	0,0259	-
C2Br	H2···O8	0,0086	0,0312	0,0007
	C7···Br3	0,0070	0,0243	-
C3F	H2(5)···O8	0,0058	0,0245	0,0010
C3Cl	H2(5)···O8	0,0065	0,0268	0,0010
C3Br	H2(5)···O8	0,0068	0,0275	0,0010
T1F	H2···O8	0,0079	0,0287	0,0007
	C7···F5	0,0069	0,0365	-
T1Cl	H2···O8	0,0094	0,0318	0,0005
	C7···Cl5	0,0061	0,0249	-
T1Br	H2···O8	0,0097	0,0327	0,0005
	C7···Br5	0,0064	0,0245	-
T2F	H2···O8	0,0071	0,0280	0,0010
	C7···F3	0,0081	0,0394	-
T2Cl	H2···O8	0,0083	0,0307	0,0008
	C7···Cl3	0,0069	0,0257	-
T2Br	H2···O8	0,0085	0,0313	0,0008
	C7···Br3	0,0069	0,0241	-
T3F	C1(4)···O8(9)	0,0069	0,0237	-
T3Cl	C1(4)···O8(9)	0,0080	0,0293	-
T3Br	C1(4)···O8(9)	0,0083	0,0323	-



C1X – AIM **C2X** –AIM **C3X** – AIM

T1X – AIM **T2X** – AIM **T3X** – AIM

Hình 3.5. Hình học topo của các phức giữa CO_2 với XCH=CHX (X = F, Cl, Br)

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 tương tác 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. Bảng 3.6 cho thấy, 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 của các phức khi hiệu chỉnh ZPE và BSSE của các phức *cis*- XCH=CHX···CO_2 nằm trong khoảng 1,7-7,5 kJ.mol^{-1}, và của các phức *trans*-XCH=CHX···CO_2 từ 4,4-6,8 kJ.mol^{-1}. Với *cis*-XCH=CHX···CO_2, độ bền các phức giảm theo hướng **C2X** > **C3X** > **C1X**, trong khi các phức *trans*-XCH=CHX···CO_2 xấp xỉ nhau, ngoại trừ phức **T3F**. Phức bền nhất trong tất cả các phức *cis*-XCH=CHX···CO_2 và *trans*-XCH=CHX···CO_2 có năng

lượng hình thành phức lớn hơn so với phức $C_2H_3X\cdots CO_2$ và $CH_2{=}CH_2\cdots CO_2$. 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.

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

Với cả phức *cis*-XCH=CHX$\cdots CO_2$ và *trans*-XCH=CHX$\cdots CO_2$, 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). Như được chỉ ra trong bảng 3.8, DPE của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro giảm theo hướng dẫn xuất thế F > Cl > Br trong cả hai monome *cis*-XCH=CHX và *trans*-XCH=CHX. Điều này có nghĩa là độ phân cực của liên kết C–H tăng theo cùng hướng. Mặt khác, độ bazơ pha khí tại nguyên tử X tăng đi từ F tới Cl tới Br do PA tại X tăng theo hướng này. Kết quả là 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$\cdots CO_2$ 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 được đưa ra trong bảng 3.6.

Các phức **C2X**, **T1X** và **T2X** bền hơn các phức còn lại. Điều này 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 tạo thành bởi tương tác của XCH=CHX (X = F, Cl, Br) với CO_2. 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 $\pi\cdots\pi^*$ trong việc làm bền phức XCH=CHX$\cdots CO_2$ so với $CH_2{=}CH_2\cdots CO_2$.

3.1.3.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị

Sự thay đổi độ dài liên kết và tần số dao động hóa trị của liên kết C–H tham gia vàoliên kết hydro C–H···O trong các phức tương tác của CO_2 với *cis*-XCH=CHX và *trans*-XCH=CHX (X = F, Cl, Br) được thể hiện trong bảng 3.9 (tại MP2/aug-cc-pVDZ).

Bảng 3.9. Sự thay đổi độ dài liên kết C–H (Δr, mÅ) và tần số dao động hóa trị (Δν, cm^{-1}) trong các phức

Phức	**C1F**	**C1Cl**	**C1Br**	**C2F**	**C2Cl**	**C2Br**
Δr(C1H2)	0,1(0,1)	-0,2(-0,2)	-0,4(-0,4)	-1,0	-0,5	-0,4
Δν(C1H2)	-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)	-1,2(-1,2)	-1,2(-1,2)	-1,2(-1,2)	-0,8	-0,9	-0,9
Δν(C1H2)	12,6(12,6)	10,8(10,8)	10,9(10,9)	8,6	9,6	10,6
Phức	**T2F**	**T2Cl**	**T2Br**	-	-	-
Δr(C1H2)	-0,8	-0,3	-0,3	-	-	-
Δν(C1H2)	8,0	5,6	5,4	-	-	-

Giá trị trong ngoặc là cho liên kết C4–H5

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 nhẹ 0,1 mÅ độ dài liên kết C–H và giảm tần số dao động hóa trị 1,7 cm^{-1}. Như vậy, liên kết hydro C–H···O thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh trong tất cả các phức, ngoại trừ phức **C1F** là liên kết hydro chuyển dời đỏ. Nhìn chung, sự rút ngắn độ dài liên kết C–H và tăng tần số dao động hóa trị trong các phức *cis*-XCH=CHX···CO_2 lớn hơn trong các phức *trans*-XCH=CHX···CO_2. Sự rút ngắn độ dài liên kết và tăng tần số dao động của liên kết C–H lớn nhất trong **C3X** và nhỏ nhất trong **C1X**.

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 của liên kết C–H

trong CH_2=CH_2···CO_2 nhỏ hơn so với 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. Hơn nữa, trong trường hợp của dẫn xuất thế dihalogen tương tác với CO_2, sự chuyển dời xanh liên kết C–H trong liên kết hydro C–H···O là tương tự nhau. Kết quả đó cho thấy mức độ rút ngắn độ dài liên kết và 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.

3.1.3.3. Phân tích NBO

Phân tích NBO tại MP2/aug-cc-pVDZ được thực hiện để đánh giá sự chuyển mật độ electron tổng (EDT) giữa XCH=CHX và CO_2, mật độ electron trên obitan σ*(C1–H2) hoặc σ*(C4–H5), phần trăm đặc tính s tại C1(H2) hoặc C4(H5) và năng lượng tương tác siêu liên hợp nội phân tử. Các kết quả phân tích NBO được lựa chọn 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), năng lượng tương tác siêu liên hợp của sự chuyển này khoảng 0,9-4,0 kJ.mol^{-1}.

Giá trị EDT dương chỉ ra sự chuyển mật độ electron từ XCH=CHX tới CO_2, và giá trị âm chỉ ra sự chuyển ngược lại. Khi phức hình thành, có sự chuyển mật độ 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**. Điều này cho thấy vai trò lớn hơn của liên kết hydro C–H···O so với tương tác axit-bazơ Lewis C–X···C khi đóng góp tới năng lượng hình thành phức tổng cộng của **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.

Bảng 3.10. Phân tích NBO của các phức XCH=CHX···CO_2 (X = F, Cl, Br) (MP2/aug-cc-pVDZ)

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})	ΔE_{intra}(n(X) → σ*(C–H) (kJ.mol^{-1})
C1F	-0,0061	0,0013	0,26	3,43[a] 0,88[b]	-	-1,17
C1Cl	-0,0076	0,0015	0,29	3,85[a] 0,96[b]	-	-1,59
C1Br	-0,0082	0,0015	0,33	3,97[a] 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)*

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, mật độ 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 nằm trong 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*.

Khi phức hình thành, mật độ electron tăng khoảng 0,0002-0,0022 e trên obitan σ*(C1–H2) và σ*(C4–H5), và phần trăm đặc tính s tại C1(C4) tăng khoảng 0,26-0,66 % so với trong monome ban đầu trong **C1Cl**, **C1Br**, **C3X**, **T1X**, **T2X**, **T3X**. Như vậy, 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. Tuy nhiên, sự chuyển dời đỏ của tần số dao động 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) vượt hơn sự tăng nhẹ 0,26 % phần trăm đặc tính s tại C1(C4) khi phức hình thành.

NHẬN XÉT

- Tương tác của ethylene, dẫn xuất thế mono (C_2H_3X), dihalogen (XCH=CHX) của ethylene với CO_2 đã được khảo sát . Năng lượng tương tác các phức được tính toán nằm trong khoảng từ -1,1 tới -7,5 kJ.mol^{-1} khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE tại CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ (phức C_2H_3X···CO_2) và tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ (phức C_2H_4···CO_2 và XCH=CHX···CO_2). Nhìn chung độ bền các phức đều tăng lên khi thay thế các halogen.

- Độ bền phức C_2H_4···CO_2 được quyết định bởi tương tác π···π* do có sự chuyển electron từ obitan π(C=C) tới π*(C=O) vượt hơn sự chuyển từ π(C=O) tới π*(C=C). 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. Sự thế H bởi halogen làm giảm và làm lệch mật độ electron π của liên kết C=C trong C_2H_4 nên trong các phức thế dihalogen (dạng **T3X**) tương tác này yếu đi nhiều và không xuất hiện trong các phức bền $C_2H_3X\cdots CO_2$. Độ bền các phức thế halogen được đóng góp bởi các liên kết hydro, liên kết hydro và tương tác axit-bazơ Lewis, tương tác p···π* và tương tác π···π*.

- 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 tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro, gây nên độ bền của phức tăng lên so với phức $C_2H_4\cdots CO_2$. Với các phức $C_2H_3X\cdots CO_2$, các dẫn xuất thế halogen khác nhau có độ bền xấp xỉ nhau, còn các phức dẫn xuất thế dihalogen, độ bền của 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. Khi phức hình thành, sự rút ngắn độ dài và tăng tần số dao động của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro C–H···O trong các phức XCH=CHX···CO_2 và $CO_2\cdots C_2H_3X$ đều lớn hơn so với trong phức CH_2=$CH_2\cdots CO_2$. Các kết quả thu được chỉ ra rằng 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. Ngoài phụ thuộc vào monome ban đầu, sự chuyển dời xanh liên kết C–H còn phụ thuộc nhỏ vào cấu trúc hình học của phức.

- Kết quả phân tích NBO cho thấy, tương tác axit-bazơ Lewis C–X···C được hình thành trong các phức do có sự chuyển mật độ electron siêu liên hợp ngoại phân tử 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) và đóng góp đáng kể vào độ bền phức.

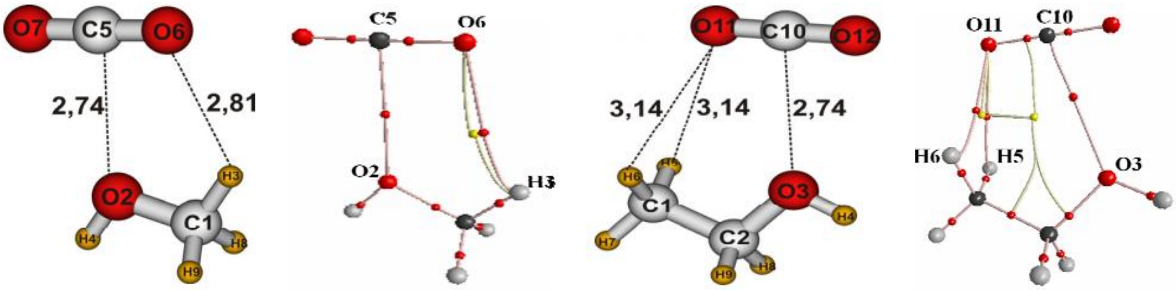
3.2. Phức tương tác giữa XCH_2OH (X = H, CH_3, F, Cl, Br) với CO_2

3.2.1. Các phức giữa methanol và ethanol với CO_2

Chúng tôi tiếp tục nghiên cứu tương tác của các hợp chất hữu cơ chứa nhóm chức với CO_2 để tìm hiểu sự tồn tại, vai trò của các tương tác yếu cũng như ảnh hưởng của sự thế đến độ bền của phức. Đặc biệt, việc nghiên cứu giúp hiểu sâu hơn bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh dựa trên độ phân cực và độ bazơ pha khí của

các phần tử cho và nhận proton trong các monome ban đầu. Trước tiên chúng tôi tiến hành nghiên cứu tương tác của nhóm hydroxyl (–OH) với CO_2.

Hình học bền các phức của sự tương tác giữa XCH_2OH với CO_2 (X = H, CH_3) tại MP2/6-311++G(2d,2p) được liệt kê như ở hình 3.6.



D1 (C_s) **D1 – AIM** **D2(C_s)** **D2 – AIM**

Hình 3.6. Hình học tối ưu, hình học topo (AIM) của **D1** và **D2** (đơn vị khoảng cách Å)

Tương tác axit-bazơ Lewis C5···O2 và C10···O3 tồn tại trong phức **D1** và **D2** (hình 3.6) với khoảng cách các tương tác đều bằng 2,74 Å, nhỏ hơn tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử O và C (3,22 Å), và giá trị ρ(r) tại BCP của tiếp xúc C5···O2 xấp xỉ với C10···O3 (0,012 au), nên có độ bền xấp xỉ nhau. Kết quả phân tích AIM và NBO còn phát hiện sự tồn tại BCP giữa H3···O6 (**D1**) và H5(H6)···O11 (**D2**). Thêm nữa sự chuyển electron từ cặp electron riêng n(O) (CO_2) đến σ*(C1–H3) và σ*(C1–H5(H6)) được tìm thấy minh chứng sự hình thành liên kết hydro H3···O6 và H5(H6)···O11 trong phức **D1** và **D2** tương ứng. Kết quả thu được còn chỉ ra rằng liên kết hydro CH3···O6 và CH5(H6)···O11 thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh, cụ thể, Δr(C1–H3) = -0,12, Δν(C1–H3) = 5,08 cm^{-1} (**D1**); Δr(C1– H5(H6)) = -0,20 mÅ, Δν(C1–H5(H6)) = 6,14 cm^{-1} (**D2**). Mặt khác, góc ∠OCO (CO_2) trong các phức khoảng 178°, minh chứng xa hơn việc tồn tại các tương tác, phù hợp với các nghiên cứu về sự tương tác giữa các chất với CO_2 [116], [119]. Năng lượng tương tác của phức **D2** (-13,5 $kJ.mol^{-1}$) hơi lớn hơn **D1** (-12,8 $kJ.mol^{-1}$) khi hiệu chỉnh ZPE. Tuy nhiên, khi hiệu chỉnh đồng thời ZPE và BSSE, năng lượng tương tác ở hai phức bằng -9,4 $kJ.mol^{-1}$. Như vậy, độ bền của hai phức là xấp xỉ nhau. Với kết quả đạt được tại mức lý thuyết MP2/6-311++G(2d,2p),

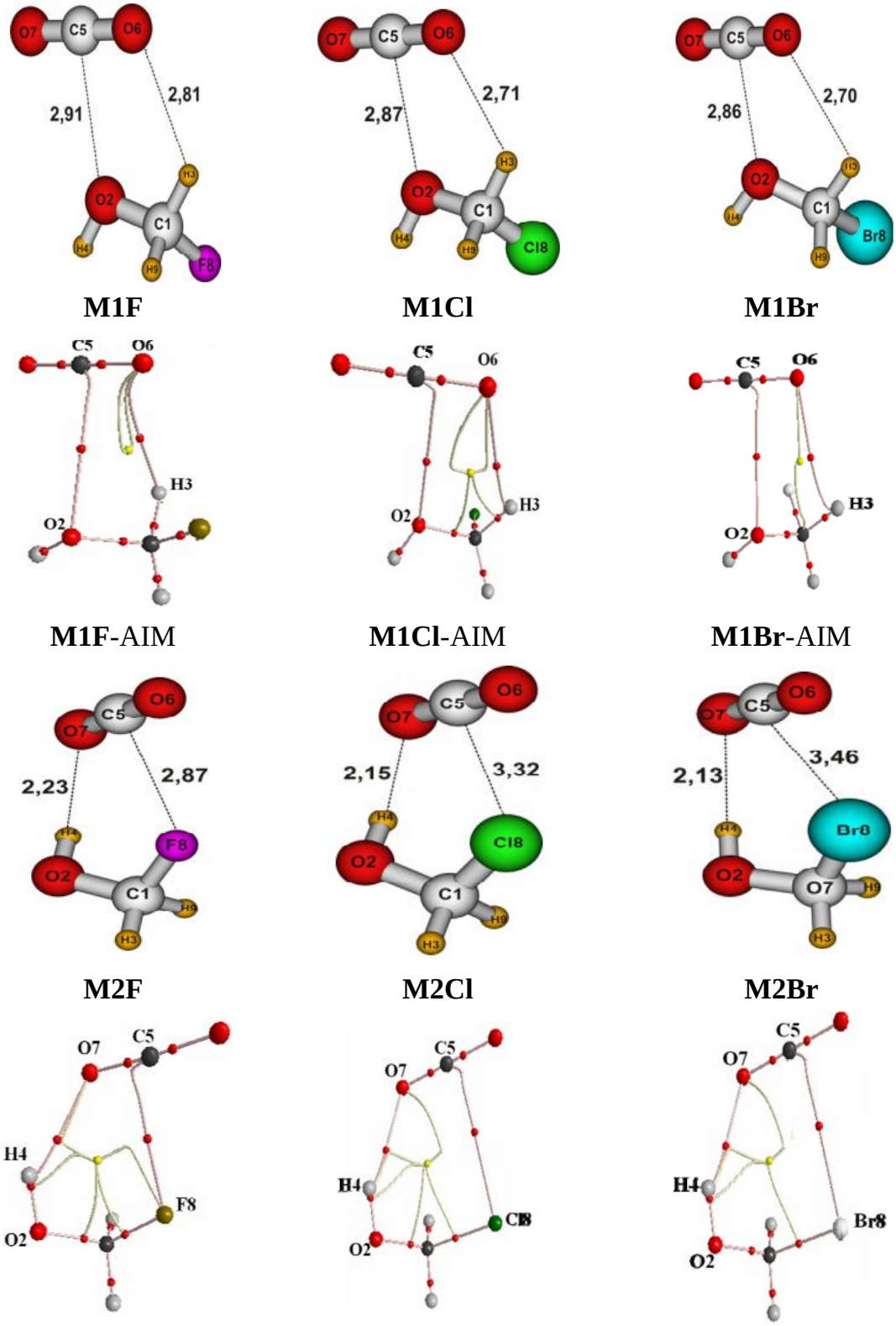
chúng tôi đề nghị tồn tại đồng thời liên kết hydro chuyển dời xanh C–H···O và tương tác axit-bazơ Lewis trong các phức giữa methanol và ethanol với CO_2, ngoài ra, kết quả phân tích AIM và NBO chỉ ra rằng tương tác axit-bazơ Lewis đóng vai trò quyết định so với liên kết hydro trong việc làm bền phức, không phải chỉ có liên kết hydro hoặc tương tác axit-bazơ Lewis đóng vai trò làm bền phức trong các công bố trước đây [38], [122], [136].

3.2.2. Các phức giữa XCH_2OH (X = F, Cl, Br) với CO_2

3.2.2.1. Dạng hình học, năng lượng tương tác, phân tích AIM

Thực hiện tối ưu ở mức MP2/6-311++G(2d,2p) chúng tôi thu được 6 phức bền của sự tương tác giữa XCH_2OH (X = F, Cl, Br) với CO_2 (hình 3.7). Trị số năng lượng tương tác ΔE và ΔE^* của các phức tập hợp ở bảng 3.11. Hình 3.7 cho thấy có sự hình thành tương tác axit-bazơ Lewis O2···C5, X8···C5, và liên kết hydro O6···H3, O7···H4 trong các phức. Sự thay thế một nguyên tử H trong nhóm CH_3 của CH_3OH bởi một nguyên tử halogen X làm cho khoảng cách O2···C5 tăng, ngược lại khoảng cách O6···H3 giảm so với trong phức **D1**, chứng tỏ tương tác axit-bazơ Lewis trong các phức dạng **M1** (**M1F**, **M1Cl**, **M1Br**) kém bền hơn so với trong **D1** và ngược lại, liên kết hydro trong các phức dạng **M1** bền hơn so với **D1**.

Những kết quả trên phù hợp với ái lực proton (PA) tại nguyên tử O2 trong các dẫn xuất thế halogen XCH_2OH (khoảng 860,1 kJ.mol^{-1}, bảng 3.11) nhỏ hơn ở CH_3OH (926,1 kJ.mol^{-1}), nên tương tác axit-bazơ Lewis kém bền hơn. Bên cạnh đó, năng lượng tách proton (DPE) của liên kết C1–H3 trong các dẫn xuất thế halogen XCH_2OH nhỏ hơn trong CH_3OH (1653,3 kJ.mol^{-1}), nên liên kết hydro trong các phức dẫn xuất thế với CO_2 bền hơn so với phức của CH_3OH với CO_2. Năng lượng tương tác các phức dạng **M1** (khoảng -7,9 kJ.mol^{-1}) lớn hơn **D1** (-9,4 kJ.mol^{-1}) hay phức dạng **M1** kém bền hơn dạng **D1**, cho thấy tương tác axit-bazơ Lewis đóng vai trò quyết định đến độ bền các phức so với liên kết hydro.



Hình 3.7. Các dạng hình học bền, hình học topo của phức $XCH_2OH\cdots CO_2$ (X = F, Cl, Br) (khoảng cách có đơn vị Å)

Bảng 3.11. Năng lượng tương tác, ái lực proton ở O2 và năng lượng tách proton của liên kết C1–H3 trong các dẫn xuất XCH_2OH tại MP2/6-311++G(2d,2p) ($kJ.mol^{-1}$)

	M1F	**M1Cl**	**M1Br**	**M2F**	**M2Cl**	**M2Br**
ΔE	-13,2	-13,2	-13,4	-14,6	-14,3	-14,8
ΔE^*	-7,9	-7,7	-7,9	-9,7	-9,3	-9,9
PA	855,4	861,2	872,2			
DPE	1621,3	1606,4	1577,4			

Đáng chú ý, việc thay thế 1 nguyên tử H trong CH_3OH bằng các nguyên tử halogen (F, Cl, Br) còn làm xuất hiện dạng hình học **M2** (**M2F**, **M2Cl**, **M2Br**) bền và có năng lượng tương tác trong khoảng -9,3 đến -9,9 $kJ.mol^{-1}$, giảm nhẹ so với **D1**. Ở dạng cấu trúc này tồn tại liên kết hydro O2–H4···O7 khá bền (ρ(r) và $\nabla^2(\rho(r))$ tại các BCP giữa O7···H4 lần lượt là 0,012-0,014 au và 0,049-0,055 au), vì vậy, độ bền các phức giảm theo thứ tự **M2** > **D1** > **M1**. Ngoài ra, giá trị mật độ electron ở các BCP của các tương tác tương ứng trong từng dạng phức của các dẫn xuất thế halogen xấp xỉ nhau, minh chứng các phức có độ bền xấp xỉ nhau, phù hợp với kết quả tính năng lượng tương tác thể hiện ở bảng 3.11.

3.2.2.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị và phân tích NBO

Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của các liên kết C–H, O–H tham gia vào liên kết hydro tại MP2/6-311++G(2d,2p) được tập hợp ở bảng 3.12 (các liên kết C–H có sự cặp đôi dao động đều được tính theo hiệu ứng đồng vị).

Bảng 3.12. Sự thay đổi độ dài (Δr, mÅ), tần số dao động hóa trị (Δν, cm^{-1}) của các liên kết C1–H3 và O2–H4 tham gia liên kết hydro trong các phức so với monome ban đầu

		C1–H3				O2–H4	
		Δr	Δν			Δr	Δν
	F	-0,31	7,2		F	1,32	-17,42
M1	Cl	-0,07	4,7	**M2**	Cl	1,31	-17,89
	Br	-0,13	5,2		Br	1,29	-17,43

Kết quả bảng 3.12 cho thấy, đối với các phức dạng **M1,** độ dài liên kết C1–H3 rút ngắn đồng thời tần số dao động hóa trị tăng, nên liên kết hydro C1–H3···O6 trong các phức thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh. Mức độ chuyển dời xanh của các liên kết C1–H3 khá nhỏ, xấp xỉ ở các dẫn xuất thế halogen và xấp xỉ với sự chuyển dời xanh ở liên kết C1–H3 trong phức **D1**. Trái lại, ở các phức dạng **M2** có sự kéo dài liên kết O2–H4, giảm tần số dao động hóa trị so với trong monome ban đầu, nên liên kết hydro O2–H4···O7 trong phức thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ. Sự chuyển dời đỏ ở các liên kết O2–H4 này khá mạnh và xấp xỉ nhau ở các dẫn xuất thế halogen.

Để làm rõ hơn về bản chất các liên kết hydro trong các phức thu được, chúng tôi tiếp tục phân tích NBO ở cùng mức MP2/6-311++G(2d,2p), kết quả thống kê trong bảng 3.13. Điện tích nguyên tử H tham gia trong liên kết hydro đều tăng lên ($\Delta q(H3(4)) > 0$) cùng với sự tăng phần trăm đặc tính s tại nguyên tử C1(H3) và O2(H4) ($\Delta\%s(C1) > 0$ và $\Delta\%s(O2)$). Như vậy, sự chuyển dời xanh của C1–H3 ở **M1** được đóng góp bởi sự giảm mật độ electron ở σ*(C1–H3) và sự tăng phần trăm đặc tính s ở nguyên tử C1(H3). Trái lại, sự chuyển dời đỏ của liên kết O2–H4 trong **M2** được quyết định bởi sự tăng mật độ electron của σ*(O2–H4).

Bảng 3.13. Phân tích NBO ở MP2/6-311++G(2d,2p)

	M1				**M2**		
	F	Cl	Br		F	Cl	Br
Δσ*(C1–H3) (e)	-0,0007	-0,0006	-0,0005	Δσ*(O2–H4) (e)	0,0010	0,0015	0,0016
Δ%s(C1) (%)	0,21	0,24	0,23	Δ%s(O2) (%)	0,68	0,96	1,03
Δq(H3) (e)	0,0106	0,0106	0,0103	Δq(H4) (e)	0,0154	0,0181	0,0187

NHẬN XÉT

- Các phức bền của tương tác giữa XCH_2OH (X = H, CH_3, F, Cl, Br) với CO_2 đã được khảo sát tại mức lý thuyết MP2/6-311++G(2d,2p). Năng lượng tương tác các phức thu được nằm trong khoảng từ -7,7 đến -9,9 $kJ.mol^{-1}$ (hiệu chỉnh ZPE và BSSE).

- Độ bền các phức được đóng góp bởi tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro. Đối với các phức **D1**, **D2** và các phức dạng **M1**, tương tác axit-bazơ Lewis đóng vai trò chính và có sự bổ trợ của liên kết hydro C–H···O trong việc làm bền phức; ngược lại, độ bền các phức dạng **M2** do liên kết hydro cổ điển (chuyển dời đỏ) O–H···O quyết định, vượt trội hơn tương tác axit-bazơ Lewis. Nhìn chung, khi thay thế độ bền các phức của tương tác giữa XCH_2OH với CO_2 xấp xỉ nhau.

- Đáng chú ý, kết quả nghiên cứu đã phát hiện sự tồn tại liên kết hydro chuyển dời xanh C–H···O trong các phức giữa methanol và ethanol với CO_2 - chưa từng được công bố trước đây. Kết quả phân tích NBO cho thấy sự chuyển dời xanh của liên kết C–H trong liên kết hydro C–H···O phụ thuộc vào sự giảm mật độ electron ở σ*(C–H) và sự tăng phần trăm đặc tính s ở nguyên tử C(H) khi phức hình thành.

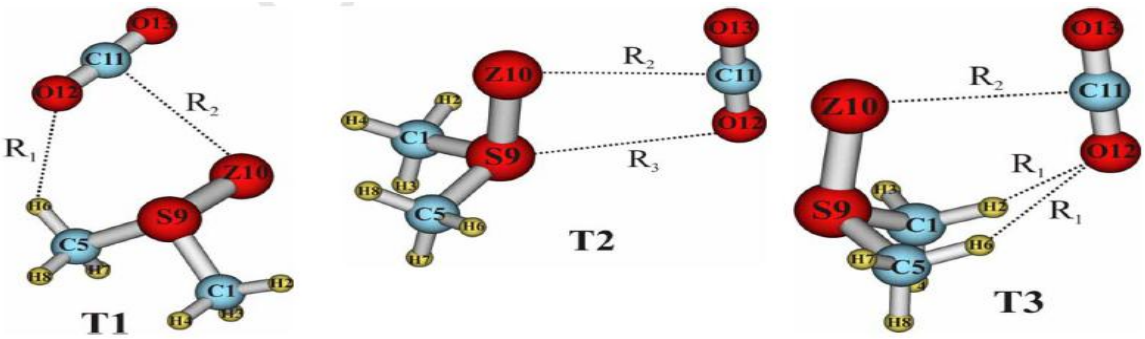
3.3. Tương tác của nhóm >S=O và nhóm >S=S trong các dẫn xuất thế nhóm methyl và halogen của CH_3SOCH_3 và CH_3SSCH_3 với CO_2

Tiếp tục theo đuổi vấn đề liên kết hydro chuyển dời xanh hay đỏ phụ thuộc vào độ phân cực liên kết C–H trong monome ban đầu, và xem xét sự tồn tại các tương tác yếu khác cũng như sự đóng góp của chúng tới độ bền phức, chúng tôi khảo sát tương tác của nhóm dimethyl sulfoxide (DMSO) và nhóm dimethyl thiosulfoxide (DMSS) 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···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). Các thông số gồm khoảng cách tương tác, mật độ electron (ρ(r)) và Laplacian $\nabla^2(\rho(r))$ tại các điểm tới hạn liên kết được tập hợp trong bảng 3.14. Với mục đích kiểm tra, năng lượng tương tác tính tại hai mức lý thuyết khác nhau (MP2/aug-cc-

pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p) và CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p) cũng được trình bày trong bảng này.



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**
ΔE^a	-17,2	-14,3	-17,4	-17,1	-13,8	-16,9
ΔE^b	-17,6	-14,8	-17,7	-16,8	-13,6	-16,4
ΔE^{*a}	-14,4	-10,9	-13,7	-14,2	-9,8	-13,2
ΔE^{*b}	-14,5	-11,3	-14,0	-13,5	-9,6	-12,0
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
ρ(Z···C)/ρ(O···S)	0,0119	0,0143	0,0140	0,0079	0,0085	0,0085
ρ(O···H)	0,0064	0,0139	0,0062	0,0073	0,0059	0,0075
∇^2(ρ(Z···C)/(ρ(O···S))	0,0468	0,0556	0,0536	0,0272	0,0296	0,0291
∇^2(ρ(O···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), [b]phương pháp CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p)

Nhìn chung, kết quả thu được cho thấy tất cả các khoảng cách tương tác O···C (CO_2), S···C (CO_2), H···O (CO_2) và S···O (CO_2) đều gần bằng hoặc nhỏ hơn tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử tương tác (3,22Å (O···C); 3,50 Å (S···C); 2,72Å (H···O) và 3,32 Å (S···O)). Ngoài ra, các giá trị ρ(r) và ∇^2(ρ(r)) tại BCP của Z···C, O···H, O···S đều nằm trong giới hạn cho sự hình thành các tương tác không cộng hóa trị [41], [87], [112].

Do đó, các tiếp xúc trên là các tương tác axit-bazơ Lewis, liên kết hydro và tương tác chalcogen-chalcogen. Độ bền của các phức **T1** và **T3** được đóng góp bởi cả tương tác axit-bazơ Lewis >S=Z···O (CO_2) và liên kết hydro C–H···O (CO_2), trong khi đó đóng góp tới độ bền phức **T2** là từ tương tác axit-bazơ Lewis >S=Z···O (CO_2) và tương tác chalcogen-chalcogen O···S=Z (hình 3.8).

Sự khác nhau về năng lượng tương tác giữa hai mức lý thuyết tương đối nhỏ (bảng 3.14). Cụ thể, năng lượng tương tác khi hiệu chỉnh ZPE và khi hiệu chỉnh ZPE + BSSE của các phức tương ứng nằm trong khoảng từ -13,8 đến -17,2 $kJ.mol^{-1}$ và từ -9,8 đến -14,4 $kJ.mol^{-1}$ tại MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p), từ -13,6 tới -17,7 $kJ.mol^{-1}$ và -9,8 tới -14,5 $kJ.mol^{-1}$ tại CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p). Như vậy, các phức tạo thành khá bền, bền hơn các phức của nhóm >C=O và >C=S trong [116], [140], [141], và phức của các dẫn xuất flo của hydrocarbon với CO_2 [117]. Như vậy, tương tác của CO_2 với nhóm >S=O và >S=S mạnh hơn so với nhóm >C=O, >C=S, nguyên nhân là do nguyên tử O và S trong nhóm >C=O và >C=S lai hóa sp^2, tạo ra cặp electron riêng trong mặt phẳng nhóm, trong khi đó cả hai nguyên tử O và S trong nhóm >S=O và >S=S có đặc tính lai hóa p cao hơn.

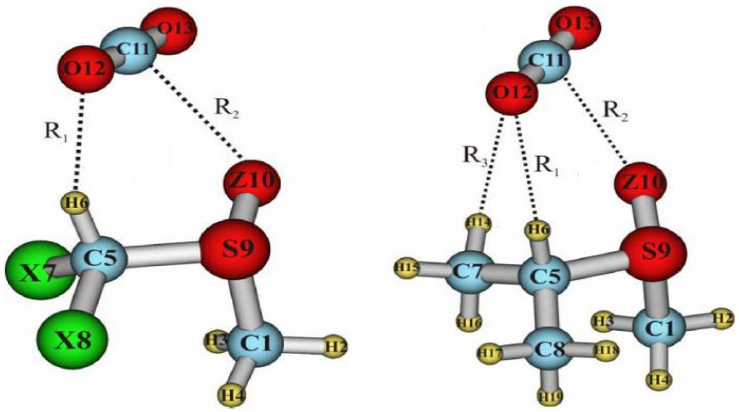
Từ bảng 3.14, độ bền của các phức CH_3SZCH_3···CO_2 (Z = O, S) giảm theo hướng **T1** ≈ **T3** > **T2**, và phức tương ứng của CH_3SOCH_3···CO_2 bền hơn CH_3SSCH_3···CO_2. Độ bền của phức CH_3SOCH_3···CO_2 lớn hơn CH_3SSCH_3···CO_2 có thể do sự đóng góp lớn hơn của tương tác hút tĩnh điện tới năng lượng tương tác tổng cộng. Mỗi giá trị R2 trong CH_3SOCH_3···CO_2 đều nhỏ hơn, còn R1 và R3 đều lớn hơn các giá trị tương ứng trong CH_3SSCH_3···CO_2. Kết quả này cho thấy nhóm >S=O tương tác với CO_2 mạnh hơn nhóm >S=S. Xu hướng này trái ngược với tương tác của nhóm carbonyl và thiocarbonyl với CO_2, tức là nhóm >C=O tương tác với CO_2 yếu hơn nhóm >C=S [140]. Đáng chú ý, hai cấu trúc bền **T2** và **T3** của CH_3SOCH_3···CO_2 và ba cấu trúc bền của CH_3SSCH_3···CO_2 được phát hiện lần đầu tiên. Với các phức CH_3SOCH_3···CO_2, độ bền của **T3** gần với của **T1** đã được công bố bởi Wallen và cộng sự [116]. Năng lượng tương tác của **T1** chúng tôi tính được

là -14,4 kJ.mol^{-1} tại MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p) và -14,5 kJ.mol^{-1} tại CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p), xấp xỉ với giá trị -13,4 kJ.mol^{-1} tại MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-31+G(d) trong tài liệu [116].

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

3.3.2.1. Dạng hình học, năng lượng tương tác và phân tích AIM

Từ dạng bền nhất **T1** trong các phức $CH_3SZCH_3\cdots CO_2$ với mục đích đánh giá vai trò của tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro trong việc làm bền phức cũng như theo đuổi vấn đề chuyển dời xanh của liên kết hydro C–H···O dựa trên độ phân cực của liên kết C–H, 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, và khảo sát sự ảnh hưởng của độ bazơ pha khí tại Z, độ phân cực của liên kết C–H trong các monome ban đầu tới độ bền của các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ (Z = O, S, X = H, CH_3, F, Cl, Br). Dạng phức bền của các dẫn xuất thế F, Cl, Br và CO_2 tương tự **T1**, trong khi có sự khác biệt nhỏ đối với hình học phức $CH_3SZCH(CH_3)_2\cdots CO_2$. 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)

Các khoảng cách tiếp xúc O···C (CO_2) nằm trong khoảng 2,76-2,80 Å, S···C (CO_2) trong khoảng 3,33-3,40 Å và H···O (CO_2) trong khoảng 2,30-2,63 Å, tất cả đều nhỏ hơn tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử tương tác. Do đó, các tương tác này đều là tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro. Các kết quả phân

tích AIM minh chứng xa hơn cho sự tồn tại của các tương tác và sự đóng góp của chúng tới độ bền phức (bảng 3.15).

Năng lượng tương tác của các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ khá âm, cho thấy các phức này khá bền. ΔE^* trong khoảng từ -14,4 tới -16,4 kJ.mol^{-1} cho các phức $CH_3SOCHX_2\cdots CO_2$ và từ -13,7 tới -15,5 kJ.mol^{-1} cho các phức $CH_3SSCHX_2\cdots CO_2$. Nhìn chung, phức $CH_3SOCHX_2\cdots CO_2$ bền hơn phức tương ứng của $CH_3SSCHX_2\cdots CO_2$. Điều này lần nữa xác nhận nhóm >S=O tương tác với CO_2 mạnh hơn >S=S do lực hút tĩnh điện của >S=O lớn hơn >S=S. Với các phức $CH_3SOCHX_2\cdots CO_2$, độ bền các dẫn xuất tăng theo hướng H < F < Cl < Br < CH_3 (bảng 3.15). Như vậy, khi thay thế hai nguyên tử H trong một nhóm CH_3 của CH_3SZCH_3 bởi hai nhóm CH_3 hoặc hai nguyên tử halogen tạo thành các phức bền hơn so với phức $CH_3SOCH_3\cdots CO_2$.

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
ΔE^*	-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				
ΔE^*	-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

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. Bảng 3.15 cho thấy độ bazơ pha khí tại O và S tăng từ F tới Cl tới Br tới H và tới CH_3, còn 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.

3.3.2.2. Sự thay đổi độ dài liên kết C–H và tần số dao động hóa trị của nó

Tương tác của CO_2 với CH_3SZCHX_2 là nguyên nhân sự thay đổi độ dài liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro và tần số dao động hóa trị của nó, các kết quả được liệt kê trong bảng 3.16. Các giá trị thu được 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 tương ứng trong khoảng 0,5-2,0 mÅ và 8,3-28,8 cm^{-1}. Độ dài liên kết C–H bị rút ngắn 0,5 mÅ trong phức $CH_3SOCH_3 \cdots CO_2$ tại MP2/6-311++G(2d,2p) xấp xỉ với giá trị đã công bố khoảng 0,3 mÅ tại MP2/6-31+G(d) của Wallen [116].

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

Mức độ rút ngắn độ dài liên kết C–H và tăng tần số dao động hóa trị của nó trong mỗi phức $CH_3SZCHX_2 \cdots CO_2$ tăng theo hướng thế X 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 bị tác động nhỏ 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.

3.3.2.3. Phân tích NBO

Phân tích NBO được thực hiện tại cùng mức lý thuyết để minh chứng sự tồn tại của các tương tác và bản chất của liên kết hydro C–H···O khi phức hình thành, các giá trị điển hình được tập hợp trong bảng 3.17.

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)	$\Delta\sigma^*$(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 0,3[a]	0,4 0,2[a]	0,46 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 0,2[a]	0,4 0,3[a]	0,62 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*

Tất cả các giá trị EDT đều dương cho thấy có sự chuyển mật độ electron mạnh từ CH_3SZCHX_2 tới CO_2. Nói cách khác, tương tác chuyển mật độ electron từ obitan n(Z) tới π*(C=O) mạnh hơn sự chuyển mật độ electron từ n(O) tới σ*(C–H)

trong việc làm bền phức. Các giá trị EDT của $CH_3SOCHX_2\cdots CO_2$ lớn hơn $CH_3SSCHX_2\cdots CO_2$, chỉ ra tương tác >S=O···CO_2 bền hơn tương tác >S=S···CO_2. Các giá trị năng lượng tương tác siêu liên hợp chuyển mật độ eletron từ n(Z) tới π*(C=O) (E_{inter}(n(Z10)→π*(C11=O13)) và từ n(O) tới σ*(C–H) (E_{inter}(n(O12)→ σ*(C5–H6)) được liệt kê trong bảng 3.17 cũng minh chứng cho quan sát này.

Khi phức hình thành, có sự tăng nhỏ phần trăm đặc tính s của nguyên tử C(H) được quan sát trong tất cả các phức. Chúng nằm trong khoảng 0,2-0,7 %. Như vậy, sự tăng phần trăm đặc tính s đóng góp một phần tới sự rút ngắn độ dài liên kết C–H. Mật độ electron trên obitan σ*(C–H) giảm khoảng 0,0008-0,0014 e trong các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ (X=F, Cl, Br), trong khi có sự tăng mật độ electron khoảng 0,0002-0,0007 e được tiên đoán cho các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ (X=H, CH_3). Như vậy, sự rút ngắn của liên kết C–H tham gia vào liên kết hydro cùng với sự chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của nó 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 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

- Tương tác của CO_2 với CH_3SOCH_3 và CH_3SSCH_3 dẫn tới hình thành ba phức khá bền với năng lượng tương tác từ -9,6 tới -14,5 kJ.mol^{-1} khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE tại CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p). Đáng chú ý, hai phức bền của $CH_3SZCH_3\cdots CO_2$ (Z = O, S) được phát hiện lần đầu tiên. ΔE^* của các phức $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$ nằm trong khoảng -13,7 tới -16,4 kJ.mol^{-1} (MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p)).

- Độ bền các phức được đóng góp bởi các tương tác axit-bazơ Lewis >S=Z···C, tương tác chalcogen-chalcogen Z=S···O và liên kết hydro C-H···O. Trong đó, 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 $CH_3SZCHX_2\cdots CO_2$. 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)

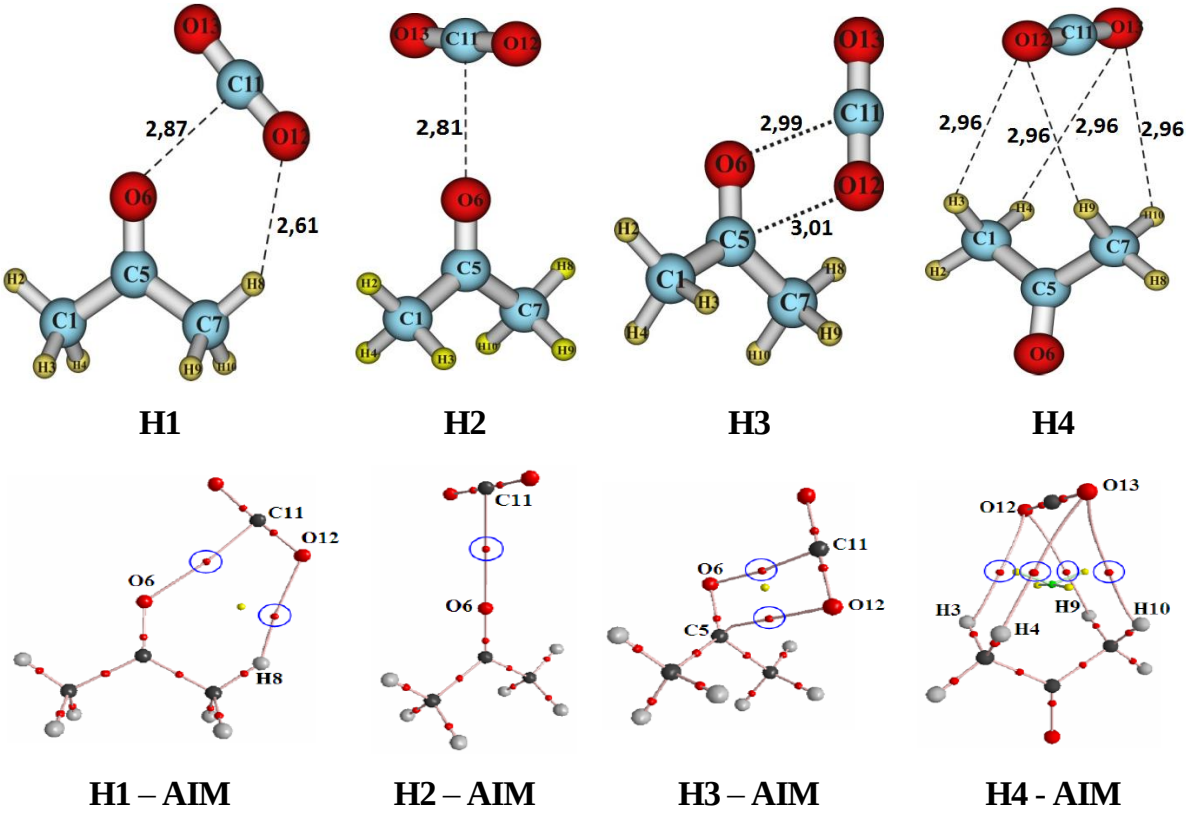
Chúng tôi tiếp tục khảo sát tương tác của CH_3COCHR_2 (R = CH_3, H, F, Cl, Br) với CO_2, XCN (X =F, Cl, Br) để xem xét bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh C–H···O/N dựa trên độ phân cực liên kết của phần tử cho proton và độ bazơ pha khí của phần tử nhận proton trong monome ban đầu. Nguyên tử C trong CO_2 thiếu electron còn các nguyên tử N trong FCN, ClCN, BrCN giàu electron.

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). Năng lượng tương tác của chúng tại CCSD(T)/6–311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p) được đưa ra trong bảng 3.18. 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.

Bảng 3.18. Năng lượng tương tác hiệu chỉnh ZPE, hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE của các phức trong hình 3.10 (đơn vị $kJ.mol^{-1}$)

	H1	**H2**	**H3**	**H4**
ΔE	-12,7	-11,3	-12,7	-4,7
BSSE	2,4	1,9	3,5	2,3
ΔE^*	-10,4	-9,4	-9,2	-2,4



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)

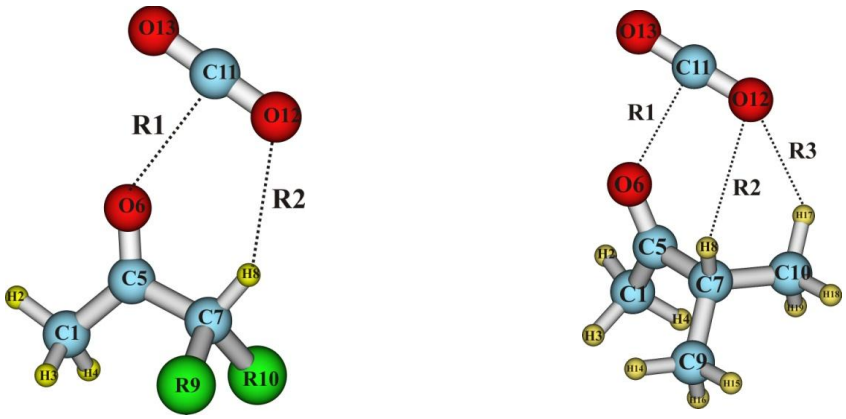
Các kết quả hình 3.10 cho thấy có tồn tại các điểm BCP của các tiếp xúc gồm O6···C11 và O12···H8 trong **H1**, O6···C11 trong **H2**, O6···C11 và O12···C5 trong **H3**, O12···H3(9) và O13···H4(10) trong **H4**. Như vậy, trong các phức đều có sự hình thành các tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro, cả hai cùng đóng góp tới độ bền của các phức hình thành.

Như nhìn thấy trong bảng 3.18, năng lượng tương tác thu được khá âm, và tăng theo thứ tự **H1** < **H2** ≈ **H3** < **H4**, minh chứng độ bền các phức giảm theo hướng này. Năng lượng tương tác hiệu chỉnh ZPE và BSSE của **H1** là -10,4 $kJ.mol^{-1}$, nằm giữa các giá trị -11,1 $kJ.mol^{-1}$ (tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) trong tài liệu [141] và -8,8 $kJ.mol^{-1}$ (tại MP2/aug-cc-pVDZ) trong tài liệu [38].

Đáng chú ý, tương tác của CH_3COCH_3 với CO_2 dẫn tới **H3** kém bền hơn **H1**, khác với các kết quả đã công bố bởi Ruiz-Lopez và cộng sự [17]. Các tác giả đã thực hiện các tính toán tại MP2/aug-cc-pVDZ và CCSD(T)/aug-cc-pVDZ và đề nghị rằng **H3** bền hơn **H1** khoảng 1,0 $kJ.mol^{-1}$. Họ không tính BSSE cho từng cấu

trúc, mà công bố một giá trị BSSE khoảng 2,3 kJ.mol^{-1} cho cả **H1** và **H3**. Giá trị BSSE chúng tôi tính cho hai cấu trúc **H1** và **H3** tại CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p) lần lượt là 2,4 và 3,5 kJ.mol^{-1}. Rõ ràng sự đóng góp của BSSE tới năng lượng bền tổng cộng của **H3** lớn hơn nhiều so với **H1**. Điều này dẫn tới độ bền của **H1** lớn hơn **H3** (bảng 3.18). Ngoài ra, để có sự đánh giá đáng tin cậy hơn, mức lý thuyết cao hơn (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pvTZ) đã được sử dụng để tính năng lượng tương tác các phức, theo thứ tự là -13,4 và -12,1 kJ.mol^{-1} khi hiệu chỉnh ZPE; và -11,7 và -9,5 kJ.mol^{-1} khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE cho **H1** và **H3**. Các kết quả xác nhận phức **H1** bền hơn **H3**, mặc dù độ bền của chúng xấp xỉ nhau khi chỉ hiệu chỉnh ZPE. Chúng tôi cũng xác định được hai dạng hình học bền mới **H2** và **H4** của tương tác giữa CH_3COCH_3 với CO_2, trong đó **H2** (-9,4 kJ.mol^{-1}) bền hơn một ít so với **H3** (-9,2 kJ.mol^{-1}) khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE.

Từ cấu trúc bền nhất **H1** có sự hiện diện của cả tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro, xuất phát từ yêu cầu đánh giá mối quan hệ giữa sự chuyển dời xanh của liên kết hydro C–H···O với độ phân cực của liên kết C–H, cũng như ảnh hưởng của các tương tác tới độ bền các phức như thế nào, 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) 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.



CH_3COCHR_2···CO_2 **$CH_3COCH(CH_3)_2$···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 hóa trị (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(C_7H_8)	Δν(C_7H_8)
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 trong các phức đều hình thành tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C (CO_2) và liên kết hydro C–H···O do tất cả các khoảng cách tiếp xúc O···C và O···H đều ngắn hơn hoặc gần bằng tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử tham gia tương tác (3,32 Å cho O···C và 2,72 Å cho O···H). Chúng nằm trong khoảng 2,85-2,94 Å cho tiếp xúc O···C và 2,38-2,79 Å cho tiếp xúc O···H.

Để đánh giá vai trò đóng góp của các tương tác tới độ bền các phức khảo sát, chúng tôi tính 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. Các giá trị thu được được liệt kê trong bảng 3.20.

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

Năng lượng tương tác của các phức đều âm lớn, 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). Nhìn chung, tương tác giữa CH_3COCHR_2 và CO_2 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 (CO_2) và liên kết hydro C–H···O, trong đó tương tác axit-bazơ Lewis đóng góp nhiều hơn.

Khảo sát chi tiết vào liên kết hydro C–H···O trong các phức cho thấy có sự rút ngắn khoảng 0,25-0,84 mÅ, và tăng tần số dao động hóa trị liên kết C–H khoảng 6,0-16,3 cm^{-1} so với trong monome ban đầu (bảng 3.19). Do đó, trong các phức đều tồn tại liên kết hydro chuyển dời xanh. Kết quả này khác với công bố của Bernard và cộng sự [25], [38], họ cho rằng chỉ tồn tại tương tác axit-bazơ Lewis giữa nguyên tử O cho electron của CH_3COCH_3 và nguyên tử C nhận electron của CO_2 trong phức CH_3COCH_3···CO_2. Quan sát bảng 3.19 và bảng 3.20 ta thấy, đi từ F tới Cl tới 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. Tuy nhiên, điều này không được quan sát trong phức của sự thay thế nhóm CH_3 vì dạng hình học của phức $CH_3COCH(CH_3)_2$···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.

Phân tích NBO tại mức MP2/6-311++G(2d,2p) đã được thực hiện để đánh giá sự chuyển mật độ electron tổng (EDT) trong các phức, mật độ electron trên obitan phản liên kết σ*(C7–H8), phần trăm đặc tính s tại nguyên tử C7(H8) và năng lượng tương tác siêu liên hợp. Các kết quả NBO được đưa ra trong bảng 3.21.

Bảng 3.21. Phân tích NBO cho các phức $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$ tại MP2/6-311++G(2d,2p)

	$CH_3COCHR_2\cdots CO_2$				
R	EDT (e)	Δσ*(C7H8) (e)	Δ%s(C7) (%)	E(n(O6)→ π*(C11=O12,13)) ($kJ.mol^{-1}$)	E(n(O12)→ σ*(C7H8))/ ($kJ.mol^{-1}$)
H	0,0014	0,0009	0,34	6,5	2,3
CH_3	0,0012	0,0004 0,0001[a)]	0,12 0,19[b)]	6,4	1,0 0,6*
F	-0,0002	-0,0002	0,44	4,6	4,4
Cl	-0,0009	-0,0003	0,61	5,1	4,8
Br	-0,0012	-0,0002	0,66	5,1	5,2

[a)]cho liên kết C10–H17 và [b)]cho nguyên tử C10(H17)

Giá trị EDT dương chỉ ra mật độ electron chuyển từ phân tử CH_3COCHR_2 tới CO_2 và sự chuyển ngược lại với giá trị âm. Khi phức hình thành, mật độ electron chuyển từ CH_3COCH_3 và $CH_3COCH(CH_3)_2$ tới CO_2, trong khi sự chuyển ngược lại được quan sát cho $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$, với R = F, Cl và Br. Điều này chỉ ra rằng liên kết hydro C7–H8···O12 trở lên mạnh hơn khi đi từ H tới F, tới Cl và cuối cùng là tới Br. Một sự tăng nhẹ khoảng 0,12-0,66 % phần trăm đặc tính s của nguyên tử C7(H8) đã thu được trong tất cả các phức. Mật độ electron trên obitan σ*(C7–H8) trong các phức so với trong monome ban đầu giảm khoảng 0,0002-0,0003 e với $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$, (R = F, Cl, Br), và tăng khoảng 00004 e và 0,0009 e với $CH_3COCH(CH_3)_2\cdots CO_2$ và $CH_3COCH_3\cdots CO_2$. Do đó, sự chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của liên kết C7–H8 trong các phức $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$, (R = F, Cl, Br) là do cả sự giảm mật độ electron trên obitan σ*(C7–H8) và sự tăng phần trăm đặc tính s của nguyên tử C7(H8), trong khi đó các phức $CH_3COCH(CH_3)_2\cdots CO_2$ và $CH_3COCH_3\cdots CO_2$ là do sự đóng góp vượt trội của sự tăng phần trăm đặc tính s của C7(H8) so với sự tăng mật độ electron trên σ*(C7–H8) khi phức hình thành.

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

Với mục đích so sánh khả năng hình thành, độ bền của liên kết hydro C–H···O và C–H···N cũng như ảnh hưởng của độ phân cực, độ bazơ pha khí của các phần tử cho và nhận proton ban đầu tới liên kết hydro, chúng tôi tiếp tục khảo sát tương tác của CH_3COCHR_2 với XCN. Các phức bền thu được tương tự các phức của CH_3COCH_3···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.

Kết quả cho thấy tất cả các khoảng cách tương tác O6···C11 và N12···H8(H17) đều nằm trong khoảng 2,82-3,15 Å và 2,27-2,76 Å, ngắn hơn tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử tương tác (3,22 Å và 2,75 Å cho tiếp xúc O···C và N···H), do đó có sự hình thành tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C và liên kết hydro C–H···N trong các phức CH_3COCHR_2···XCN. Năng lượng tương tác của các phức đều khá âm, âm hơn so với các phức CH_3COCHR_2···CO_2. Cụ thể, chúng nằm trong khoảng -11,1 tới -14,5 kJ.mol^{-1} khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE và từ -13,5 tới -18,7 kJ.mol^{-1} khi chỉ hiệu chỉnh ZPE (bảng 3.22). Do đó các phức CH_3COCHR_2···XCN bền hơn các phức CH_3COCHR_2···CO_2. Tuy nhiên, sự khác nhau của năng lượng tương tác giữa hai dạng phức không nhiều, chỉ khoảng 1,0-1,5 kJ.mol^{-1}. Như nhìn thấy trong 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 phân cực liên kết C–H và độ bazơ pha khí tại O đi từ F tới Cl và tới Br trong CH_3COCHR_2 (bảng 3.20). Nhìn chung, các phức CH_3COCH_3···XCN ít bền hơn CH_3COCHR_2···XCN (R = F, Cl, Br), mặc dù độ bazơ pha khí tại O trong CH_3COCH_3 lớn hơn, cho thấy sự đóng góp tăng cường từ liên kết hydro C–H···N tới năng lượng bền tổng cộng. Các thảo luận so sánh độ bền các phức ở trên chỉ ra rằng liên kết hydro C–H···N bền hơn so với liên kết hydro C–H···O.

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 hóa trị (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	ΔE*	$\Delta r(C_7H_8)$	$\Delta \nu(C_7H_8)$
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*

Với cùng phân tử CH_3COCHR_2, độ bền tất cả các phức $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ giảm theo hướng từ FCN tới ClCN tới BrCN. Xu hướng này ngược với sự tăng của độ bazơ pha khí tại N của XCN. 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}. Đáng lưu ý, giá trị PA(N) của FCN chúng tôi tính được gần với

giá trị 690,3 kJ.mol^{-1} tại mức G2 trong công bố của Rossi và các cộng sự [24]. Để giải thích quan sát này, phân tích NBO tại MP2/6-311++G(2d,2p) cho các phân tử XCN đã được thực hiện.

Bảng 3.23. Phân tích NBO cho tất cả các phức tại MP2/6-311++G(2d,2p)

	$CH_3COCHR_2\cdots XCN$				
	EDT (e)	Δσ*(C7H8) (e)	Δ%s(C7) (%)	E(n(O6)→ π*(C11=N12)) (kJ.mol^{-1})	E(n(N12) →σ*(C7H8)) (kJ.mol^{-1})
R = H, X = F	0,0021	0,0018	0,64	8,4 (1,6)	3,4
R = H, X = Cl	-0,0026	0,0022	0,68	3,5	3,5
R = H, X = Br	-0,0025	0,0021	0,63	3,3	37
R = CH_3, X = F	0,0022	0,0005 0,0001[a)]	0,26 0,34[b)]	7,8 (1,5)	1,5
R = CH_3, X = Cl	-0,0024	0,0006 0,0002[a)]	0, 31 0,31[b)]	3,3	1,7
R = CH_3, X = Br	-0,0026	0,0006 0,0002[a)]	0,33 0,31[b)]	3,0	2,1
R = F, X = F	-0,0011	0,0003	0,86	6,4 (1,0)	7,4
R = F, X = Cl	-0,0048	0,0008	0,94	3,0	7,5
R = F, X = Br	-0,0050	0,0009	0,97	2,6	7,7
R = Cl, X = F	-0,0033	0,0007	1,23	6,9 (1,1)	11,0
R = Cl, X = Cl	-0,0077	0,0014	1,36	3,2	11,7
R = Cl, X = Br	-0,0081	0,0015	1,42	2,8	12,1
R = Br, X = F	-0,0039	0,0010	1,36	7,1 (1,1)	11,3
R = Br, X = Cl	-0,0082	0,0017	1,48	3,2	11,5
R = Br, X = Br	-0,0085	0,0019	1,53	2,7	11,8

Giá trị trong dấu ngoặc đơn là tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử E_{inter}(n(O6)→σ(C11–F13), [a)]cho liên kết C10–H17 và [b)]cho nguyên tử C10(H17)*

Giá trị điện tích NBO tại nguyên tử C lần lượt là 0,662 e; 0,163 e và 0,072 e cho FCN, ClCN và BrCN. Điều này chỉ ra có sự giảm tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C trong $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ đi từ FCN tới ClCN và tới BrCN. Phân tích

NBO cho monome và các phức của chúng (bảng 3.23) cho thấy có sự chuyển mật độ electron từ n(O) của CH_3COCHR_2 tới obitan π*(C≡N) của XCN của mỗi CH_3COCHR_2···XCN đi từ FCN tới BrCN. Đáng chú ý, sự chuyển thêm electron từ n(O) của CH_3COCHR_2 tới obitan σ*(C–F) của FCN đã được quan sát khi phức hình thành. Ngược lại, có sự tăng nhẹ độ bền liên kết hydro C–H···N từ FCN tới BrCN. Tóm lại, đóng góp chính tới năng lượng bền tổng cộng trong CH_3COCHR_2···XCN được quyết định bởi tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C vượt hơn sự đóng góp bổ trợ của liên kết hydro C–H···N. Trong đó, vai trò đóng góp bổ sung của liên kết hydro C–H···N trong các phức CH_3COCHR_2···XCN tăng từ FCN tới ClCN và tới BrCN.

Như được chỉ ra từ bảng 3.22, các phức CH_3COCHR_2···XCN bền hơn so với phức tương ứng của CH_3COCHR_2···CO_2, 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. 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···XCN so với CH_3COCH_3···XCN, trong khi đó tác động không đáng kể tới độ bền của CH_3COCHR_2···CO_2 so với CH_3COCH_3···CO_2.

Từ bảng 3.22 ta thấy, khi phức hình thành có sự thay đổi khác nhau trong độ dài, tần số dao động hóa trị của liên kết C7–H8 so với trong monome ban đầu. Độ dài liên kết C7–H8 trong CH_3COCHR_2···XCN (R = H, CH_3, F) rút ngắn nhẹ khoảng 0,0001 Å, tần số dao động hóa trị tăng 8,0-17,5 cm^{-1}. Ngược lại, tương tác của CH_3COCHR_2 (R = Cl, Br) với XCN dẫn tới sự kéo dài (0,0001-0,0004 Å) và giảm một ít (0,2-2,2 cm^{-1}) tần số dao động hóa trị của liên kết C7–H8. Như vậy, liên kết hydro C7–H8···N12 trong các phức CH_3COCHR_2···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 hóa trị liên kết C7–H8 khi đi từ FCN tới ClCN và tới BrCN. Theo hướng này, sự tăng mức độ kéo dài và giảm tần số dao động hóa trị của liên kết C7–H8 được quan sát trong mỗi cặp CH_3COCHR_2···XCN (R = Cl, Br) (bảng 3.22). 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 (R = Cl, Br) mạnh hơn so với CH_3COCHR_2 (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···XCN (R = Cl, Br). Hơn nữa, như được nhìn thấy trong bảng 3.22, với mỗi XCN, có một sự thay đổi từ rút ngắn tới kéo dài trong 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. Xu hướng tương tự trong sự thay đổi độ dài liên kết C7–H8 và tần số dao động hóa trị của nó cũng thu được với các phức CH_3COCHR_2···CO_2. Sự rút ngắn độ dài liên kết C7–H8 và tăng tần số dao động của nó trong các phức CH_3COCHR_2···CO_2 lớn hơn so với trong các phức CH_3COCHR_2···XCN tương ứng (bảng 3.19 và bảng 3.22).

Khi phức hình thành, có sự tăng khoảng 0,0001-0,0022 e mật độ electron trên σ*(C7–H8) và 0,26-0,97 % phần trăm đặc tính s tại nguyên tử C7(H8) trong CH_3COCHR_2···XCN (R = H, CH_3, F) so với monome ban đầu. Như vậy, sự tăng phần trăm đặc tính s trên C7(H8) vượt hơn sự tăng mật độ electron trên σ*(C7–H8) đóng vai trò quyết định trong sự rút ngắn và tăng tần số dao động hóa trị của C7–H8. Sự chuyển dời đỏ tần số dao động hóa trị C7–H8 trong CH_3COCHR_2···XCN (R = Cl, Br) được quyết định bởi sự tăng đáng kể (0,0007-0,0019 e) mật độ electron trên σ*(C7–H8) vượt hơn hẳn sự tăng 1,23-1,53 %s(C7(H8)). Sự tăng lớn hơn mật độ electron trên σ*(C7–H8) là do tương tác chuyển mật độ electron mạnh hơn từ

obitan n(N) và π(C≡N) của XCN tới σ*(C7–H8) của phân tử CH_3COCHR_2 đi từ FCN tới ClCN và tới BrCN. Quan sát này khác so với các phức $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$ đã được thảo luận ở trên.

NHẬN XÉT

- Hai mươi ba cực tiểu trên bề mặt thế năng của tương tác giữa CH_3COCHR_2 (R = H, CH_3, F, Cl, Br) với CO_2 và XCN (X = F, Cl, Br) đã được xác định tại MP2/6-311++G(2d,2p). Năng lượng tương tác các phức tại CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-311++G(2d,2p) trong khoảng 9,2-14,5 $kJ.mol^{-1}$ khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE. 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 sự tăng độ bền của các phức $CH_3COCHR_2\cdots XCN$ so với $CH_3COCH_3\cdots XCN$, trong khi đó tác động không đáng kể tới độ bền của các phức $CH_3COCHR_2\cdots CO_2$ so với phức $CH_3COCH_3\cdots CO_2$. Đáng chú ý rằng FCN là axit mạnh nhất trong số các phân tử XCN, CO_2, do sự chuyển thêm mật độ electron từ n(O) của CH_3COCHR_2 tới obitan σ*(C–F) của FCN. Điều này không được quan sát trong các trường hợp khác.

- 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.

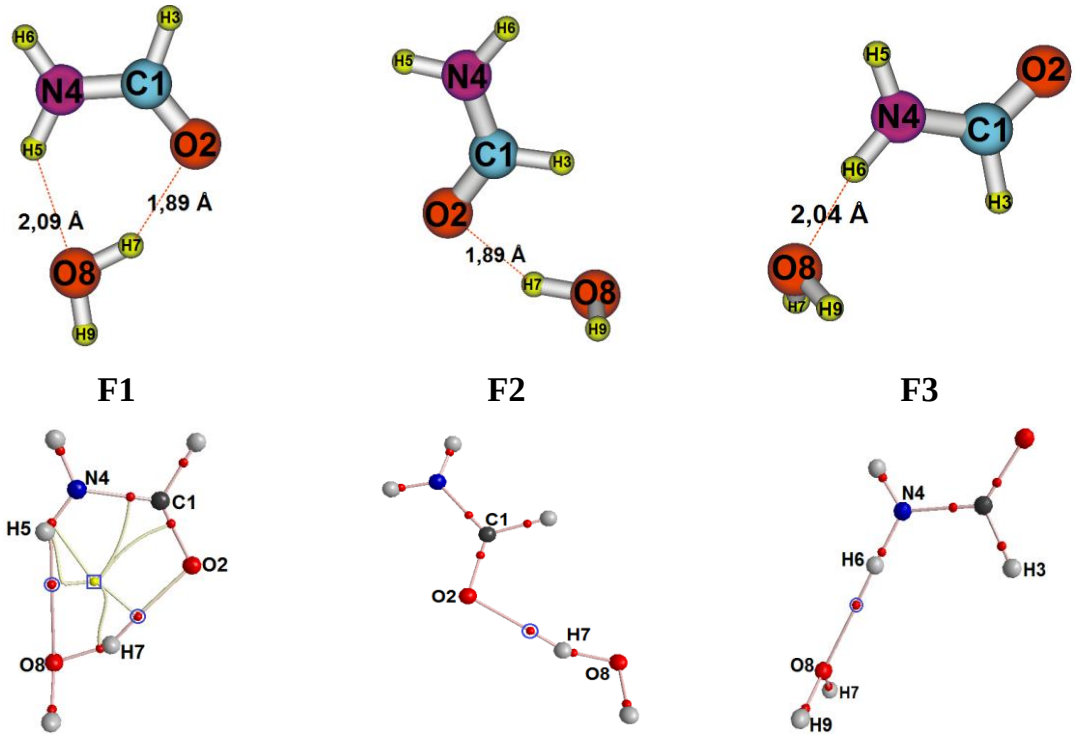
3.5. Phức tương tác giữa NH_2CHO và XNHCHO với H_2O

Với mục đích tiếp tục đi sâu nghiên cứu nguồn gốc hình thành, bản chất và độ bền các liên kết hydro, đặc biệt là liên kết hydro C–H···O, N–H···O khi chúng được phát hiện tồn tại trong các cấu trúc của sự sống, chúng tôi khảo sát tương tác của formamide và các dẫn xuất thế của nó với H_2O.

3.5.1. Phức giữa NH_2CHO với H_2O

Tiến hành tối ưu cấu trúc các phức của NH_2CHO và H_2O tại B3LYP/aug-cc-pVTZ thu được ba phức bền là **F1**, **F2**, và **F3** (hình 3.12). Để chứng minh sự tồn tại

tương tác trong các phức, phân tích AIM được thực hiện tại cùng mức lý thuyết. Hình học topo khi phân tích AIM của các phức cũng được thể hiện trong Hình 3.12.



F1 **F2** **F3**

F1 – AIM **F2 – AIM** **F3 – AIM**

Hình 3.12. Dạng hình học bền và hình học topo của các phức giữa NH_2CHO với H_2O

Kết quả thu được cho thấy, trong các phức đều có sự hình thành tương tác giữa hai nguyên tử H và O của H_2O và NH_2CHO. Các khoảng cách tiếp xúc H···O giữa hai nguyên tử đều nhỏ hơn nhiều so với tổng bán kính Van der Waals của chúng (2,72 Å). Giữa hai nguyên tử tương tác H···O đều tồn tại các BCP, với mật độ electron ($\rho(r)$) trong khoảng 0,0185-0,0301 au và Laplacian ($\nabla^2(\rho(r))$ trong khoảng 0,0726-0,0885 au, đều thuộc giới hạn được đề nghị cho tương tác yếu (0,002-0,035 au đối với $\rho(r)$ và 0,02-0,15 au đối với $\nabla^2(\rho(r))$ [41], [87], [112]. Như vậy, trong tất cả các phức đều có hình thành liên kết hydro.

Phức **F1** có hai liên kết hydro N4–H5···O8 và O8–H7···O2 tạo thành cấu trúc vòng. Phức **F2**, **F3** có mặt chỉ một liên kết hydro O8–H7···O2 hoặc N4–H6···O8 tương ứng. Dạng cấu trúc và độ bền của phức đều phù hợp với các công bố trước đây về phức giữa NH_2CHO và H_2O [19], [95]. Thật vậy, tại mức lý thuyết

B3LYP/aug-cc-pVTZ, năng lượng tương tác khi hiệu chỉnh BSSE của **F1**, **F2** lần lượt là -35,17, -24,49 kJ.mol^{-1}, (theo [19]: tại MP2/6-311++G(d,p), giá trị này là -32,84; -24,09 kJ.mol^{-1}). Năng lượng tương tác hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE của **F2**, **F3** là -16,61 và -13,41 kJ.mol^{-1} (theo [95]: tại MP2/aug-cc-pVTZ là -15,73 và -13,81 kJ.mol^{-1}).

Bảng 3.24. Năng lượng tương tác (ΔE, ΔE*, kJ.mol^{-1}), năng lượng của một liên kết hydro ($E_{H\cdots O}$, kJ.mol^{-1}), sự thay đổi độ dài (Δr, Å) và tần số dao động hóa trị (Δν,cm^{-1}) của liên kết tham gia liên kết hydro so với trong monome ban đầu, và phân tích NBO của các phức giữa NH_2CHO và H_2O

Phức	ΔE	ΔE*	$E_{H\cdots O}$	Δr	Δν	Δσ*	Δ%s (O/N)	E_{inter}(n(O)→σ*(N(O)–H)
F1	-25,0	-24,6	-17,1	0,0073	-119,2	0,0077	1,41	3,85
			-32,4[a]	0,0152[a]	-298,5[a]	0,0223[a]	4,98[a]	10,32[a]
F2	-16,9	-16,6	-32,5	0,0117	-236,3	0,0182	4,68	9,77
F3	-13,7	-13,4	-19,4	0,0058	-98,9	0,0089	1,72	5,42

[a] *cho liên kết O8–H7 trong F1*

Bảng 3.24 cho thấy, các phức thu được khá bền, **F1** bền nhất, đến **F2**, và kém bền nhất là **F3**. Năng lượng của liên kết hydro O–H···O trong hai phức **F1** và **F2** xấp xỉ nhau, còn năng lượng liên kết hydro N–H···O trong **F3** âm hơn một ít so với trong **F1**. Sự đóng góp của hai loại liên kết hydro này làm cho năng lượng tương tác của **F1** âm hơn rất nhiều so với hai phức còn lại. Như vậy, liên kết hydro kiểu O–H···O bền hơn, đóng góp lớn hơn đến độ bền phức **F1** so với liên kết hydro N–H···O. Năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử trong **F1** E_{inter}(n(O2)→σ*(O8–H7) lớn vượt hẳn E_{inter}(n(O8)→σ*(N4–H5) cũng minh chứng cho nhận định này (bảng 3.24).

Xem xét sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của liên kết N4–H5(6) và O8–H7 so với monome ban đầu cho thấy, tất cả các liên kết đều có Δr > 0,

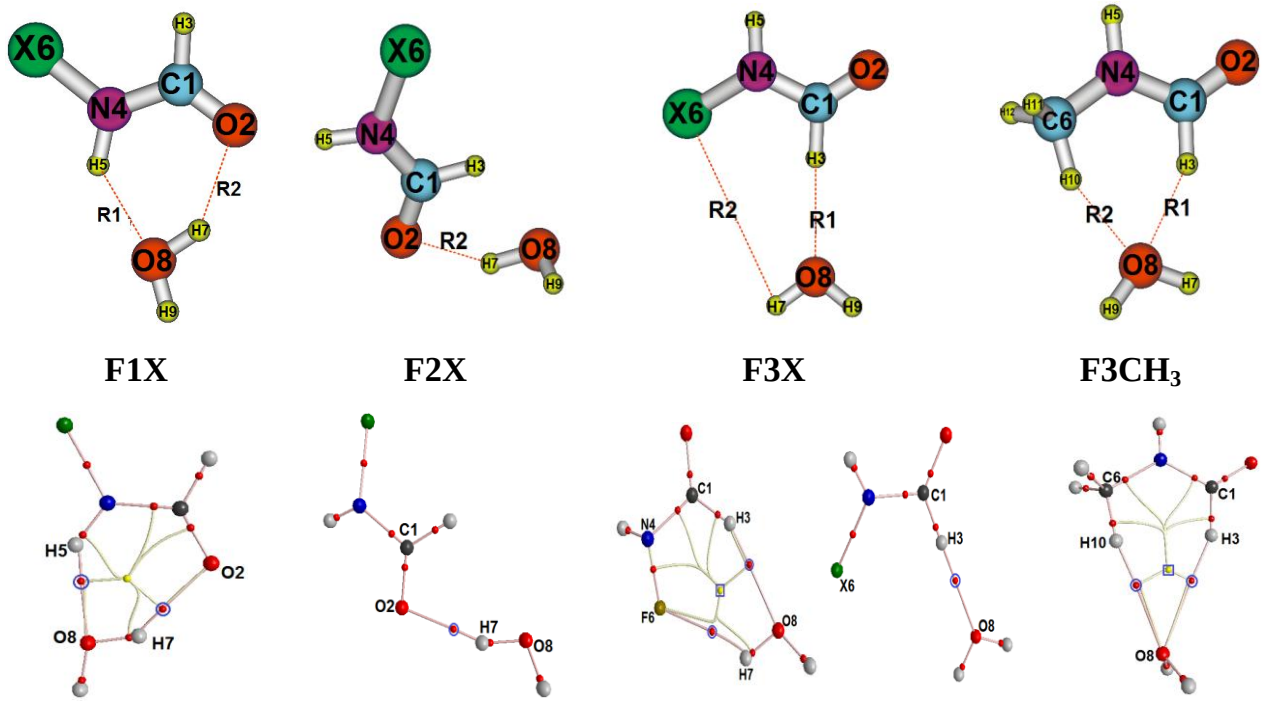
$\Delta\nu < 0$ (bảng 3.24), như vậy tất cả các liên kết hydro trên đều là liên kết hydro chuyển dời đỏ. Mức độ tăng độ dài và giảm tần số dao động hóa trị của liên kết O–H lớn hơn nhiều so với liên kết N–H. Kết quả bảng 3.24 cũng chỉ ra độ bền và tần số dao động hóa trị của N4–H5(6) và O8–H7 giảm trong các phức so với trong monome là do sự tăng mật độ electron trên obitan phản liên kết σ*(N(O)–H) quyết định hơn so với sự tăng phần trăm đặc tính s của nguyên tử N(O).

3.5.2. Phức giữa XNHCHO (X= F, Cl, Br, CH_3) với H_2O

Để xem xét khả năng hình thành, ảnh hưởng của mỗi loại liên kết hydro tới độ bền của phức, cũng như ảnh hưởng của việc thế H trong $–NH_2$ của NH_2CHO đến độ bền các phức hình thành, vai trò và bản chất các liên kết hydro, chúng tôi tiến hành khảo sát các phức của tương tác giữa XNHCHO (X= F, Cl, Br, CH_3) với H_2O. Dạng hình học bền của các phức tại B3LYP/aug-cc-pVTZ gồm **F1X**, **F2X** và **F3X** (với X = F, Cl, Br, CH_3) như ở hình 3.13. Hình học topo của các phức này cũng được thể hiện trong hình này. Năng lượng tương tác (ΔE^*), khoảng cách tiếp xúc, năng lượng của một liên kết hydro được tập hợp trong bảng 3.25.

Các phức bền **F1X** và **F2X** của XNHCHO···H_2O có dạng hình học tương tự **F1** và **F2** của phức NH_2CHO···H_2O. Đáng chú ý, khi thay thế các halogen và nhóm methyl xuất hiện liên kết hydro C–H···O trong các phức **F3X**. Sự có mặt các liên kết hydro trong các phức đều được xác nhận bởi các BCP giữa H···O, H···F, và có ρ(r), $\nabla^2(\rho(r))$ lần lượt trong khoảng 0,0052-0,0322 au và 0,0160-0,0908 au (đều thuộc giới hạn đề nghị cho tương tác yếu).

Bên cạnh liên kết hydro C–H···O, phức **F3F** xuất hiện liên kết hydro O–H···F. Kiểu liên kết hydro này không được phát hiện trong phức **F3Cl** và **F3Br** (vì khoảng cách tương tác là khá lớn (bảng 3.25) và không tồn tại BCP giữa H···Cl và H···Br (hình 3.13). Nguyên nhân là do F có độ âm điện lớn hơn nhiều so với Cl và Br. Mặt khác do bán kính nguyên tử của F nhỏ, trong khi của Cl và Br lớn hơn nên khó hình thành liên kết hydro.



Hình 3.13. Dạng hình học tối ưu và hình học topo của các phức giữa XNHCHO (X= F, Cl, Br, CH_3) với H_2O

Kết quả bảng 3.25 cho thấy ΔE^* của các phức đều âm, chứng tỏ các phức hình thành khá bền. Dạng phức **F1X** bền nhất, tới **F2X**, và dạng phức **F3X** kém bền nhất. Năng lượng tương tác của **F3X** ít âm hơn nhiều so với **F2X**, cho thấy liên kết hydro C–H···O kém bền hơn nhiều so với O–H···O. Nhận định này được minh chứng xa hơn với trị số năng lượng liên kết của liên kết hydro C–H···O khá nhỏ (3-9 $kJ.mol^{-1}$), trong khi năng lượng liên kết hydro O-H···O trong các phức khoảng 21-36 $kJ.mol^{-1}$. So sánh trị số năng lượng tương tác của **F1X** và **F2X**, và năng lượng của một liên kết hydro cho thấy liên kết hydro O–H···O bền hơn so N–H···O trong việc đóng góp đến độ bền các phức. Tóm lại, độ bền các liên kết hydro giảm theo thứ tự O–H···O > N–H···O > C–H···O.

Bảng 3.25. Năng lượng tương tác, khoảng cách tiếp xúc, năng lượng của một liên kết hydro của các phức giữa XNHCHO (X= F, Cl, Br, CH_3) với H_2O

Phức	X	ΔE^* ($kJ.mol^{-1}$)	R(H···O) (Å)	$E_{H\cdots O}$ ($kJ.mol^{-1}$)	Tương tác
F1X	F	-24,3	1,99	-23,6	H5···O8
	Cl	-25,8	1,97	-24,3	
	Br	-24,8	1,98	-23,6	
	CH_3	-26,2	2,09	-17,4	
	F	-24,3	2,02	-21,1	H7···O2
	Cl	-25,8	1,96	-25,6	
	Br	-24,8	1,96	-25,8	
	CH_3	-26,2	1,87	-35,5	
F2X	F	-11,6	1,98	-23,9	H7···O2
	Cl	-13,5	1,94	-26,1	
	Br	-13,4	1,94	-27,4	
	CH_3	-18,0	1,88	-34,3	
F3X	F	-4,5	2,36	-7,9	H3···O8
			2,39	-6,7	H7···F6
	Cl	-4,4	2,35	-7,9	H3···O8
			4,22		H7···Cl6
	Br	-4,0	2,39	-7,2	H3···O8
			4,38		H7···Br6
	CH_3	-3,7	2,79	-3,3	H3···O8
			2,58	-4,6	H10 ···O8

Để làm rõ hơn về độ bền của phức, chúng tôi tính ái lực proton (PA) tại O và enthalpy tách proton (DPE) của liên kết C–H và N–H trong XNHCHO, kết quả được tập hợp trong bảng 3.26. Kết quả bảng 3.26 cho thấy, khi thay thế halogen (XNHCHO) ái lực proton tại O và enthalpy tách proton của N–H và C–H đều giảm; trái lại khi thay thế $–CH_3$, hai đại lượng này đều tăng so với trong NH_2CHO.

Bảng 3.26. PA(O), DPE(N–H) và DPE(C–H) của XNHCHO tại B3LYP/aug-cc-pVTZ

Năng lượng	XNHCHO				
	X=H	X=F	X=Cl	X=Br	X=CH_3
PA (O) (kJ.mol^{-1})	817,12	764,00	789,64	802,37	849,73
DPE (N–H) (kJ.mol^{-1})	1511,00	1402,16	1408,35	1408,70	1518,98
DPE (C–H) (kJ.mol^{-1})	1622,73	1560,57	1557,81	1553,05	1625,63

Đối với các dẫn xuất thế halogen thì PA(O) và DPE (N–H) tăng dần, trong khi DPE của C–H giảm dần. Kết quả này minh chứng độ bazơ pha khí của O tăng dần theo thứ tự F < Cl < Br < H < CH_3; độ phân cực của liên kết N–H tăng dần theo trật tự CH_3 < H < Br < Cl < F và của liên kết C–H tăng dần theo trật tự CH_3 < H < F< Cl < Br. Các ảnh hưởng trái chiều này dẫn đến độ bền các phức dẫn xuất thế cùng dạng hình học **F1X** có độ bền không khác nhau nhiều và không khác so với **F1**, ngoại trừ dẫn xuất thế của –CH_3 có độ bền vượt trội so với các dẫn xuất thế còn lại. Điều này minh chứng sự đóng góp vượt trội của độ bazơ pha khí tại O so với độ phân cực liên kết N–H trong phức **F1CH$_3$**. Hơn nữa, kết quả trên còn cho thấy việc thay thế H trong –NH_2 của NH_2CHO bởi các halogen hầu như không ảnh hưởng nhiều đến độ bền các phức hình thành. Kết quả tương tự đối với dạng phức **F2X**, các phức dẫn xuất thế halogen có năng lượng tương tác xấp xỉ nhau và hơi ít âm hơn so với **F2**, và tăng vượt trội khi thế nhóm methyl. Như vậy, PA(O) còn quyết định chính tới độ bền phức dạng **F2X**.

Với các phức **F3X**, phức **F3F** bền nhất vì có thêm lực hút tĩnh điện giữa F và H. Mặc dù hình thành hai liên kết hydro C–H···O nhưng phức **F3CH$_3$** kém bền nhất, cho thấy liên kết hydro C–H···O yếu hơn so với các liên kết hydro khác. $E_{H\cdots O}$ của liên kết C–H···O rất nhỏ (3-8 kJ.mol^{-1}) so với hai loại liên kết N–H···O (17-25 kJ.mol^{-1}) và O–H···O (21-35 kJ.mol^{-1}) cũng là một minh chứng xa hơn cho việc kém bền hơn của **F3X** so với **F1X** và **F2X**.

Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của liên kết C–H, N–H và O–H tham gia liên kết hydro và phân tích NBO của các phức XNHCHO···H_2O

(X=F, Cl, Br, CH_3) được tập hợp trong bảng 3.27. Khi phức hình thành độ dài liên kết N–H và O–H trong tất cả các phức đều tăng lên (0,0070-0,0092 Å), giảm tần số dao động hóa trị (112,0-160,6 cm^{-1}). Do đó, tất cả các liên kết hydro N–H···O và O–H···O đều là liên kết hydro chuyển dời đỏ. Với liên kết hydro N–H···O, mức độ chuyển dời đỏ tăng khi thay thế halogen và giảm khi thay thế CH_3. Chiều thay đổi này phù hợp với sự thay đổi độ phân cực của liên kết N–H trong các monome ban đầu (XNHCHO). Mức độ chuyển dời đỏ của liên kết hydro O–H···O giảm khi thay thế halogen và tăng khi thay thế nhóm methyl, và thứ tự tăng từ F < Cl < Br < CH_3 (bảng 3.27), phù hợp với độ bazơ pha khí tại nguyên tử O tăng (bảng 3.26). Như vậy, độ bazơ pha khí của phần tử nhận proton càng lớn chuyển dời đỏ càng mạnh và ngược lại.

Kết quả bảng 3.27 cho thấy khi phức hình thành, độ dài liên kết C–H trong tất cả các phức **F3X** đều được rút ngắn và tăng tần số dao động hóa trị so với trong monome tương ứng ban đầu, do đó các liên kết hydro C–H···O đều là liên kết hydro chuyển dời xanh. Độ phân cực của liên kết C–H trong dẫn xuất thế tăng từ F đến Cl và đến Br (bảng 3.26), trong khi mức độ chuyển dời xanh của C–H trong liên kết hydro C–H···O giảm theo trật tự **F3Cl** > **F3F** > **F3Br**. Do vậy, mức độ chuyển dời xanh của liên kết C–H trong C–H···O bên cạnh tỉ lệ nghịch với độ phân cực liên kết C–H trong monome ban đầu còn phụ thuộc dạng hình học của phức hình thành. Xét liên kết hydro O8–H7···F6 trong **F3F**, khi hình thành phức độ dài liên kết O8–H7 tăng lên, giảm tần số dao động hóa trị, nên đây là liên kết hydro chuyển dời đỏ.

Phân tích NBO cho thấy, liên kết hydro N–H···O và O–H···O chuyển dời đỏ do mật độ electron tăng ở σ*(N(O)–H) vượt hơn sự tăng phần trăm đặc tính s tại nguyên tử N(O). Sự chuyển dời xanh của liên kết C1–H3 trong C1–H3···O8 do cả hai yếu tố đóng góp, đó là sự giảm mật độ electron ở σ*(C1–H3) và tăng phần trăm đặc tính s của C1; còn sự chuyển dời xanh của C6–H10 trong C6–H10···O8 là do sự tăng phần trăm đặc tính s của nguyên tử C6 quyết định.

Bảng 3.27. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của liên kết C/N/O–H tham gia vào liên kết hydro C/N/O–H···O và phân tích NBO của các phức XNHCHO···H_2O (X= F, Cl, Br, CH_3)

Phức	X	Δr (Å)	Δν (cm^{-1})	Δσ* (e)	Δ%s(N/O/C) (%)	Liên kết
F1X	F	0,0081	-134,2	0,0149	3,01	N4–H5
	Cl	0,0092	-160,6	0,0125	4,43	
	Br	0,0089	-157,0	0,0121	4,37	
	CH_3	0,0070	-112,0	0,0069	1,29	
	F	0,0104	-193,1	0,0114	4,11	O8–H7
	Cl	0,0126	-237,9	0,0159	4,50	
	Br	0,0126	-238,2	0,0160	4,51	
	CH_3	0,0167	-321,4	0,0252	5,21	
F2X	F	0,0075	-152,2	0,0107	4,22	O8–H7
	Cl	0,0089	-180,7	0,0132	4,19	
	Br	0,0091	-184,7	0,0135	3,95	
	CH_3	0,0128	-257,0	0,0199	4,82	
F3X	F	-0,0019	34,1	-0,0056	4,40	C1–H3
		0,0010	-13,6	-0,0025	2,22	O8–H7
	Cl	-0,0022	38,0	-0,0058	3,24	C1–H3
	Br	-0,0020	35,0	-0,0057	1,08	C1–H3
	CH_3	-0,0024	34,2	-0,0040	0,43	C1–H3
		-0,0143	22,1	0,0042	0,72	C6–H10

3.5.3. Phân tích SAPT

Để làm rõ vai trò của các hợp phần năng lượng đóng góp tới độ bền tổng cộng các phức và so sánh các liên kết hydro O–H···O , N–H···O và C–H···O, chúng tôi thực hiện phân tích SPAT2+ với bộ hàm aug-cc-pVTZ. Các kết quả thu được tập hợp trong bảng 3.28.

Từ kết quả bảng 3.28 ta thấy, sự đóng góp của các hợp phần năng lượng tới năng lượng bền tổng cộng là khác nhau. Hợp phần năng lượng tĩnh điện E_{elest}

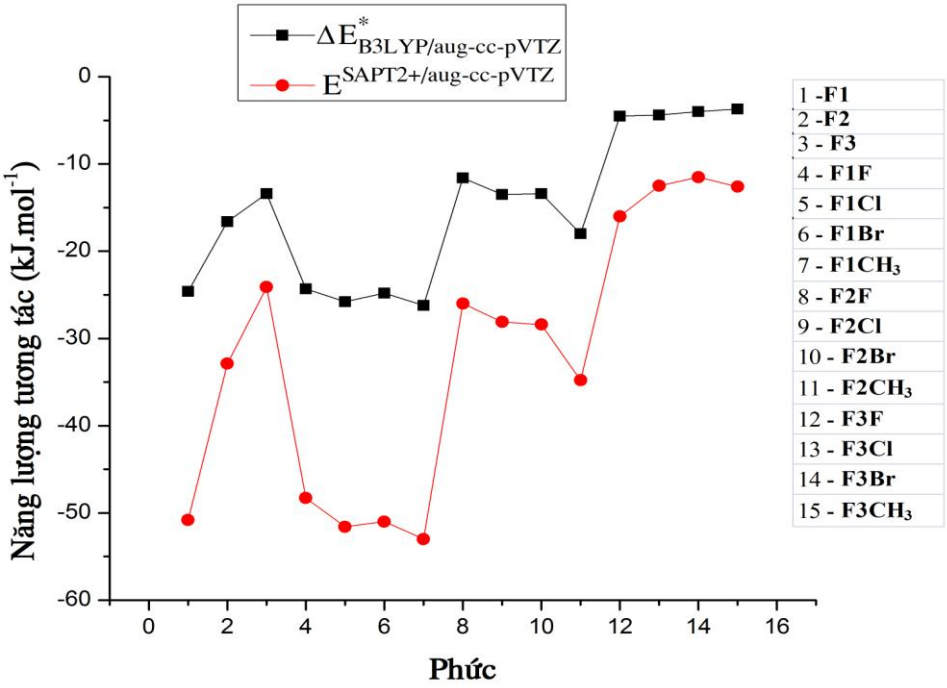
chiếm trên 50%, đóng vai trò chính trong việc làm bền phức. Bên cạnh đó, hợp phần năng lượng cảm ứng và phân tán cũng đóng một vai trò quan trọng. Hợp phần năng lượng cảm ứng đóng góp trong khoảng 14-27 % và hợp phần năng lượng phân tán là 17-28 %. Như vậy, độ bền các phức được đóng góp bởi ba hợp phần năng lượng: tĩnh điện, cảm ứng, phân tán, trong đó hợp phần tĩnh điện đóng góp chủ yếu. Hợp phần δE^{HF} đóng góp nhỏ nhất (3-7 %). Năng lượng trao đổi (E_{exch}) có giá trị lớn, nhưng có giá trị dương nên làm giảm độ bền phức. Nhìn chung, hai hợp phần năng lượng cảm ứng và phân tán đóng góp xấp xỉ nhau, tuy nhiên trong các phức có hình thành liên kết hydro O–H···O và N–H···O thì hợp phần cảm ứng chiếm ưu thế hơn, còn phức hình thành liên kết hydro yếu C–H···O và C–H···F thì hợp phần phân tán chiếm ưu thế.

Bảng 3.28. Phân tích SAPT2+ cho các phức tại aug-cc-pVTZ (kJ.mol^{-1})

Phức	E_{elest}	E_{ind}	E_{disp}	E_{exch}	δE^{HF}	E^{SAPT}
F1	-71,3(50)	-37,6(27)	-24,0(17)	90,7	-8,6(6)	-50,8
F2	-43,2(51)	-20,9(25)	-14,7(18)	51,3	-5,3(6)	-32,9
F3	-29,5(57)	-9,7(19)	-9,3(18)	27,3	-2,9(6)	-24,1
F1F	-67,6(51)	-34,7(26)	-23,0(17)	84,9	-8,0(6)	-48,3
F1Cl	-73,1(50)	-39,2(27)	-25,0(17)	94,9	-9,2(6)	-51,6
F1Br	-72,2(50)	-38,7(27)	-25,0(17)	93,9	-9,1(6)	-51,0
F1CH$_3$	-74,8(50)	-40,3(27)	-25,3(17)	96,7	-9,4(6)	-53,0
F2F	-33,3(52)	-14,9(23)	-12,9(20)	38,7	-3,5(5)	-26,0
F2Cl	-36,2(51)	-17,1(24)	-13,6(19)	42,9	-4,1(6)	-28,1
F2Br	-36,5(51)	-17,5(24)	-13,8(19)	43,7	-4,3(6)	-28,4
F2CH$_3$	-45,6(51)	-22,4(25)	-15,4(17)	54,4	-5,8(7)	-34,8
F3F	-17,4(51)	-6,0(18)	-9,1(27)	17,9	-1,4(4)	-16,0
F3Cl	-12,9(52)	-4,2(17)	-6,4(26)	12,1	-1,2(5)	-12,5
F3Br	-12,1(52)	-3,9(17)	-6,3(27)	11,9	-1,1(4)	-11,5
F3CH$_3$	-12,3(55)	-3,2(14)	-6,4(28)	9,9	-0,7(3)	-12,6

Giá trị trong dấu ngặc đơn là phần trăm đóng góp của hợp phần năng lượng vào năng lượng làm bền phức

Năng lượng tương tác của các phức tính toán theo SAPT ($E^{SAPT2+/aug\text{-}cc\text{-}pVTZ}$) âm hơn nhiều so với năng lượng tương tác ΔE* tính tại B3LYP/aug-cc-pVTZ. Tuy nhiên cả hai phương pháp đều có mối tương quan tốt (hình 3.14). Chỉ có một sự khác nhau nhỏ trong năng lượng tương tác giữa hai phương pháp của phức **F3CH$_3$**, nguyên nhân có thể do đóng góp vượt trội của hợp phần năng lượng tĩnh điện tới phức này.



Hình 3.14. Mối tương quan về năng lượng tương tác giữa hai phương pháp SAPT2+ và B3LYP

NHẬN XÉT

- Kết quả nghiên cứu lý thuyết cho thấy tương tác giữa NH_2CHO và XNHCHO (X= F, Cl, Br, CH_3) với H_2O thu được 15 phức khá bền với đóng góp của các liên kết hydro và vai trò chính là liên kết hydro O–H···O. Kết quả đạt được cho thấy độ bền liên kết hydro giảm theo trật tự O–H···O > N–H···O > C–H···O.

- Khi thay thế H (–NH_2) trong NH_2CHO bởi X = F, Cl, Br, CH_3, độ bền các phức thế dẫn xuất halogen không thay đổi đáng kể, tăng lên đối với phức dẫn xuất thế –CH_3, so với phức NH_2CHO···H_2O; cho thấy vai trò độ bazơ pha khí tại O đóng góp lớn hơn so với độ phân cực liên kết N–H trong việc làm bền phức.

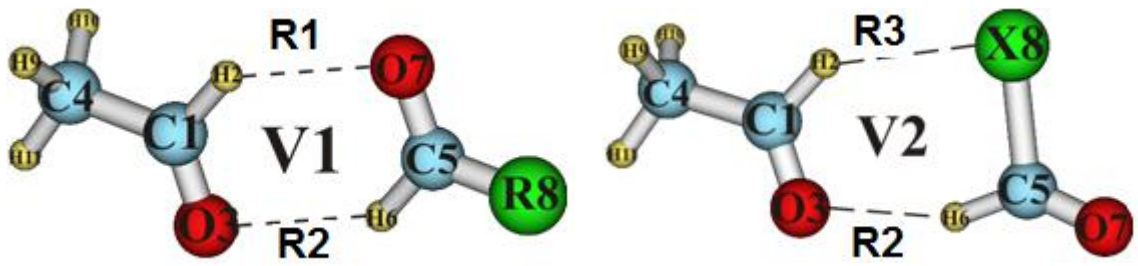
- Tất cả các liên kết hydro O–H···O và N–H···O đều thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ, còn liên kết hydro C–H···O thuộc loại chuyển dời xanh. Mức độ chuyển dời đỏ của liên kết hydro O–H···O và N–H···O tỉ lệ thuận với độ bazơ pha khí tại nguyên tử O và độ phân cực của liên kết N–H và O–H. Mức độ chuyển dời xanh của liên kết hydro C–H···O tỉ lệ nghịch với độ phân cực liên kết C–H và phụ thuộc nhỏ vào dạng hình học phức.

- Phân tích SAPT2+ chỉ ra hợp phần năng lượng tĩnh điện đóng vai trò chính trong việc làm bền phức, cùng với sự đóng góp của hợp phần cảm ứng và phân tán. Các phức có hình thành liên kết hydro O–H···O và N–H···O hợp phần cảm ứng chiếm ưu thế hơn một ít, còn phức hình thành liên kết hydro yếu C–H···O hợp phần phân tán lại chiếm ưu thế hơn.

3.6. Phức tương tác giữa RCHO (R = H, CH_3, F, Cl, Br) với CH_3CHO

3.6.1. Dạng hình học, năng lượng tương tác và phân tích AIM

Thực hiện tối ưu hình học tại mức MP2/6-311++G(d,p) cho các phức giữa RCHO với CH_3CHO, chúng tôi thu được 9 cấu trúc bền thuộc 2 dạng hình học khác nhau là **V1** và **V2** (hình 3.15). Hầu hết các phức đều thuộc nhóm điểm đối xứng C_s, ngoại trừ phức CH_3CHO···CH_3CHO (**V1**) thuộc nhóm điểm đối xứng C_{2h} và NH_2CHO···CH_3CHO (**V1**) thuộc nhóm điểm đối xứng C_1. Năng lượng tương tác của các phức (kJ.mol^{-1}), khoảng cách tiếp xúc của các nguyên tử tương tác (Å), enthalpy tách proton trong các monome (kJ.mol^{-1}), ái lực proton tại O và X (kJ.mol^{-1}) tập hợp ở bảng 3.29.



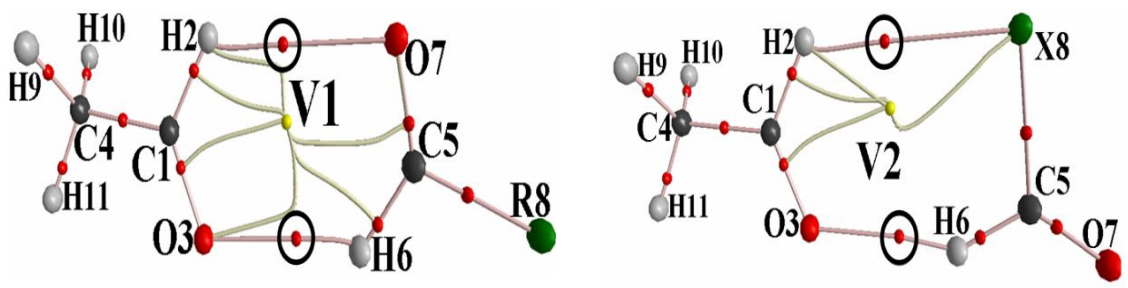
Hình 3.15. Dạng hình học bền của các phức RCHO···CH_3CHO (R = H, F, Cl, Br, CH_3, NH_2; X = F, Cl, Br)

Bảng 3.29. Các thông số tiêu biểu khi phức hình thành tại MP2/6-311++G(d,p)

Phức		ΔE	ΔE^*	R1 hoặc R3	R2	DPE(C-H)	PA(O, X)
V1	R=H	-12,10	-7,47	2,52	2,59	1616,15	678,0
	R=F	-16,88	-12,63	2,37	2,72	1464,87	626,6
	R=Cl	-17,71	-11,88	2,34	2,70	1327,79	664,1
	R=Br	-17,85	-12,57	2,34	2,72	1281,20	669,2
	R=CH_3	-13,20	-8,74	2,53	2,53	1704,25	737,5
	R=NH_2	-15,74	-11,21	2,48	2,48	1662,78	798,7
V2	X=F	-15,90	-11,59	2,69	2,31		646,1[a)]
	X=Cl	-18,02	-11,70	3,10	2,24		653,3[a)]
	X=Br	-18,82	-12,99	3,24	2,18		658,1[a)]

[a)] *ái lực proton tại X (PA(X))*

Nhìn vào bảng 3.29 và hình 3.15 thấy rằng, các khoảng cách tiếp xúc H···O (R1 và R2) đối với tất cả các phức của 2 dạng hình học **V1** và **V2** đều nhỏ hơn tổng bán kính Van der Waals của nguyên tử O và H (2,72 Å). Vì vậy có sự hình thành liên kết hydro H···O trong các phức **V1** và **V2**. Đối với tiếp xúc H2···X8 (X = F, Cl, Br) trong hình học **V2**, khoảng cách tiếp xúc hơi lớn hơn so với tổng bán kính Van der Waals giữa hai nguyên tử tương ứng. Cụ thể, tổng bán kính Van der Waals của chúng lần lượt là 2,67; 2,95; 3,05 Å đối với các sự tiếp xúc H···F, H···Cl, H··Br. Tuy vậy, vẫn có sự hình thành liên kết hydro H2···X8 và độ bền của liên kết này do sự bổ trợ của liên kết hydro C5–H6···O3. Hình học topo dựa theo thuyết AIM cho các dạng phức **V1** và **V2** (hình 3.16) đã xác nhận các nhận định này.



Hình 3.16. Hình học topo của các điểm tới hạn trong các dạng phức V1 và V2

Kết quả phân tích AIM cho thấy giá trị mật độ electron và Laplacian tại BCP của H2···O7 trong khoảng 0,006-0,010 au và 0,022-0,032 au, tại BCP của H6···O3 trong khoảng 0,009-0,016 au và 0,027-0,055 au tương ứng. Tất cả các giá trị của hai đại lượng này đều thuộc giới hạn tiêu biểu cho sự hình thành liên kết hydro. Vì vậy, những sự tiếp xúc đề cập ở trên đều là các liên kết hydro. Từ hình 3.15 và hình 3.16 cho thấy độ bền của các dạng phức **V1**, **V2** là do sự đóng góp của hai liên kết hydro C5–H6···O3 và C1–H2···O7(X8) (X = F, Cl, Br) [79], [88]. Đối với dạng **V1**, khi chỉ hiệu chỉnh ZPE, độ bền các phức giảm theo thứ tự các dẫn xuất Br > Cl > F > NH_2 > CH_3 > H, tuy nhiên với hiệu chỉnh đồng thời ZPE và BSSE thì độ bền các phức giảm theo thứ tự dẫn xuất F > Br > Cl > NH_2 > CH_3 > H (bảng 3.29). Nguyên nhân của sự khác nhau về trật tự này do phức của dẫn xuất thế flo có trị số BSSE đóng góp nhỏ hơn vào năng lượng tương tác so với các phức của dẫn xuất thế Cl và Br [54]. Từ kết quả bảng 3.29 thấy rằng, giá trị DPE(C5–H6) giảm theo thứ tự các dẫn xuất CH_3 > NH_2 > H > F > Cl > Br và PA(O7) giảm dần theo thứ tự các dẫn xuất NH_2 > CH_3 > H > Br > Cl > F. Kết quả này dẫn đến độ bền của liên kết hydro C5–H6···O3 tăng theo thứ tự CH_3 < NH_2 < H < F < Cl < Br, và độ bền của liên kết hydro C1–H2···O7 giảm theo thứ tự NH_2 > CH_3 > H > Br > Cl > F. Do vậy, liên kết hydro C5–H6···O3 quyết định độ bền của các phức với R = F, Cl, Br so với các phức với R = H, CH_3, NH_2; và liên kết hydro C1–H2···O7 quyết định độ bền các phức với R = CH_3, NH_2 so với phức R = H. Tóm lại, đối với dạng hình học **V1**, việc thay thế 1H trong HCHO bởi các nhóm thế khác nhau làm cho độ bền của các phức RCHO···CH_3CHO tăng lên và biến đổi theo thứ tự dẫn xuất Br > Cl > F > NH_2 > CH_3 > H. Đối với dạng **V2**, năng lượng tương tác của các phức âm dần theo thứ tự từ dẫn xuất thế F đến Cl và đến Br (khi hiệu chỉnh ZPE, và khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE). Điều này được giải thích là do DPE(C5–H6) ở dẫn xuất thế F > Cl > Br và PA(X8) ở Br < Cl < F nên làm cho độ bền của cả hai liên kết hydro C1–H2···X8 và C5–H6···O3 ở dạng **V2** đều tăng lên theo thứ tự dẫn xuất F < Cl < Br, dẫn đến độ bền của các phức tăng theo thứ tự này. Kết quả bảng 3.29 còn cho thấy, với R = F, Cl, Br, các phức dạng **V2** và **V1** có độ bền xấp xỉ nhau.

3.6.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị

Sự thay đổi về độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của các liên kết C–H tham gia liên kết hydro C–H···O và C–H···X (X = F, Cl, Br) được chỉ ra ở bảng 3.30.

Bảng 3.30. Sự thay đổi độ dài liên kết (Δr, Å), tần số dao động hóa trị (Δν, cm^{-1}) của liên kết C–H tham gia liên kết hydro trong các phức ở hình 3.15

Phức		C1–H2		C5–H6	
		Δr	Δν	Δr	Δν
V1	R=H	-0,0040	55,1	-0,0037	52,3
	R=F	-0,0031	44,5(16,3)*	-0,0020	31,6(16,3)*
	R=Cl	-0,0030	42,8	-0,0020	35,8
	R=Br	-0,0028	39,5	-0,0021	37,3
	R=CH_3	-0,0040	56,1	-0,0040	56,1
	R=NH_2	-0,0046	63,5	-0,0032	46,5
V2	X=F	-0,0025	35,7(17,1)*	-0,0014	25,9(16,3)*
	X=Cl	-0,0025	34,1	-0,0014	30,4
	X=Br	-0,0026	36,9	-0,0012	24,9

**giá trị thực nghiệm đối với liên kết C–H trong phức FCHO···FCHO* [79]

Kết quả bảng 3.30 cho thấy khi phức hình thành các liên kết C1–H2 và C5–H6 đều rút ngắn so với các monome tương ứng ban đầu trong khoảng 0,0012-0,0046 Å. Cùng với việc rút ngắn các độ dài liên kết còn có sự tăng tần số dao động hóa trị trong khoảng 24,9-63,5 cm^{-1}. Như vậy, các liên kết hydro C–H···O(X) trong hai dạng hình học **V1**, **V2** đều thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh [65]. Các kết quả đạt được phù hợp với các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm trước đây về hai kiểu liên kết hydro chuyển dời xanh C–H···O và C–H···X trong các dime XCHO (X = CH_3, H, F, Cl, Br, I) tại mức MP2/6-311++G** [88]. Cụ thể, sự rút ngắn liên kết C–H trong khoảng 0,001-0,004 Å và tần số dao động hóa trị tăng trong khoảng 6-33 cm^{-1}.

Kết quả thực nghiệm trong [79] đo được tần số dao động hóa trị C–H tăng khoảng 17 cm^{-1}. Khi xét dạng hình học **V1**, mức độ rút ngắn độ dài liên kết và chuyển dời xanh của liên kết C1–H2 trong C1–H2···O7 nhìn chung biến đổi theo chiều tăng dần với R lần lượt là Br, Cl, F, H ≈ CH_3, NH_2. Đối với liên kết C5–H6, khi R = F, Cl, Br, sự rút ngắn độ dài liên kết xấp xỉ nhau và nhỏ hơn so với khi R = H, CH_3, NH_2. Kết quả nhận được phù hợp với mức độ phân cực của liên kết C5–H6 trong các monome ban đầu (tỷ lệ nghịch với DPE(C–H) - bảng 3.29).

Đối với hình học **V2**, các liên kết C1–H2 trong C1–H2···X8 cũng được rút ngắn và tần số dao động hóa trị tăng so với trong các monome tương ứng, và trị số thay đổi xấp xỉ nhau. Do vậy, việc thay thế R bởi các nguyên tử halogen khác nhau không ảnh hưởng nhiều đến mức độ rút ngắn liên kết và tăng tần số dao động hóa trị của liên kết C1–H2. Đối với liên kết C5–H6, mức độ rút ngắn độ dài liên kết và tăng tần số dao động hóa trị giảm theo chiều từ dẫn xuất thế F đến Cl và đến Br. Chiều hướng biến đổi này phù hợp với sự tăng độ phân cực của liên kết C5–H6 trong các monome tương ứng ban đầu (bảng 3.29). Như vậy, sự chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của liên kết C–H phụ thuộc vào thuộc tính của monome ban đầu, cụ thể là tỷ lệ nghịch với độ phân cực của liên kết C–H tham gia liên kết hydro.

3.6.3. Phân tích NBO

Thực hiện phân tích NBO cho monome và các phức của 2 dạng hình học **V1** và **V2** tại mức lý thuyết MP2/6-311++G(d,p), kết quả chỉ ra ở bảng 3.31. Trị số chuyển mật độ electron tổng (EDT) trong các phức dạng **V1** và **V2** trong khoảng 0-0,0086 e (nhỏ hơn ngưỡng 0,01 e), và điện tích của nguyên tử H đều tăng lên ($\Delta q(H) > 0$), nên một lần nữa minh chứng các liên kết hydro trong các phức trên đều thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh [65].

Ở dạng hình học **V1**, phần trăm đặc tính s ở C1, C5 đều tăng lên trong khoảng 0,37-1,25 %, đồng thời mật độ electron ở obitan σ*(C1–H2), σ*(C5–H6) đều giảm trong khoảng 0,003-0,007 e, dẫn đến sự rút ngắn độ dài liên kết và tăng tần số dao động hóa trị của liên kết C1–H2 và C5–H6 khi phức hình thành. Tương

tự, trong hình học **V2**, khi X được thay thế bởi F, Cl hoặc Br, phần trăm đặc tính s của C1(H2) và C5(H6) tăng trong khoảng 0,24-2,52 % và mật độ electron ở obitan σ*(C1–H2), σ*(C5–H6) giảm trong khoảng 0,002-0,004 e so với trong các monome tương ứng; kết quả là liên kết C1–H2 và C5–H6 rút ngắn, tần số dao động hóa trị tăng. Sự rút ngắn liên kết và tăng tần số dao động ở các liên kết C1–H2 và C5–H6 trong dạng hình học **V2** nhìn chung xấp xỉ nhau ở các dẫn xuất thế F, Cl, Br. Như vậy, sự chuyển dời xanh của liên kết C–H tham gia trong các liên kết hydro phụ thuộc vào hai yếu tố, đó là sự giảm mật độ electron ở σ*(C–H) và sự tăng phần trăm đặc tính s ở C(C–H). Phát hiện này bổ sung thêm so với nghiên cứu trước đây [88] là chỉ xét yếu tố σ*(C–H) ảnh hưởng đến sự rút ngắn liên kết và chuyển dời xanh của liên kết C–H.

Bảng 3.31. Phân tích NBO của các phức RCHO···CH_3CHO (R = H, F, Cl, Br, CH_3, NH_2)

Phức		EDT (e)	C1–H2			C5–H6		
			Δσ* (e)	Δ%s (%)	Δq(H) (e)	Δσ* (e)	Δ%s (%)	Δq(H) (e)
V1	R=H	0,0001	-0,006	0,68	0,026	-0,006	0,83	0,029
	R=F	0,0043	-0,005	0,42	0,021	-0,003	0,89	0,029
	R=Cl	0,0046	-0,005	0,41	0,020	-0,005	1,11	0,031
	R=Br	0,0053	-0,005	0,37	0,018	-0,005	1,25	0,031
	R=CH_3	0,0000	-0,006	0,81	0,030	-0,006	0,81	0,030
	R=NH_2	0,0003	-0,007	1,00	0,036	-0,006	0,81	0,030
V2	X=F	0,0061	-0,004	0,26	0,015	-0,002	1,30	0,034
	X=Cl	0,0064	-0,003	0,24	0,013	-0,004	2,01	0,038
	X=Br	0,0086	-0,003	0,28	0,015	-0,004	2,52	0,041

NHẬN XÉT

- Quá trình tối ưu các phức RCHO···CH_3CHO (R = H, F, Cl, Br, CH_3, NH_2) thu được 9 phức bền có cấu trúc vòng 6 cạnh, ứng với 2 dạng hình học **V1** và **V2**. Năng

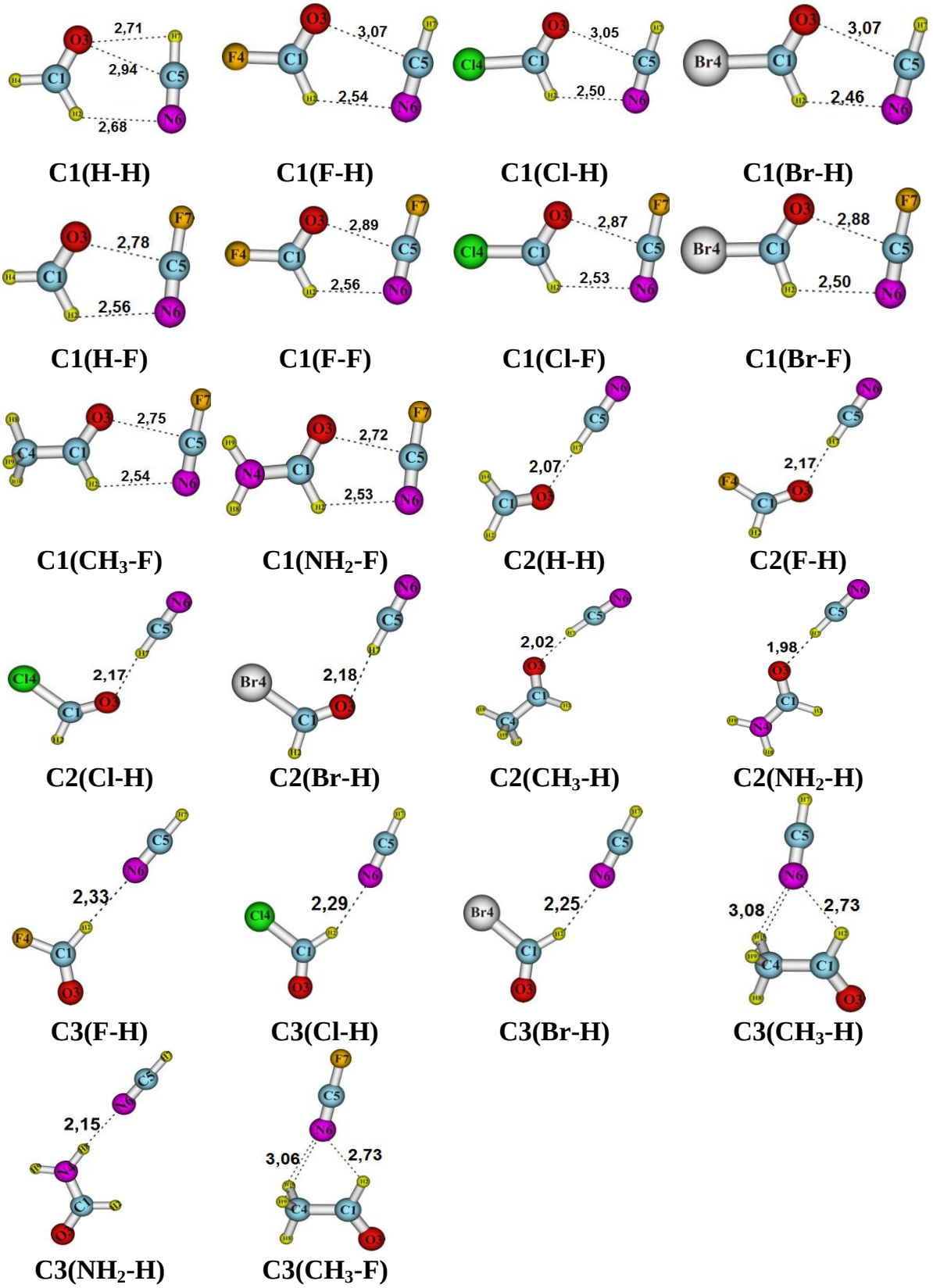
lượng tương tác của các phức tại CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p) (hiệu chỉnh ZPE và BSSE) trong khoảng -7,47 đến -12,99 kJ.mol^{-1}. Độ bền các phức đều được đóng góp bởi các liên kết hydro C–H···X (X = O, F, Cl, Br).

- Khi thay thế 1 nguyên tử H trong HCHO bằng các nhóm thế khác nhau đều làm tăng độ bền của phức hình thành. Độ bền các phức giảm theo thứ tự các dẫn xuất sau: Br > Cl > F> NH_2 > CH_3 > H (dạng **V1**) và Br > Cl > F (dạng **V2**). Khi thay thế H bởi F, Cl, Br, sự chuyển dời xanh của liên kết C–H giảm, và ngược lại khi thay thế H bởi CH_3, NH_2 gây nên sự chuyển dời xanh của liên kết C–H tăng khi phức hình thành. Với các dẫn xuất thế halogen khác nhau thì mức độ chuyển dời xanh của liên kết C–H khác nhau không nhiều. Như vậy sự chuyển dời xanh của liên kết hydro trong C–H···X (X=O, halogen) tỉ lệ nghịch với độ phân cực liên kết C–H trong monome ban đầu.

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

3.7.1. Cấu trúc hình học và năng lượng tương tác

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 3.16). 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 mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ

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)**
ΔE^*	-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)**
ΔE^*	-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)**
ΔE^*	-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)**		
ΔE^*	-11,4	-6,7	-14,8	-6,2		

Khoảng cách của các tương tác O3···C5, H2(8)···N6 và H7···O3 lần lượt nằm trong khoảng 2,72-3,07 Å; 2,15-2,73 Å; và 1,98-2,71 Å. Tất cả các khoảng cách đều nhỏ hơn tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử tham gia vào tương tác (3,22 Å; 2,90 Å và 2,72 Å cho các cặp O và C, H và N, H và O). Như vậy, có thể dự đoán 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. Trong hai phức **C3(CH_3-H)** và **C3(CH_3-F)** liên kết hydro C4–H9(10)···N6 có thể tồn tại mặc dù khoảng cách tiếp xúc khoảng 3,0 Å, lớn hơn một ít so với tổng bán kính Van der Waals của H và N. Sự xuất hiện liên kết hydro này là do sự đóng góp bổ trợ của liên kết hydro C1–H2···N6. Phân tích AIM và NBO (chi tiết bên dưới) cũng xác nhận sự tồn tại của các tương tác này. Khoảng cách tương tác nhỏ từ 1,98-2,15 Å của liên kết hydro N4–H8···N6 và C5–H7···O3 trong phức **C3(NH_2-H)** và ba phức **C2(H-H)**, **C2 (CH_3-H)**, **C2(NH_2-H)** cho thấy độ bền lớn hơn của các phức này so với các phức còn lại. Tóm lại, 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.

Như nhìn thấy trong hình 3.17, khoảng cách tương tác của tiếp xúc >C=O···C trong các phức **C1(CH_3-F)** và **C1(NH_2-F)** ngắn hơn so với trong các phức **C1(R-F)** khác; trong khi đó khoảng cách tương tác của các liên kết hydro trong các phức hình thành là xấp xỉ nhau. Do đó, các phức **C1(CH_3-F)** và **C1(NH_2-F)** bền hơn các phức **C1(R-F)** còn lại. Thật vậy, năng lượng tương tác của **C1(CH_3-F)** và **C1(NH_2-**

F) tương ứng là -14,6 và -17,4 kJ.mol^{-1}, âm hơn so với các phức **C1(R-F)** khác (R = H, F, Cl, Br) (trong khoảng từ -12,5 tới -12,8 kJ.mol^{-1}). Các phức vòng với HCN của dạng **C1** trong trường hợp R = CH_3 hoặc NH_2 không bền trên bề mặt thế năng. Để làm rõ vấn đề này, chúng tôi thực hiện phân tích NBO cho các monome HCN và FCN tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ. Điện tích NBO của nguyên tử C trong HCN (0,103 e) kém dương hơn nhiều so với trong FCN (0,679 e), dẫn tới tương tác tĩnh điện giữa nguyên tử O và C trong **C1(CH_3-F)** và **C1(NH_2-F)** mạnh hơn đáng kể so với trong **C1(CH_3-H)** và **C1(NH_2-H)** (nếu có). Như vậy, điện tích dương lớn trên nguyên tử C của các cyanide dẫn tới sự hình thành của hai phức vòng **C1(CH_3-F)** và **C1(NH_2-F)**.

Năng lượng tương tác của phức HCHO···HCN và HCHO···FCN dạng **C1** tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ thấp hơn khoảng 1,0 kJ.mol^{-1} so với tại MP2(full)/aug-cc-pVDZ, và cả hai có giá trị -12,5 kJ.mol^{-1} trong nghiên cứu của chúng tôi trong khi chúng tương ứng là -11,0 và -11,4 kJ.mol^{-1} trong tài liệu [93]. Các phức thế halogen trong dạng phức **C1** có năng lượng tương tác khoảng -12,0 kJ.mol^{-1} cho RCHO···HCN và -13,0 kJ.mol^{-1} cho RCHO···FCN, gần với năng lượng tương tác của các phức khi không thay thế. Như vậy, trong 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 trong độ bền các phức **C1(R-X)** khi thay thế, ái lực proton tại O của aldehyde và tại N của cyanide cùng với enthalpy tách proton liên kết C–H của các aldehyde 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 3.33. 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
DPE(C-H)	1681,9	1579,7	1530,4	1497,2
PA(O/N)	709,5	649,0	685,2	694,3
Monome	CH_3CHO	NH_2CHO	HCN	FCN
DPE(C–H)	1654,3	1636,7/1533,0$^{a)}$	1460,0	-
PA(O/N)	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 sự 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. Sự so sánh giữa các phức **C1** của một aldehyde với HCN và với FCN chỉ ra rằng các phức **C1(R-H)** kém bền hơn so với các phức **C1(R-F)** tương ứng mặc dù liên kết hydro C–H···N trong **C1(R-H)** bền hơn so với trong **C1(R-F)** (do độ bazơ pha khí tại N trong FCN yếu hơn trong HCN). Điều này chỉ ra rằng độ bền các phức **C1(R-X)** được đóng góp chính bởi tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C vượt hơn liên kết hydro C–H···N. Bên cạnh đó, độ bền lớn hơn của **C1(R-F)** cũng liên quan tới sự chuyển mật độ electron từ obitan n(O) tới σ*(C–F) (không xuất hiện trong **C1(R-H)**) tương tự như trong trường hợp phức của CH_3COCHR_2 với XCN ở trên.

Các phức dạng **C2** hình thành bởi liên kết hydro C_{sp}–H···O với khoảng cách tiếp xúc ngắn khoảng 2,2 Å. Năng lượng tương tác của chúng nằm trong khoảng từ -10,2 tới -22,6 kJ.mol^{-1}. 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 (bảng 3.33). 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 kết quả trong bảng 3.32 cũng chỉ ra rằng các phức thế halogen dạng **C2** kém bền hơn so với các phức tương ứng dạng **C1**. Phức bền nhất **C2(H-H)** của cặp HCHO···HCN cũng phù hợp với kết quả thực nghiệm của Legon và các cộng sự trong tài liệu [59].

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, trong khi đó ba phức **C3(Br-H)**, **C3(Cl-H)**, **C3(F-H)** có năng lượng bền xấp xỉ nhau. 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). Các khoảng cách tiếp xúc C–H···N và N–H···N trong dạng **C3** cũng hỗ trợ xa hơn cho quan sát này (Hình 3.17).

Tóm lại, các phức hình thành bởi tương tác của RCHO với FCN bền hơn các phức của RCHO với HCN trong trường hợp R = F, Cl, Br, trong khi với R = H, CH_3, NH_2, các phức RCHO···HCN bền hơn các phức RCHO···FCN tương ứng. Với cả hai kiểu phức RCHO···HCN và RCHO···FCN, sự thay thế của R bởi các nhóm CH_3 hoặc NH_2 dẫn tới tăng độ bền các phức hình thành trong khi đó sự thay thế các halogen ảnh hưởng không đáng kể độ bền các phức khi so sánh với phức không thay thế. Đáng chú ý, các kết quả đạt được chỉ ra độ bền của liên kết hydro C_{sp}–H···O lớn hơn so với N–H···N và sau đó là C_{sp2}–H···N.

3.7.2. Sự thay đổi độ dài liên kết C/N–H và tần số dao động hóa trị của chúng

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 (**Å**) và tần số dao động hóa trị (cm^{-1}) 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)***

Tất cả các liên kết C_{sp2}–H và C_{sp3}–H tham gia vào liên kết hydro C–H···N trong các phức **C1(R-X)** và **C3(R-X)** đều rút ngắn trong khoảng 0,0002-0,0034 Å, tần số dao động hóa trị tương ứng tăng khoảng 3,7-41,9 cm^{-1} khi phức hình thành. Do đó, tất cả các liên kết hydro 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. Đáng chú ý, khi phức hình thành, có sự rút ngắn nhỏ độ dài liên kết C_{sp}–H (0,0005 Å) và tăng nhẹ tần số dao động hóa trị (5,9 cm^{-1}) của liên kết hydro C_{sp}–H···O được quan sát trong phức **C1(H-H)**. Theo kết quả này, liên kết hydro C_{sp}–H···O này được phân loại thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả công bố trong tài liệu [119]. Sự rút ngắn và chuyển dời 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)**). Điều này cho thấy, 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 làm 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.

Ngược lại, trong các phức **C2(R-H)** và **C3(NH_2-H)**, các liên kết hydro C_{sp}–H···O và N–H···N là các liên kết hydro chuyển dời đỏ. Khi phức hình thành, độ dài các liên kết C_{sp}–H và N–H tham gia vào liên kết hydro bị kéo dài khoảng 0,0038-0,0117 Å, tần số dao động hóa trị tương ứng giảm 36,9-173,0 cm^{-1}. 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 và 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.

3.7.3. Phân tích SAPT và các hợp phần năng lượng tương tác

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.

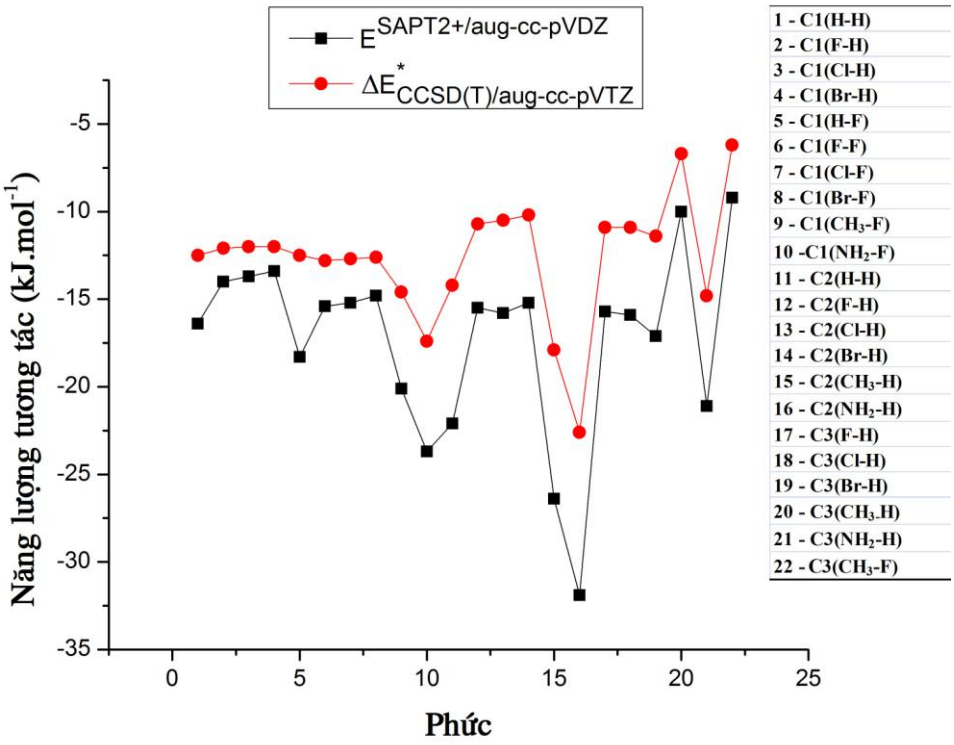
Bảng 3.35. Các hợp phần của năng lượng SAPT2+ ($kJ.mol^{-1}$) với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVDZ

Phức	E_{elest}	E_{ind}	E_{disp}	E_{exch}	δE^{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 làm bền 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 δE^{HF} đóng góp tới độ bền phức ít nhất, chỉ khoảng 3-8%. Các kết quả đó cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây về sự đóng góp khác nhau của các hợp phần năng lượng tới độ bền phức [71], [72]. 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. Đáng lưu ý rằng vai trò của các hợp phần năng lượng khác nhau với độ bền tổng cộng của các phức RCHO···HCN và RCHO···FCN là tương đương nhau.

Mối quan hệ của năng lượng tương tác của các phức giữa phương pháp SAPT2+/aug-cc-pVDZ và tại mức CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ được đưa ra ở hình 3.18. Năng lượng tương tác của các phức tính toán theo phương pháp SAPT2+ âm hơn một chút so với khi sử dụng phương pháp CCSD(T), và cả hai phương pháp đều chỉ ra một mối tương quan tốt. Chỉ có một sự khác nhỏ trong năng lượng tương tác của hai phương pháp trong phức **C1(H-H)** và **C1(H-F)**, có thể do sự đánh giá quá cao của hợp phần tĩnh điện trong hai hệ đó khi sử dụng phương pháp SAPT2+/aug-cc-pVDZ.



Hình 3.18. Mối quan hệ của năng lượng tương tác giữa phương pháp SAPT2+/aug-cc-pVDZ và tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ trong các phức

3.7.4. Mối quan hệ giữa năng lượng tương tác và mật độ động năng, mật độ thế năng qua phân tích AIM

Để hiểu rõ hơn sự tồn tại và độ bền của các tương tác giữa các phân tử trong các phức khảo sát, chúng tôi thực hiện phân tích AIM tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ cho tất cả các phức. Các kết quả được lựa chọn tập hợp trong bảng 3.36.

Các kết quả thu được đều xác nhận sự tồn tại các tương tác H7···O3, H(2,8,9,10)···N6 và O3···C5 trong các phức. Các giá trị mật độ electron ρ(r) và Laplacian $\nabla^2(\rho(r))$ tại các điểm tới hạn liên kết lần lượt nằm trong khoảng 0,0053-0,0232 au và 0,0161-0,0777 au (bảng 3.36). Tất cả các giá trị này đều nằm trong giới hạn cho sự hình thành các tương tác yếu. Theo đó, các tương tác C5–H7···O3, C1–H2···N6, C4–H(9,10)···N6, N4–H8···N6 là các liên kết hydro trong khi tương tác >C1=O3···C5 là tương tác axit-bazơ Lewis. Mặt khác, trị số mật độ thế năng tại BCP của tất cả các tiếp xúc H7···O3, H(2,8,9,10)···N6 đều nhỏ hơn mật độ động năng tương ứng ($|V(r)| > |G(r)|$) cũng là minh chứng thêm cho sự hình thành các liên kết hydro trong các phức khảo sát [99], [146].

Bảng 3.36. Các số liệu phân tích AIM của các phức tại MP2/aug-cc-pVDZ

Phức	BCP	ρ(r) (au)	$\nabla^2(\rho(r))$ (au)	G(r) (kJ.mol^{-1})	V(r) (kJ.mol^{-1})
C1(H-H)	H7···O3	0,0109	0,0324	18,3	-15,2
	O3···C5	0,0100	0,0371	19,7	-15,1
	H2···N6	0,0075	0,0246	12,9	-9,7
C1(F-H)	O3···C5	0,0076	0,0266	13,9	-10,2
	H2···N6	0,0087	0,0288	15,4	-11,8
C1(Cl-H)	O3···C5	0,0079	0,0276	14,4	-10,7
	H2···N6	0,0096	0,0309	16,8	-13,4
C1(Br-H)	O3···C5	0,0077	0,0269	14,1	-10,4
	H2···N6	0,0104	0,0330	18,2	-14,7
C1(H-F)	O3···C5	0,0139	0,0453	25,9	-22,0
	H2···N6	0,0128	0,0274	17,3	-16,6
C1(F-F)	O3···C5	0,0113	0,0371	20,5	-16,7
	H2···N6	0,0137	0,0297	18,9	-18,3
C1(Cl-F)	O3···C5	0,0127	0,0369	21,4	-18,5
	H2···N6	0,0119	0,0258	16,0	-15,0
C1(Br-F)	O3···C5	0,0106	0,0381	20,5	-16,0
	H2···N6	0,0099	0,0329	17,8	-14,1
C1(CH_3-F)	O3···C5	0,0150	0,0502	28,8	-24,7
	H2···N6	0,0119	0,0296	17,6	-15,8
C1(NH_2-F)	O3···C5	0,0147	0,0516	29,2	-24,6
	H2···N6	0,0094	0,0320	17,2	-13,3
C2(H-H)	H7···O3	0,0190	0,0607	36,8	-33,7
C2(F-H)	H7···O3	0,0146	0,0482	27,7	-23,8
C2(Cl-H)	H7···O3	0,0152	0,0479	28,0	-24,6
C2(Br-H)	H7···O3	0,0151	0,0467	27,4	-24,1
C2(CH_3-H)	H7···O3	0,0218	0,0681	42,6	-40,5
C2(NH_2-H)	H7···O3	0,0232	0,0777	48,3	-45,5
C3(F-H)	H2···N6	0,0127	0,0367	21,3	-18,4
C3(Cl-H)	H2···N6	0,0140	0,0403	23,8	-21,1
C3(Br-H)	H2···N6	0,0150	0,0435	25,9	-23,2
C3(CH_3-H)	H2···N6	0,0065	0,0219	11,3	-8,3
	H9(10)··· N6	0,0053	0,0161	8,3	-6,0
C3(NH_2-H)	H8···N6	0,0169	0,0545	32,3	-28,8
C3(CH_3-F)	H2···N6	0,0065	0,0220	11,3	-8,2
	H9(10)···N6	0,0053	0,0166	8,5	-6,1

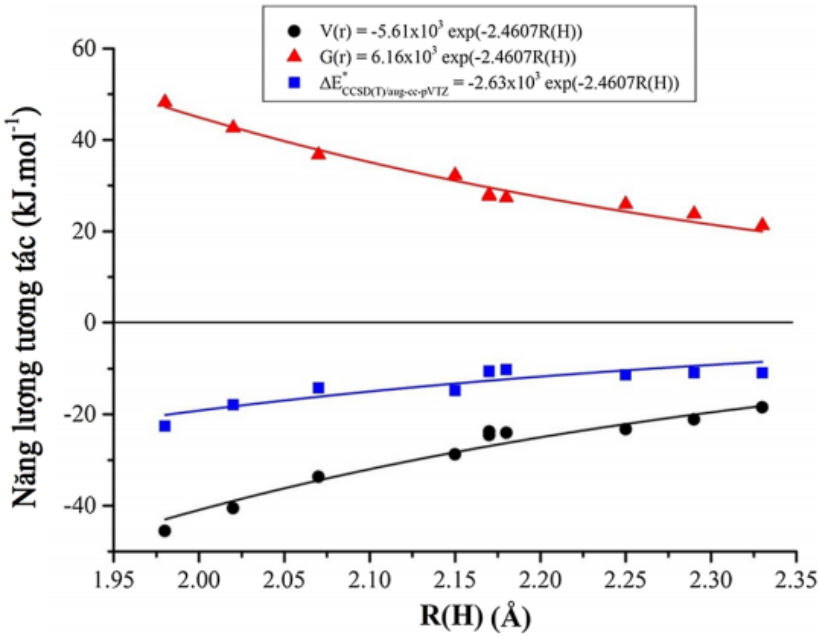
Mối quan hệ giữa năng lượng tương tác (ΔE^* tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ), mật độ động năng (G(r)) và mật độ thế năng (V(r)) tại BCP với khoảng cách tương tác (R(H)) của liên kết hydro trong các phức **C2(R-H)** và **C3(R-X)** (trừ **C3(CH_3-H)**, **C3(CH_3-F)**) tại MP2/aug-cc-PVDZ được thể hiện trong hình 3.19. Mối quan hệ tốt giữa chúng được tìm thấy qua 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)

Trong đó, biểu thức (2) và (3) thu được bằng cách cố định thông số trong hàm exp theo biểu thức (1). Hệ quả là, mối quan hệ của các dạng năng lượng thu được theo các biểu thức: $G(r) \approx -1{,}10\ V(r)$ và $\Delta E^* \approx 0{,}47\ V(r)$, kết quả này cũng phù hợp tốt với các công bố trước đây cho liên kết hydro chuyển dời đỏ [45], [46].



Hình 3.19. Mối quan hệ của ΔE^*(CCSD(T)/aug-cc-pVTZ)), V(r) và G(r) với R(H) tại mức MP2/aug-cc-pVDZ

Từ các kết quả thu được trong hệ này, chúng tôi sử dụng mối quan hệ $\Delta E^* \approx 0{,}47V(r)$ (*) để tính năng lượng tương tác của mỗi tương tác axit-bazơ Lewis (ΔE(Lewis)) và liên kết hydro (ΔE(H)), để đánh giá vai trò của các tương tác đóng góp tới độ bền của các phức vòng. Thêm nữa, biểu thức $\Delta E^* \approx -0{,}43G(r)$ (**) xuất

phát từ mối quan hệ giữa ΔE^* và G(r) cũng được dùng để ước tính năng lượng của mỗi tương tác trong các phức. 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)] -4,6	-8,5	-7,8[a)] -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
C2(H-H)	-	-15,8[a)]	-	-15,8 [a)]
C2(F-H)	-	-11,2 [a)]	-	-11,9 [a)]
C2(Cl-H)	-	-11,6 [a)]	-	-12,0 [a)]
C2(Br-H)	-	-11,3 [a)]	-	-11,8 [a)]
C2(CH_3-H)	-	-19,0 [a)]	-	-18,3 [a)]
C2(NH_2-H)	-	-21,4 [a)]	-	-20,8 [a)]
C3(F-H)	-	-8,6	-	-9,2
C3(Cl-H)	-	-9,9	-	-10,2
C3(Br-H)	-	-10,9	-	-11,1
C3(CH_3-H)	-	-3,9 -2,8[b)]	-	-4,9 -3,6[b)]
C3(NH_2-H)	-	-13,5[c)]	-	-13,9[c)]
C3(CH_3-F)	-	-3,8 -2,9[b)]	-	-4,9 -3,7[b)]

[a)]cho liên kết hydro C5–H7···O3, [b)]cho liên kết hydro C4–H9(10)···N6 và [c)]cho liên kết hydro N4–H8···N6

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** lại được quyết định bởi liên kết hydro C1–H2···N6. Năng lượng liên kết của liên kết hydro C_{sp3}–H···N rất nhỏ, chỉ khoảng 3-4 kJ.mol^{-1} nhỏ hơn liên kết hydro C_{sp2}–H···N trong 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 lớn nhất, khoảng 11-21 kJ.mol^{-1}. Các liên kết hydro đều thuộc loại liên kết hydro trung bình và yếu.

3.7.5. Phân tích NBO

Các kết quả được lựa chọn từ phân tích NBO tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ được đưa ra trong bảng 3.38.

Các giá trị EDT âm trong khoảng 0,0012-0,0143 e cho các phức thế halogen **C1(R-H)** và tất cả các phức dạng **C3** cho thấy mật độ electron chuyển từ XCN tới RCHO khi phức hình thành. Kết quả này chỉ ra rằng sự chuyển mật độ electron từ n(N) của HCN tới σ*(C–H) của RCHO lớn hơn sự chuyển từ obitan n(O) của RCHO tới σ*(C≡N) của XCN đối với **C1(F-H)**, **C1(Cl-H)** và **C1(Br-H)**. Cụ thể, giá trị của E_{inter}(n(N)→ σ*(C–H) khoảng 3,9-4,3 kJ.mol^{-1} lớn hơn so với E_{inter}(n(O)→ σ*(C≡N) (khoảng 3,1-3,5 kJ.mol^{-1}). Chỉ có một sự chuyển mật độ electron từ n(N) của HCN hoặc FCN tới σ*(C–H) của RCHO trong **C3(R-H)** và **C3(CH_3-F)**, dẫn tới sự tăng lớn mật độ điện tích của RCHO khoảng 0,0025-0,0143 e (bảng 3.38). Ngược lại, trong tất cả các phức **C1(H-H)**, **C1(R-F)** và **C2(R-H)** có sự chuyển khoảng 0,0010-0,0282 e từ RCHO tới XCN. Mật độ electron của RCHO giảm trong phức **C1(H-H)** và **C1(R-F)** do sự chuyển mật độ electron từ n(O3) của RCHO tới σ*(C≡N) của XCN mạnh hơn sự chuyển từ n(N) của XCN tới σ*(C–H) của RCHO. Thật vậy, giá trị của E_{inter}(n(O)→σ*(C≡N)) khoảng 7,2-15,1 kJ.mol^{-1} lớn hơn E_{inter}(n(N)→σ*(C-H)) khoảng 2,4-4, kJ.mol^{-1}.

Bảng 3.38. Một số kết quả phân tích NBO tại mức MP2/aug-cc-pVDZ

Phức	EDT (e)	Δσ*(C1–H2) (e)	Δ%s(C1(N)) (%)	E_{inter}(n(N)→ σ*(C1–H2)) (kJ.mol^{-1})
C1(H-H)	0,0069	-0,0021 -0,0002[a)]	0,61 0,43[a)]	0,9(6,1) 0,3[a)]
C1(F-H)	-0,0014	-0,0001	0,61	3,9(3,5)
C1(Cl-H)	-0,0012	-0,0002	0,68	3,9(3,5)
C1(Br-H)	-0,0015	-0,0002	0,75	4,3(3,1)
C1(H-F)	0,0099	-0,0026	0,65	2,4(12,1)
C1(F-F)	0,0010	-0,0008	0,53	4,1(7,2)
C1(Cl-F)	0,0018	-0,0010	0,54	3,9(7,5)
C1(Br-F)	0,0019	-0,0010	0,55	3,7(7,3)
C1(CH_3-F)	0,0092	-0,0026	0,65	3,4(12,7)
C1(NH_2-F)	0,0098	-0,0024	0,62	3,7(15,1)
C2(H-H)	0,0226	0,0165[a)]	1,03[a)]	41,1[a)]
C2(F-H)	0,0154	0,0116[a)]	0,76[a)]	28,2[a)]
C2(Cl-H)	0,0193	0,0135[a)]	0,77[a)]	27,7[a)]
C2(Br-H)	0,0206	0,0140[a)]	0,75[a)]	26,5[a)]
C2(CH_3-H)	0,0273	0,0202[a)]	1,18[a)]	28,5[a)]
C2(NH_2-H)	0,0282	0,0210[a)]	1,37[a)]	56,2[a)]
C3(F-H)	-0,0127	0,0018	1,34	24,6
C3(Cl-H)	-0,0137	0,0006	1,96	26,2
C3(Br-H)	-0,0141	0,0008	2,23	26,9
C3(CH_3-H)	-0,0025	-0,0027 0[c)]	0,50 0,09[c)]	2,9 0,6
C3(NH_2-H)	-0,0143	0,0121[b)]	1,78[b)]	31,8[b)]
C3(CH_3-F)	-0,0034	-0,0022 0[c)]	0,45 0,08[c)]	3,1 0,6[c)]

Giá trị trong ngoặc đơn là E_{inter}(n(O)→ σ(C≡N)); [a)]cho liên kết C5–H6, nguyên tử C5 và E_{inter}(n(O)→σ*(C_{sp}–H)); [b)]cho liên kết N4–H8, nguyên tử N4 và E_{inter}(n(N)→σ*(N–H)); [c)]cho liên kết C4–H9(10), nguyên tử C4 và E_{inter}(n(N)→ σ*(C4–H9(10)))*

Khi phức hình thành, có sự giảm mật độ của electron trên obitan σ*(C–H) khoảng 0,0001-0,0027 e trong các phức **C1(R-X)**, **C3(CH_3-H)** và **C3(CH_3-F)**, trong khi đó có sự tăng mật độ e trên σ*(C–H) khoảng 0,0006-0,0210 e trong các phức **C2(R-H)**, **C3(F-H)**, **C3(Cl-H)**, **C3(Br-H)** và **C3(NH_2-H)**. Phần trăm đặc tính s của nguyên tử C(N) tăng khoảng 0,08-2,23 % được quan sát cho tất cả các phức. Do vậy, sự rút ngắn độ dài liên kết C–H cùng với tăng tần số dao động hóa trị của nó trong các phức **C1(R-X)** là do cả sự giảm mật độ electron trên σ*(C–H) và sự tăng phần trăm đặc tính s của nguyên tử C. Với các phức **C3(R-X)**, sự chuyển dời xanh của liên kết C–H được quyết định bởi sự tăng phần trăm đặc tính s của C vượt hơn sự tăng nhẹ mật độ electron của σ*(C–H). Ngược lại, sự tăng lớn của mật độ electron trên σ*(C–H) và σ*(N–H) vượt hơn hẳn sự tăng phần trăm đặc tính s của C và N là nguyên nhân cho sự kéo dài của liên kết C–H, N–H và giảm tần số dao động hóa trị tương ứng trong các phức **C2(R-X)** và **C3(NH_2-H)**.

NHẬN XÉT

- Quá trình tối ưu tương tác của HCN và FCN với RCHO (R = Br, Cl, F, NH_2, CH_3, H) thu được 22 phức bền thuộc ba dạng hình học khác nhau là **C1**, **C2** và **C3**. Năng lượng tương tác của chúng trong khoảng từ -6,2 đến -22,6 kJ.mol^{-1} tại CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ. Nhìn chung, độ bền các phức được đóng góp bởi liên kết hydro C–H···O/N, N–H···N và tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C.

- Các kết quả chỉ ra rằng độ bền liên kết hydro tăng theo thứ tự từ C_{sp2}–H···N tới N–H···N và tới C_{sp}–H···O. Khi R = F, Cl, Br các phức RCHO···FCN bền hơn các phức RCHO···HCN tương ứng, còn khi R= H, CH_3, NH_2 các phức RCHO···HCN lại bền hơn các phức RCHO···FCN.

- Độ bền phức RCHO···FCN được đóng góp chính bởi tương tác axit-bazơ Lewis >C=O···C trong khi liên kết hydro C_{sp}–H···O đóng vai trò quyết định trong các phức RCHO···HCN. Khi thay thế một nguyên tử H trong HCHO bởi các nhóm thế khác nhau, độ bền tổng cộng của các phức RCHO···XCN giảm theo trật tự NH_2 > CH_3 > H > Br ≈ Cl ≈ F.

- Qua phân tích AIM đã 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···N rất nhỏ, chỉ khoảng 3-4 kJ.mol^{-1} nhỏ hơn liên kết hydro C_{sp2}–H···N trong 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 thấp 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. Năng lượng tương tác của các phức theo phương pháp SAPT2+ với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVDZ phù hợp tốt với mức CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ.

- Khi phức hình thành, sự rút ngắn độ dài liên kết C–H và tăng tần số dao động hóa trị của nó giảm đi từ nguyên tử C_{sp2} tới C_{sp}. Sự kéo dài lớn hơn, giảm tần số dao động hóa trị mạnh hơn của liên kết C_{sp}–H so với liên kết N–H tham gia vào liên kết hydro cũng được quan sát.

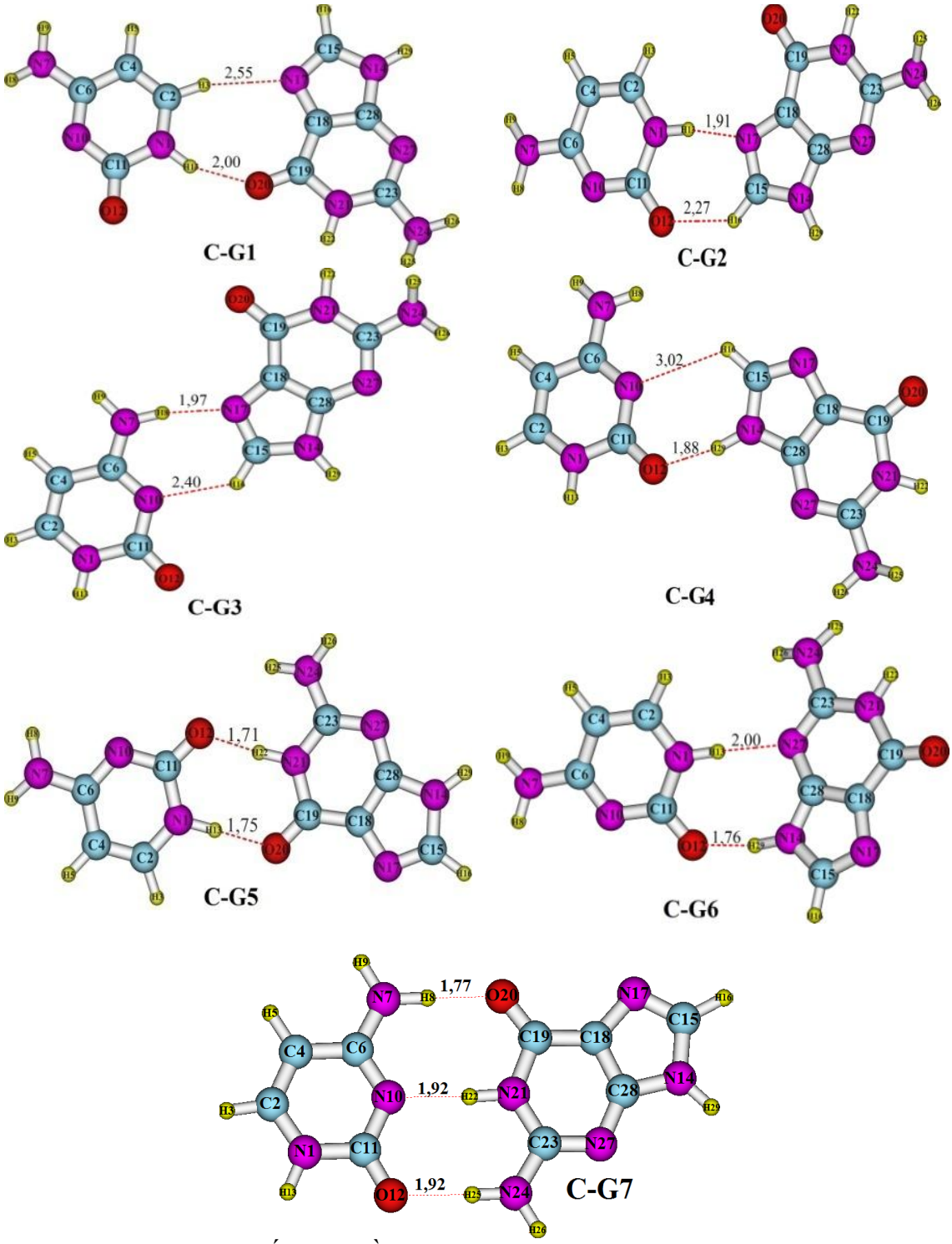
- Các kết quả cũng chỉ ra độ bền liên kết hydro tỉ lệ thuận, mức độ chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của liên kết tham gia vào liên kết hydro tỉ lệ nghịch với độ phân cực của phần tử cho proton và độ bazơ pha khí của phần tử nhận proton trong monome ban đầu.

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

Để hiểu rõ hơn cấu trúc hình học bền, độ bền và so sánh vai trò của các liên kết hydro C–H···O/N và N–H···O/N trong các bazơ nitơ, chúng tôi khảo sát tương tác của cytosine và guanine.

3.8.1. Cấu trúc hình học và năng lượng tương tác

Cấu trúc bền, ký hiệu và khoảng cách tương tác (đơn vị Å) của các phức giữa cytosine và guanine tại mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(2d,2p) được chỉ ra ở hình 3.20. Năng lượng tương tác của các phức được liệt kê ở bảng 3.39.



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

Sự hình thành phức giữa cytosine và guanine là kết quả của sự tồn tại các liên kết hydro C/N–H···O/N. Thật vậy, khoảng cách tương tác O···H và N···H trong các phức tương ứng trong khoảng 1,71-2,27 Å và 1,91-3,02 Å, hầu hết đều nhỏ hơn

tổng bán kính Van der Waals của 2 nguyên tử H và O (2,72 Å) và 2 nguyên tử H và N (2,75 Å). Riêng tương tác N10···H16 ở phức **C-G4** có khoảng cách là 3,02 Å, hơi lớn hơn tổng bán kính Van der Waals của chúng**,** là do sự bổ trợ của liên kết hydro N14–H29···O12.

Mặt khác, năng lượng tương tác của các phức thu được đều khá âm, trong khoảng từ -7,6 đến -23,3 kcal.mol^{-1} khi hiệu chỉnh ZPE và 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. Kết quả thu được cho thấy độ bền các phức giảm dần theo thứ tự: **C-G7** > **C-G5** > **C-G6** > **C-G2** > **C-G3** > **C-G4** > **C-G1** (bảng 3.39).

Bảng 3.39. Năng lượng tương tác của các phức giữa cytosine và guanine tại B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Phức	ΔE (kcal.mol^{-1})	ΔE* (kcal.mol^{-1})
C-G1	-7,6	-7,4
C-G2	-11,3	-10,9
C-G3	-10,2	-10,1
C-G4	-9,2	-8,8
C-G5	-20,8	-20,3
C-G6	-12,5	-12,1
C-G7	-23,3	-22,7

Để đánh giá ảnh hưởng của độ phân cực liên kết N–H, C–H và độ bazơ tại nguyên tử O/N trong các monome đến bộ bền của tương tác cũng như độ bền của phức hình thành, chúng tôi tính enthalpy tách proton của liên kết N–H, C–H (DPE, kcal.mol^{-1}) và ái lực proton tại nguyên tử O/N (PA(O/N), kcal.mol^{-1}) tại mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(2d,2p), và các kết quả chỉ ra ở bảng 3.40.

Bảng 3.40. Kết quả phân tích DPE và PA (kcal.mol^{-1}) tại B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Phức	Liên kết	DPE(C/N–H)	PA(O/N)
C-G1	C2–H3···N17	370,2	229,9
	N1–H13···O20	346,2	216,4
C-G2	N1–H13···N17	346,2	229,9
	C15–H16···O12	379,1	221,4
C-G3	N7–H8···N17	354,1	229,9
	C15–H16···N10	379,1	228,6
C-G4	C15–H16···N10	379,1	228,6
	N14–H29···O12	337,1	221,4
C-G5	N21–H22···O12	339,3	221,4
	N1–H13···O20	346,2	216,4
C-G6	N1–H13···N27	346,2	213,1
	N14–H29···O12	337,1	221,4
C-G7	N24-H25···O12	338,8	221,4
	N21-H22···N10	339,3	228,6
	N7-H8···O20	354,1	216,4

Từ kết quả ở bảng 3.40, giá trị DPE của các liên kết N–H nhỏ hơn rất nhiều so với liên kết C–H. Điều này được giải thích do nguyên tử N có độ âm điện lớn hơn nhiều so với nguyên tử C nên độ phân cực của liên kết N–H mạnh hơn. Đồng thời kết quả này cũng chứng minh 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. Giá trị PA tại nguyên tử O/N giảm dần theo thứ tự N17 > N10 > O12 > O20 > N27 có nghĩa là khả năng nhận proton tại các nguyên tử này cũng giảm dần.

Độ phân cực của liên kết C15–H16 nhỏ hơn C2–H3, còn độ phân cực của liên kết N–H giảm dần theo thứ tự N24–H25 đến N14–H29 đến N21–H22 đến N1–H13 đến N7–H8. Do vậy phức **C-G7** bền nhất và phức **C-G1** kém bền nhất

3.8.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của liên kết C–H, N–H và phân tích NBO

Để phân loại liên kết hydro trong các phức và hiểu rõ hơn bản chất của sự hình thành tương tác, chúng tôi xem xét sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị của liên kết C–H, N–H trong các phức so với monome và thực hiện phân tích NBO tại cùng mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(2d,2p), kết quả đưa ra trong bảng 3.41.

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	0,0016	-13,5	-0,020	2,0
	N1–H13···O20	0,0070	-106,6		6,5
C-G2	N1–H13···N17	0,0200	-369,8	-0,030	16,7
	C15–H16···O12	0,0024	-17,3		2,6
C-G3	N7–H8···N17	0,0170	-318,6	-0,020	13,2
	C15–H16···N10	0,0023	-18,7		2,5
C-G4	C15–H16···N10	-0,0009	10,7	0,035	0,4
	N14–H29···O12	0,0163	-284,3		13,9
C-G5	N21–H22···O12	0,0277	-544,7	0,007	29,6
	N1–H13···O20	0,0289	-505,0		24,4
C-G6	N1–H13···N27	0,0175	-319,7	0,010	13,1
	N14–H29···O12	0,0246	-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)*

Kết quả bảng 3.41 cho thấy, hầu như các giá trị Δr(C/N–H) dương trong khoảng 0,0016-0,0289 Å và Δν(C/N–H) âm trong khoảng 13,5-544,7 cm^{-1}, chứng tỏ

khi hình thành phức làm tăng độ dài và giảm tần số dao động hóa trị liên kết C–H và N–H, do đó liên kết hydro 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 với so với C–H trong C–H···O/N (bảng 3.41). Điều này do các liên kết cộng hóa trị N–H phân cực hơn rất nhiều so với C–H như đã thảo luận ở trên. Trái lại, liên kết hydro chuyển dời xanh C15–H16···N10 được phát hiện trong phức **C-G4** với Δr(C–H) = -0,0009 Å và Δν(C–H) = 10,7 cm^{-1}.

Từ kết quả ở bảng 3.41 cho thấy năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử của sự chuyển mật độ 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, nên một lần nữa minh chứng rằng liên kết hydro N–H···O/N bền hơn, đóng vai trò quyết định so với liên kết hydro C–H···O/N trong việc làm bền các phức tương tác giữa cytosine và guanine. Mặt khác khi hình thành phức có sự chuyển electron từ guanine sang cytosine (khoảng 0,020 e đến 0,030 e) trong các phức **C-G1**, **C-G2** và **C-G3**; còn trong các phức **C-G4, C-G5**, **C-G6** và **C-G7** có sự chuyển electron ngược lại từ cytosine sang guanine (khoảng 0,007 e đến 0,035 e).

3.8.3. Phân tích SAPT

Để xem xét các hợp phần năng lượng khác nhau đóng góp tới độ bền các phức, chúng tôi tiến hành phân tích SAPT2+ với bộ hàm cơ sở 6-311++G(d,p), các kết quả như chỉ ra ở bảng 3.42.

Bảng 3.42. Kết quả phân tích SAPT2+ (kcal.mol^{-1})

Phức	E_{elest}	E_{disp}	E_{ind}	E_{exch}	δE^{HF}	E^{SAPT}
C-G1	-11,9 (55,4)	-3,7 (17,4)	-4,6 (21,4)	10,1	-1,3 (5,8)	-11,4
C-G2	-21,5 (52,4)	-5,9 (14,3)	-10,6 (25,9)	23,2	-3,1 (7,4)	-17,8
C-G3	-19,0 (51,9)	-5,6 (15,4)	-9,3 (25,4)	20,7	-2,7 (7,3)	-15,9
C-G4	-12,6 (49,1)	-4,1 (15,9)	-6,9 (26,9)	14,2	-2,1 (8,1)	-11,4
C-G5	-35,6 (45,6)	-9,8 (12,6)	-25,2 (32,2)	51,3	-7,5 (9,6)	-26,8
C-G6	-26,0 (47,4)	-8,0 (14,5)	-16,1 (29,3)	35,2	-4,9 (8,9)	-19,7
C-G7	-39,3 (49,0)	-11,1 (13,8)	-24,9 (31,0)	52,1	-5,0 (6,2)	-28,2

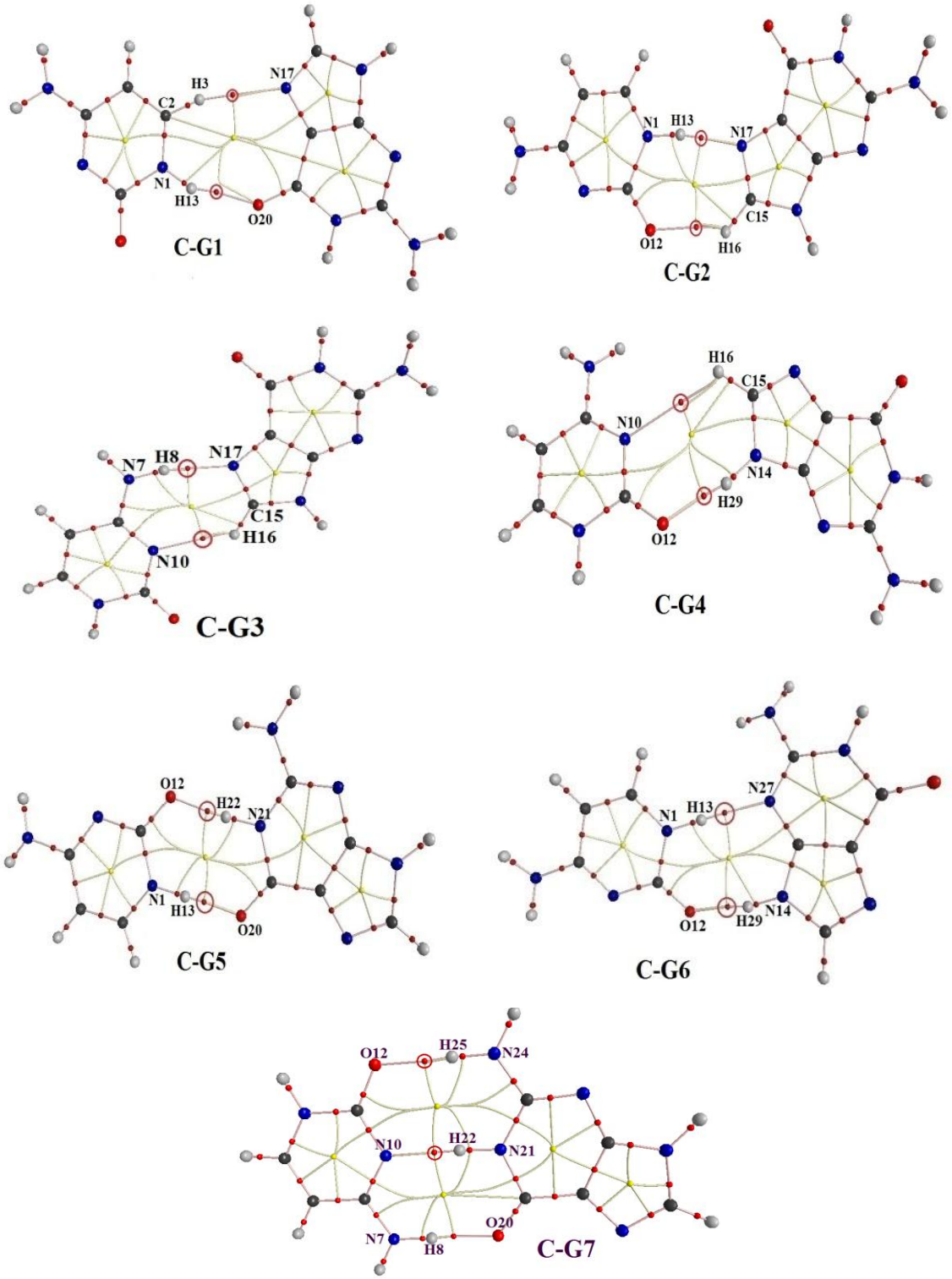
Giá trị trong dấu ngoặc đơn ( ) là phần trăm đóng góp vào năng lượng làm bền phức

Từ bảng 3.42 thấy rằng, độ bền các tương tác hình thành trong các phức được đóng góp chính bởi hợp phần năng lượng tĩnh điện E_{elest} (khoảng 50%). Các hợp phần cảm ứng và phân tán đóng góp khoảng 40% vào việc làm bền phức, trong đó hợp phần cảm ứng đóng góp nhiều hơn. Năng lượng trao đổi (E_{exch}) có giá trị dương khá lớn (trong khoảng 10,1 đến 52,1 kcal.mol^{-1}), nên làm giảm đáng kể độ bền các phức và dẫn đến năng lượng tương tác tổng của các phức giảm đáng kể. Đáng chú ý, năng lượng tương tác tính theo SAPT2+ (E^{SAPT}) có giá trị âm hơn, tuy nhiên, chiều hướng biến đổi năng lượng tương tác phù hợp với năng lượng tính theo mức lý thuyết B3LYP/6-311++G(2d,2p) (bảng 3.39 và bảng 3.42). Độ phân cực mạnh của liên kết N-H và độ bazơ pha khí lớn của nguyên tử O và N trong các monome cytosine và guanine là nguyên nhân dẫn đến sự chiếm ưu thế của hợp phần tĩnh điện so với các hợp phần năng lượng khác trong việc làm bền các phức.

3.8.4. Phân tích AIM

Để khẳng định sự tồn tại liên kết hydro trong phức khảo sát, chúng tôi tiến hành phân tích AIM tại cùng mức lý thuyết, kết quả như ở hình 3.21 và bảng 3.43. Các kết quả đều khẳng định sự tồn tại của các liên kết hydro N–H···O/N và C–H···O/N trong tất cả các phức.

Kết quả bảng 3.43 cho thấy, giá trị H(r) tại BCP của N1–H13···N17 trong phức **C-G2,** N21–H22···O12, N1–H13···O20 trong phức **C-G5**, N14–H29···O12 trong phức **C-G6** và N24-H25···O12, N21-H22···N10 trong phức **C-G7** có giá trị âm (từ -0,0010 đến -0,0042 au). Điều này được giải thích do mật độ electron tại BCP đó lớn (từ 0,0323 đến 0,0458 au), dẫn đến giá trị V(r) chiếm ưu thế hơn G(r) và làm cho giá trị H(r) âm. Các giá trị H(r) còn lại đều dương. Mặt khác, $\nabla^2\rho(r)$ tại BCP của các phức đều dương (từ 0,0122 đến 0,1231 au), nên một lần nữa khẳng định tương tác giữa hai phân tử trong các phức là liên kết hydro. Bảng 3.43 cũng cho thấy, năng lượng liên kết hydro N–H···O/N khoảng 4,7-12,3 kcal.mol^{-1} lớn hơn rất nhiều so liên kết hydro C–H···O/N (0,6-2,7 kcal.mol^{-1}). Như vậy, liên kết hydro N–H···O/N bền hơn và đóng góp nhiều hơn vào độ bền của phức so với liên kết hydro C–H···O/N.



Hình 3.21. Hình học topo của các phức bền giữa cytosine và guanine tại B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Bảng 3.43. Các thông số phân tích AIM của các phức tại B3LYP/6-311++G(2d,2p)

Phức	BCP	ρ(r) (au)	$\nabla^2\rho(r)$ (au)	H(r) (au)	G(r) (au)	V(r) (au)	$E_{H\cdots B}$ (kcal.mol^{-1})
C-G1	H3···N17	0,0088	0,0254	0,0010	0,0054	-0,0044	-1,4
	H13···O20	0,0205	0,0759	0,0021	0,0169	-0,0148	-4,7
C-G2	H13···N17	0,0323	0,0833	-0,0010	0,0218	-0,0228	-7,1
	H16···O12	0,0139	0,0480	0,0016	0,0104	-0,0087	-2,7
C-G3	H8···N17	0,0280	0,0756	0,0001	0,0188	-0,0187	-5,9
	H16···N10	0,0128	0,0395	0,0016	0,0083	-0,0066	-2,1
C-G4	H16···N10	0,0043	0,0122	0,0005	0,0026	-0,0021	-0,6
	H29···O12	0,0290	0,0916	0,0005	0,0224	-0,0220	-6,9
C-G5	H22···O12	0,0458	0,1231	-0,0042	0,0350	-0,0393	-12,3
	H13···O20	0,0406	0,1107	-0,0027	0,0304	-0,0331	-10,4
C-G6	H13···N27	0,0265	0,0691	0,0002	0,0171	-0,0169	-5,3
	H29···O12	0,0382	0,1131	-0,0016	0,0298	-0,0314	-9,9
	H25···O12	0,0381	0,1097	-0,0017	0,0292	-0,0309	-8,4
C-G7	H22···N10	0,0327	0,0791	-0,0015	0,0212	-0,0227	-6,2
	H8···O20	0,0266	0,0841	0,0007	0,0203	-0,0196	-5,3

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 giảm dần theo thứ tự **C-G7** > **C-G5** > **C-G6** > **C-G2** > **C-G3** > **C-G4** > **C-G1** và được đóng góp chủ yếu bởi liên kết hydro N–H···O/N hơn là C–H···O/N,

- Kết quả phân tích SAPT2+ cho thấy, độ bền các phức được đóng góp chính bởi hợp phần năng lượng tĩnh điện (khoảng 50%), phần còn lại do năng lượng cảm ứng, phân tán, cảm ứng và cảm ứng-trao đổi bậc cao.

- 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 bền 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 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 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.

KIẾN NGHỊ VỀ NHỮNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Việc tìm hiểu bản chất liên kết hydro, bản chất các tương tác yếu và ảnh hưởng qua lại giữa chúng là thực sự cần thiết và đòi hỏi nhiều thời gian. Vì vậy, hướng phát triển tiếp theo là đi vào chi tiết các hệ cụ thể một cách có hệ thống, từ đó rút ra được quy luật tổng quát nhất.

1. Mở rộng nghiên cứu mối quan hệ giữa mức độ chuyển dời xanh cuả liên kết X–H trong liên kết hydro X–H···Y dựa vào độ phân cực (DPE) của liên kết X–H, độ bazơ (PA) của Y. Cụ thể là mối quan hệ giữa mức độ chuyển dời xanh với tỉ số DPE/PA.

2. Hướng vào nghiên liên kết hydro trong các bazơ nitơ, ADN, ARN, protein.

3. Mở rộng hướng nghiên cứu đối với liên kết halogen, liên kết chacolgen, tương tác π-π và một số tương tác yếu khác để tìm hiểu bản chất, độ bền và vai trò của chúng trong hóa học, vật lý, sinh học. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng gồm nhiệt độ, áp suất… đến các loại tương tác yếu.

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 hiđro 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 hiđro 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 hiđro", *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 carbonyls with cyanides", *Theorytical Chemistry Accounts*, 136:10.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Phạm Ngọc Diệp (2011), *Nghiên cứu lý thuyết liên kết hiđro chuyển dời về vùng đỏ và vùng xanh trong tương tác giữa $C_2H_yX_z$ với H_2O, H_2O_2; C_2H_3X với NH_3, H_2S bằng phương pháp hoá học lượng tử*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội, Hà Nội.
2. Phạm Ngọc Diệp, Nguyễn Thị Minh Huệ (2011), "Nghiên cứu lý thuyết sự tương tác tạo phức giữa monohalogen của etan với nước và hydropeoxit", *Tạp chí Hóa học*, Tập 49(1), Tr 76-80.
3. Trần Thị Đà, Đặng Trần Phách (2007), *Cơ sở lí thuyết các phản ứng hóa học*, Nhà xuất bản Giáo dục.
4. Nguyễn Đình Huề, Nguyễn Đức Chuy (2003), *Thuyết lượng tử về nguyên tử và phân tử*, tập 1,2, Nhà xuất bản Giáo dục.
5. Lâm Ngọc Thiềm, Phạm Văn Nhiêu, Lê Kim Long (2008), *Cơ sở hóa học lượng tử*, Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật.
6. Đào Đình Thức (1980), *Cấu tạo nguyên tử và liên kết hóa học*, Tập 2, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp.
7. Nguyễn Thị Thu Trang, Đỗ Thanh Hiền, Trần Thành Huế, Nguyễn Văn Thắng, Nguyễn Tiến Trung (2011), "Nghiên cứu lý thuyết của tương tác giữa CH_3COCH_3, CH_3CHCOX_2 (X=F, Cl, Br) với HNO bằng phương pháp hóa học lượng tử", *Tạp chí Hóa học*, T49(3), Tr 352-357.
8. Nguyễn Thị Thu Trang, Đỗ Thanh Hiền, Nguyễn Tiến Trung, Nguyễn Phi Hùng, Phạm Khắc Duy, Trần Thành Huế, (2010), "Liên kết hiđro chuyển dời xanh và tương tác axit-bazơ trong các phức giữa axeton và dẫn xuất thế Halogen của nó với CO_2", *Tạp chí Hoá học,* T.48 (4C), Tr.329-334.
9. Nguyễn Tiến Trung (2009), *Nghiên cứu lý thuyết liên kết hydro, đihydro chuyển dời xanh và đỏ bằng phương pháp hóa học lượng tử*, Luận án tiến sĩ Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

10. Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế (2009), "Sự chuyển dời xanh của liên kết C-H: tương tác giữa $CHCl_3$ với SO_2, CO, CO_2 và X^- (X = F, Cl, Br, OH) trong pha khí", *Tạp chí Hóa học và Ứng dụng*, 2(86), 41-45.
11. Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ, Nguyễn Phi Hùng (2008), "Nghiên cứu lí thuyết hóa học lượng tử liên kết hiđro chuyển dời xanh của phức giữa CHF_3 với SO_2, CO_2, CO trong pha khí", *Tạp chí Hóa học*, 46(1), tr. 7-12.

Tiếng Anh

12. Adande G. R., Woolf N. J., Ziurys L. M. (2013), "Observations of Interstellar Formamide: Availability of a Prebiotic Precursor in the Galactic Habitable Zone", *Astrobiology*, 13, pp. 439−453.
13. Alcock N. W., (1972), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Volume 15, pp. 1-58, Academic Press, Inc.
14. Alfred Karpfen (2011), "Blue-shifted A–H stretching frequencies in complexes with methanol the decisive role of intramolecular coupling", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, pp. 14194–14201.
15. Alkorta I., Blanco F., Elguero J., Dobado J. A., Ferrer S. M., Vidal I. (2009), "Carbon···Carbon Weak Interactions", *J. Phys. Chem. A*, 113, pp. 8387-8389.
16. Alkorta I., Rozas I., Elguero J. (1998), "Non-Conventional Hydrogen Bonds", *J. Chem. Soc. Rev.*, 27, pp. 163-170.
17. Altarsha M., Ingrosso F., Ruiz-Lopez M. F. (2012), "A New Glimpse into the CO_2-Philicity of Carbonyl Compounds", *ChemPhysChem*, 13, pp. 3397–3403.
18. Andreatta A.E., Florusse L.J., Bottini S.B., Peters C.J. (2007), "Phase equilibria of dimethyl sulfoxide (DMSO) + carbon dioxide, and DMSO + carbon dioxide + water mixtures", *J. Supercrit. Fluids* 42(1), pp. 60-68.
19. Angelina E. L., Peruchena N. M (2011), "Strength and Nature of Hydrogen Bonding Interactions in Mono- and Di-Hydrated Formamide Complexes", *J. Phys. Chem. A.*, 115, pp. 4701-4710.

20. Bader R. F. W. (1990), *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, UK.
21. Bader R. F. W. (1991), "A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications", *Chem. Rev.*, 91, pp. 893-928.
22. Barks H. L., Buckley R., Grieves G. A., Di Mauro E., Hud N. V., Orlando T. M., (2010), "Guanine, Adenine, and Hypoxanthine Production in UV-Irradiated Formamide Solutions: Relaxation of the Requirements for Prebiotic Purine Nucleobase Formation", *Chem.Bio.Chem*, 11, pp. 1240-1243.
23. Bemish R. J., Block P. A., Pedersen L. G., Miller R. E. (1995), "The ethylene–carbon dioxide complex: A double internal rotor", *J. Chem. Phys.*, 103, pp. 7788-7795.
24. Bernardi F., Cacace F., Occhiucci G., Ricci A., Rossi I. (2000), "Protonated Cyanogen Fluoride. Structure, Stability, and Reactivity of (FCN)H+ Ions", *J. Phys. Chem. A.*, 104, pp. 5545–5550.
25. Besnard M., Cabaco M. I., Longelin S., Tassaing T., Danten Y. (2007), "Raman Investigation of the CO_2 Complex Formation in CO_2-Acetone Mixtures", *J. Phys. Chem. A.*, 111, pp. 13371–13379.
26. Biegler-König F. W. (2000), *AIM 2000*, University of Applied Sciences: Bielefeld, Germany.
27. Bohnuud T., Beglov D., Ho C. N., Zerbe B., David R. H., Brenke R., Vajda S., Kamenetskii M. D. F., Kozakov D. (2012), "Computational Mapping Reveals Dramatic Effect of Hoogsteen Breathing on Duplex DNA Reactivity with Formaldehyde", *Nucleic Acids Research*, 40(16), pp. 7644–7652.
28. Boldeskul I. E., Tsymbal I. F., Latajka Z., Barnes A. J., (1997), "Reversal of The Usual ν(CHD) Spectral Shift of Haloforms in Some Hydrogen-Bonded Complexes", *J. Mol. Struct.*, 436, pp. 167-171.
29. Boy S. F., Bernaldi F. (1970), "The Calculation of Small Molecular Interaction by the Differences of Separate Total Energy. Some Procedures with Reduced Errors", *Mol. Phys.*, 19, pp. 553-556.

30. Budesínský M., Fiedler P., Arnold Z. (1989), “Triformylmethane: An Efficient Preparation, Some Derivatives and Spectra”, *Synthesis*, pp. 858-860.
31. Buckingham A. D., Del Bene J. E., McDowell S. A. C. (2008), “The Hydrogen Bond”, *Chem. Phys. Lett.*, 463, pp. 1–10.
32. Buckingham A. D., Fowler P., Hutson, J. M (1988), “Theoretical Studies of Van der Waals Molecules and Intermolecular Forces”, *Chem. Rev.*, 88, pp. 963-988.
33. Bukowski R. et al. (2013), *SAPT2012: An Ab Initio Program for Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculations of Intermolecular Interaction Energies. Sequential and parallel versions*, University of Delaware, Newark, Delaware 19716 and Department of Chemistry, University of Warsaw: ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland.
34. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G. (2016), “The Halogen Bond”, *Chem. Rev.*, 116(4), pp. 2478–2601.
35. Cerny J., Hobza P. (2007), “Non-covalent interactions in biomacromolecules”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, pp. 5291-5303.
36. Chang X., Zhang Z., Weng X, Su P., Wu W., Mo Y. (2016), “Red-Shifting *versus* Blue-Shifting Hydrogen Bonds: Perspective from Ab Initio Valence Bond Theory”, *J. Phys. Chem. A*,120(17), pp. 2749–2756.
37. Christopher A. H., Jeremy K. M. S. (1990), “The Nature of π-π Interactions”, *J . Am. Chem. Soc.*, 112(14), 1990, pp. 5525-5534.
38. Danten Y., Tassaing T., Besnard M. (2002), “Vibrational Spectra of CO_2 - Electron Donor – Acceptor Complexes from ab Initio”, *J. Phys. Chem. A.*, 106, pp. 11831-11840.
39. Desiraju G. R. (2013), “Crystal engineering: from molecule to crystal”, *J. Am. Chem. Soc*, 135(27), pp. 9952-9967.
40. Desiraju G. R., Steiner T. (1999), *The weak Hydrogen Bond in Structeral Chemistry and Biology*, Oxford University Press.

41. Dethlefs K. M., Hobza P. (2000), “Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory”, *Chem. Rev.*, 100(1), pp. 143-168.
42. Dom J. J. J., Michielsen B., Maes B. U. W., Herrebout W. A., Van der Veken B. J. (2009), “The C–H···π Interaction in the Halothane/Ethene Complex: A Cryosolution Infrared and Raman Study”, *Chem. Phys. Lett.*, 469, pp.85-89.
43. Dougherty D. A. (2013), “The Cation−π Interaction”, *Acc. Chem. Res.*, *46* (4), pp. 885-893.
44. Dunning, T. H. (1989), “Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen”, *J. Chem.*, 90, pp. 107-1023.
45. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. (1998), “Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities”, *Chem. Phys. Lett.*, 285, pp. 170-173.
46. Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. (2002), “From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···F–Y systems”, *J. Chem. Phys.*, 117, pp. 5529-5542.
47. Finneran A. I., Brandon C. P., Mead G. J., Blake G. A. (2016), “Hydrogen bond competition in the ethanol-methanol dimer”, *Phys.Chem.Chem.Phys*, 18, pp. 22565-22572.
48. Feller D. (1992), “Application of Systematic Sequences of Wave Functions to the Water Dimer”, *J. Chem. Phys.*, 96, pp. 6104-6114.
49. Ferus M., Michalcikova R., Shestivská V., Šponer J., Šponer J. E. (2014), “High-Energy Chemistry of Formamide: A Simpler way for Nucleobase Formation”, *J. Phys Chem. A.*, 118, pp. 719-736.
50. Foresman J. B., Frish E. (1990), *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (Second Edition)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
51. Frank Jensen (2007), *Introduction to Computational Chemsitry (Second Edition)*, John Wiley & Sons, Ltd.

52. Frisch M. J. et al. (2004), *Gaussian 03 (revision E.01)*, Gaussian: Wallingford CT.
53. Frisch M. J. et al. (2009), *Gaussian 09 (version A.02)*, Inc., Wallingford CT.
54. Fu-ming Tao (2001), "Bond functions, basis set superposition errors and other practical issues with ab initio calculations of intermolecular potentials", *Int. Rev. Phys. Chem.*, 20(4), pp. 617-643.
55. Fuster F., Grabowski S. J. (2011), "Intramolecular Hydrogen Bonds: the QTAIM and ELF Characteristics", *J. Phys. Chem. A.*, 115 (35), pp. 10078-10086.
56. Gerbaux P., Salpin J. Y., Bouchoux G., Flammang R. (2000), "Thiosulfoxides (X2S=S) and disulfanes (XSSX): first observation of organic thiosulfoxides ", *Int. J. Mass Spectrom*, 195/196, pp. 239-249.
57. Glendening E. D., Baderhoop J. K., Read A. E., Carpenter J. E., Bohmann J. A., Weinhold F. (2001), *GenNBO 5.G*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI.
58. Gopi R., Ramanathan N., Sundararajan K. (2016), "Blue-shift of the C-H stretching vibration in CHF_3-H_2O complex: Matrix isolation infrared spectroscopy and *ab initio* computations", *Chem. Phys.*, 476, pp. 36-45.
59. Goodwin E. J., Legon A. C. (1987), "Effect of weakening the hydrogen bond on the angular geometry of $H_2CO\cdots HX$: Evidence from the rotational spectrum of $H_2CO\cdots HCN$", *J. Chem. Phys*, 87(5), pp. 2426-2432.
60. Gou Q., Feng G., Evangelisti L., Caminati W. (2014), "Interaction between Freons and Amines: The C−H···N Weak Hydrogen Bond in Quinuclidine−Trifluoromethane", *J. Phys. Chem. A.*, 118, pp. 737−740.
61. Grabowski S. J. (2006), *Hydrogen bond - New Insight*, Springer, Dordrecht, The Netherlands.
62. Hermansson W. (2002), "Blue-Shifting Hydrogen Bonds", *J. Phys. Chem.A*, 106, pp. 4695-4702.
63. Hesselmann A., Jansen G., Schutz M. (2005), "DFT-SAPT with Density Fitting: A New Efficient Method to Study Intermolecular Interaction Energies", *J. Chem. Phys.*, 122, pp. 014103.

64. Hibbert F., Emsley J. (1990), “Hydrogen Bonding and Chemical Reactivity”, *Adv. Phys. Org. Chem*., 26, pp. 255-379.
65. Hobza P., Havlas Z. (2000), “Blue-Shifting Hydrogen Bonds”, *Chem. Rev.*, 100, pp. 4253-4264.
66. Hobza P., Havlas Z. (2002), “Improper, Blue-Shifting Hydrogen Bonds”, *Theor. Chem. Acc.*, 108, pp. 325-324.
67. Hobza P., Muller-Dethlefs K. (2010), *Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment*, RSC Publishing, Cambridge, U.K.
68. Hobza P., Spirko V., Selzle H. L., Schlag E. W. (1998), “Anti-Hydrogen Bond in the Benzene Dimer and other Carbon Proton Donor Complexes”, *J. Phys. Chem. A*, 102, pp. 2501-2504.
69. Hobza P., Spirko V., Havlas Z., Buchhold K., Reimann B., Barth H. D., Brutschy B. (1999), “Anti-Hydrogen Bond between Chloroform and Fluorobenzene”, *Chem. Phys. Lett*., 299, pp. 180-186.
70. Horowitz S., Trievel R. C. (2012), “Carbon-Oxygen Hydrogen Bonding in Biological Structure and Function”, *J. Biol. Chem.*, 287, pp. 41576-41582.
71. Ilnicka A., Sadlej J. (2012), “Inverse hydrogen bond: theoretical investigation on the nature of interaction and spectroscopic properties”, *Struct Chem*, 23, pp. 1323-1332.
72. Izgorodina E. I., MacFarlane D. R. (2011), “Nature of Hydrogen Bonding in Charged Hydrogen-Bonded Complexes and Imidazolium-Based Ionic Liquids”, *J. Phys. Chem B.*, 115, pp. 14659-14667.
73. Jablonski M., Palusiak M. (2012), “Nature of a Hydride−Halogen Bond. A SAPT-, QTAIM-, and NBO-Based Study”, *J. Phys. Chem.*, 116, pp. 2322-2332.
74. Jeffrey G. A., Saenger W. (1991), *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin Heidelberg.
75. Jeffrey G. A. (1997), *An Introduction to Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York.

76. Jennifer C. M., Dougherty D. A. (1997), “The Cation−π Interaction”, *Chem. Rev.*, 97(5), pp. 1303−1324.
77. Jeziorski B.,Moszynski R., Szalewicz K. (1994), “Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of Van der Waals Complexes”, *Chem. Rev*,. 94(7), pp. 1887-1930.
78. Jonathan W. S., Jerrry L. A. (2009), *Supramolecular Chemistry* (Second Edition), John Willey & Sons, Ltd.
79. Jussi M. E. A., Kari J. V., Henrik M. K. (2006), “Structure and Matrix Isolation Infrared Spectrum of Formyl Flouride Dime: Blue-Shift of the C-H Stretching Frequency”, *J. Phys. Chem. A.*, 110(25), pp. 7816-7821.
80. Ka U. L., John M. H. (2015), “Accurate and Efficient Quantum Chemistry Calculations for Noncovalent Interactions in Many-Body Systems: The XSAPT Family of Methods”, *J. Phys. Chem. A.*, 119(2), pp. 235-252.
81. Kar T., Scheiner S. (2006), “Cooperativity of Conventional and Unconventional Hydrogen Bonds Involving Imidazole”, *Int. J. Quantum Chem.*, 106, pp. 843-851.
82. Kemmere F., Meyer T. (2005), *Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
83. Kim K. H., Kim Y. (2008), “Theoretical Studies for Lewis Acid-Base Interactions and C-H···O Weak Hydrogen Bonding in Various CO_2 Complexes”, *J. Phys. Chem. A*, 112, pp. 1596-1603.
84. Kim K. S., Tarakeshwar P., Lee J. Y. (2000), “Molecular Clusters of π-Systems: Theoretical Studies of Structures, Spectra and Origin of Interaction Energies”. *Chem. Rev.*, 100, pp. 4145-4185.
85. Kitaura K., Morokuma K. (1976), “A New Energy Decomposition Scheme for Molecular Interactions within the Hartree-Fock Approximation”, *Int. J. Q. Chem.*, 10, pp. 325–340.

86. Khanh P. N., Ngan V. T., Man N. T. H., Nhung N. T. A., Chandra A. K., Trung N. T. (2016), "An insight into C_{sp}–H···π hydrogen bonds and stability of complexes formed by acetylene and its substituted derivatived with benzene and borazine", *RSC Adv.*, 6, pp. 106662-106670.
87. Kock, Popelier P. L. A. (1995), "Characterization of C–H–O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density", *J. Phys. Chem*, 99(24), pp. 9747-9754.
88. Kovács A., Szabó A., Nemcsok D., Hargittai I. (2002), "Blue-Shifting C–H···X (X = O, Halogen) Hydrogen Bonds in the Dimes of Formaldehyde Derivatives", *J. Phys. Chem. A.*, 106, pp. 5671-5678.
89. Lehn J. M. (1995), *Supramolecular chemistry*, Weinheim: Verlag-Chemie.
90. Levine I. N. (2000), *Quantum Chemistry* (Fifth Edition), Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA.
91. Lewinski J., Zachara J., Justyniak I., Dranka M. (2005), "Hydrogen-Bond Supramolecular Structure of Group 13 Schiff Base Complexes", *Coord. Chem. Rev.*, 249, pp. 1185-1199.
92. Li Q., An X., Gong B., Cheng J. (2008), "Spectroscopic and theoretical evidence for the cooperativity between red-shift hydrogen bond and blue-shift hydrogen bond in DMSO aqueous solutions", *Spectrochim. Acta*, 69(1), pp. 211-215.
93. Li Q., Li W., Cheng J., Gong B., Sun J. (2008), "Effect of Methyl Group on the Cooperativity between Cation–π Interaction and NH···O Hydrogen Bonding", *J. Mol. Struc. (THEOCHEM)*, 867, pp. 107-110.
94. Li X., Liu L., Schlegel H. B. (2002), "On the Physical Origin of Blue-Shifted Hydrogen Bonds", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, pp. 9639-9647.
95. Liu T., Li H., Huang M. B., Duan Y., Wang Z. X. (2008), "Two-Way Effects Between Hydrogen Bond and Intramolecular Resonance Effect: An Ab Initio Study on Complexes of Formamide and Its Derivatives with Water", *J. Phys. Chem. A.*, 112, pp. 5436-5447.

96. Liu Y., Liu W. Q., Li H. Y., Yang Y., Cheng S. (2007), “Interaction of the Important Speciess HNO and $HFSO_2$ in the Atmosphere: Theoretical Study of the N-H and S-H Blue-shifted Hydrogen Bonds”, *Int. J. Quantum Chem.*, 107, pp. 396-402.
97. Lowe J. P., Peterson K. A. (2006), *Quantum Chemistry (Third Edition)*, Elsevier Acadamic Press, USA.
98. Mahadevi A. S., Sastry G. N. (2013), “Cation−π Interaction: Its Role and Relevance in Chemistry, Biology, and Material Science”, *Chem. Rev.*, 113 (3), pp. 2100-2138.
99. Matta C. F., Boyd R. J. (2007), *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim,.
100. Matta I., Alkorta I., Espinosa E., Molins E. (2011), “Relationships between interaction energy, intermolecular distance and electron density properties in hydrogen bonded complexes under external electric fields”, *Chem. Phys. Lett.*, 507, pp. 185-189.
101. Meyer E. A., Castellano R. K., Diederich F. (2003), “Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition”, *Angrew. Chem. Int. Ed.*, 42, pp. 1210-1250.
102. Meot-Ner M. (Mautner) (2012), “Strong Ionic Hydrogen Bods”, *Chem. Rev.* 112, 22-PR103.
103. Morokuma, K. (1971), “Molecular Obitan Studies of Hydrogen Bond III. C=O···H-O Hydrogen Bond in $H_2CO···H_2O$ and $H_2CO···2H_2O$”, *J. Chem. Phys.*, 55, pp. 1236–1244.
104. Muchova E., Spiro V., Hobza P., Nachtigallova D. (2006), “Theoretical study of photoaxitity of HCN: the effect of complexation with water”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, pp. 4866-4873.
105. Muller-Dethlefs K., Hobza P. (2000), “Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory”, *Chem. Rev.*, 100(1), pp. 143-167.

106. Nishio M. (2011), “The CH/π hydrogen bond in chemistry. Conformation, supramolecules, optical resolution and interactions involving carbohydrates”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, pp. 13873-13900.
107. Nishio M., Umezawa Y., Fantini J., Weiss M. S., Chakrabarti P. (2014), “CH–π hydrogen bonds in biological macromolecules”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, pp. 12648-12683.
108. Nguyen T. T., Tran T. H., Nguyen M. T. (2009), “Interaction of CHX_3 (X = F, Cl, Br) with HNO Induces Remarkable Blue Shifts of both C-H and N-H Bonds”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(6), pp. 926-933.
109. Nguyen T. T., Tran T. H., Nguyen M. T. (2009), “Remarkable Blue Shift of C-H and N-H Stretching Frequencies in the Interaction of Mono-substituted Formaldehyde and Thioformadehyde with Nitrosyl Hydride”, *J.Phys.Chem. A*, 113(13), pp. 3245-3253.
110. Oscar D. T., Pablo J., Juan C. S. (2011), “Theoretical analysis based on X-H bonding streng and electronic properties in red- and blue-shifting hydrogen-bonded X-H···π complexes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, pp. 1552–1559.
111. Pauling L. (1931), “The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and From a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules”, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, pp. 1367-1400.
112. Philip D., Stoddart J. F. (1996), “Self-assembly in natural and unnatural systems”, *Angew. Chem. Inr. Ed. EngI.*, 35(11), pp. 1154-1196.
113. Popelier P. L. A. (2000), *Atoms in Molecules*, Pearson Education Ltd.: Essex,UK.
114. Pekka P. P. (1997), “Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry”, *Chem. Rev.*, 97, pp. 597-636.

115. Quiñonero D., Garau C., Rotger C., Frontera A., Ballester P., Costa P., Dey P. M. (2002), “Anion-π Interactions: Do They Exist?”, *Angew. Chem.*, 114, pp. 3539-3542.
116. Raveendran P., Wallen S. L. (2002), “Cooperative C-H···O Hydrogen Bonding in CO_2-Lewis Base Complexes: Implications for Solvation in Supercritical CO_2”, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(42), pp. 12590-12599.
117. Raveendran P., Wallen S. L. (2003), “Exploring CO_2-Philicity: Effects of Stepwise Fluorination”, *J. Phys. Chem. B.*, 107, pp. 1473–1477.
118. Reverchon E., Adami R. (2006), “Nanomaterials and supercritical fluids”, *J. Supercrit. Fluids*, 37, pp.1-22.
119. Rivelino R. (2008), “Lewis Acid-Base Interations in Weakly Bound Formaldehyde Complexes with CO_2, HCN, and FCN: Considerations on the Cooperative Hbonding Effects”, *J. Phys. Chem. A.*, 112, pp. 161-165
120. Roman Szostak (2011), “Blue or red ΔνXH complexation shift in X-H···CO_2 hydrogen-bonded complexes?”, *Chem. Phys. Lett.*, 516, pp. 166–170.
121. Rozas I., Alkorta I., Elguero J. (2000), “Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors”, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, pp. 11154-11161.
122. Saharay M., Balasubramanian S. (2006), “Electron Donor−Acceptor Interactions in Ethanol−CO_2 Mixtures: An *Ab Initio* Molecular Dynamics Study of Supercritical Carbon Dioxide”, *J. Phys. Chem. B.*, 110, pp. 3782-3790.
123. Schneider H-J. (2009), “Binding mechanisms in supramolecular complexes”, *Angew. Chem. Inr. Ed. EngI.*, 48(22), pp. 3924-3977.
124. Scheiner S. (1997), *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York.
125. Scheiner S. (2006), “Contributions of NH···O and CH···O Hydrogen Bonds to the Stability of β-Sheets in Proteins”, *J. Phys. Chem. B.*, 110, 18670-18679.

126. Scheiner S. (2011), “Weak H-bonds. Comparisons of CH···O to NH···O in proteins and PH···N to direct P···N interactions”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, pp. 13860-13872.
127. Scheiner S. (2015), “Dissection of the Factors Affecting Formation of a C-H···O H-Bond. A Case Study”, *Crystals*, 5, pp. 327-345.
128. Scheiner S., Kar T. (2002), “Red- versus Blue-Shifting Hydrogen Bonds: Are There Fundamental Distinctions?”, *J. Phys. Chem. A*,106, pp. 1784-1789.
129. Schottel B. L., Chifotides H. T., Dunbar K. R. (2007), “Anion-p interactions”, *Chem. Soc. Rev.*, 37, PP. 68–83.
130. Silva A. M., Ghosh A., Chaudhuri P. (2013), “Effect of Hydrogen Bond Formation on the NMR Properties of Glycine−HCN Complexes”, *J. Phys. Chem. A.*, 117, pp. 10274−10285.
131. Soriano A., Castillo R., Christov C., Andres J., Moliner V., Tunon I. (2006), “Catalysis in Glycine N-Methyltransferase: Testing the Electrostatic Stabilization and Compression Hypothesis”, *Biochemistry*, 45, pp. 14917-14925.
132. Stefan Grimme (2008), “Do Special Noncovalent π–π Stacking Interactions Really Exist?”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, pp. 3430-3434.
133. Steiner T., Saenger W. (1992), “Geometry of C–H···O Hydrogen Bonds in Carbohydrate Crystal Structures. Analysis of Neutron Diffraction Data”, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, pp. 10146–10154.
134. Steiner T., Saenger W. (1993), “Role of C–H···O Hydrogen Bonds in the Coordination of Water Molecules. Analysis of neutron diffraction data”, *J. Am. Chem. Soc*, 115, pp. 4540–4547.
135. Steudel R., Drozdova Y., Miaskiewicz K., Hertwig R. H., Koch W. (1997), “How Unstable are Thiosulfoxides? An ab Initio MO Study of Various Disulfanes RSSR (R = H, Me, Pr, All), Their Branched Isomers R_2SS, and the Related Transition States[1,2]”, *J. Am. Chem. Soc.*, 119(8), pp. 1990-1996.

136. Stubbs J. M., Siepmann J. I. (2004), “Binary Phase Behavior and Aggregation of Dilute Methanol in Supercritical Carbon Dioxide: A Monte Carlo Simulation Study”, *J. Chem. Phys.*, 121, pp. 1525-1534.
137. Szabo A., Ostlund N. S. (1989), *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Structure Theory*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York.
138. Tanaka H., Shiomi D., Ise T., Sato K., Takui T. (2007), “Cytosine–guanine base pairing in a hydrogen-bonded complex of stable open-shell molecules with S = 1 spins”, *CrystEngComm*, 9, pp. 767-771.
139. Trudeau G. T, Dumas J-M., Dupuis P., Guerin M., Sandorfy C. (1980), “Intermolecular Interactions and Anesthesia: Infrared Spectroscopic Studies”. *Top. Curr. Chem*., 93, p. 91-123.
140. Trung N. T., Hung N. P., Hue T. T., Nguyen M. T. (2011), “Existence of both blue-shifting hydrogen bond and Lewis acid–base interaction in the complexes of carbonyls and thiocarbonyls with carbon dioxide”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, pp. 14033–14042.
141. Trung N. T., Nguyen M. T. (2013), “Interactions of carbon dioxide with model organic molecules: A comparative theoretical study”, *Chem. Phys. Lett.*, 581, pp. 10–15.
142. Turney J. M., Simmonett A. C., Parrish R. M., Hohenstein E. G., Evangelista F. A., Fermann J. T., Mintz B. J., Burns L. A., Wilke J. J., Abrams M. L., Russ N. J., Leininger M. L., Janssen C. L.,. Seidl E. T, Allen W. D., Schaefer H. F., King R. A., Valeev E. F., Sherrill C. D., Crawford T. D. (2012), “PSI4: an open-source ab initio electronic structure program”, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2, pp. 556-565.
143. Vener M. V., Egorova A. N., Fomin D. P., Tsirelson V.G. (2007), “QTAIM study of the closed-shell interactions in peptide secondary structures: A cluster treatment of oligo- and polyalanines”, *Chem. Phys. Lett.*, 440, pp. 279–285.

144. Vieceli J., Benjamin I. (2003), “Selective Adsorption of DMSO from an Aqueous Solution at the Surface of Self-Assembled Monolayers”, *Langmuir*, 19, pp. 5383-5388.
145. Weinhold F., Landis C. (2005), *Valency and Bonding: A Natural Bond Obitan Donor – Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, U.K.
146. Ziolkowski M., Grabowski S. J., Leszczynski J. (2006), ”Cooperativity in Hydrogen-Bonded Interactions: Ab Initio and “Atoms in Molecules” Analyses”, *J. Phys. Chem. A.*, 110(20), pp. 6514-6521.

PHỤ LỤC

TỌA ĐỘ HÌNH HỌC TỐI ƯU CỦA CÁC PHỨC

1. Tọa độ hình học của các phức tương tác giữa C_2H_4, C_2H_3X, XCH=CHX (X = F, Cl, Br) với CO_2

P1

```
C,    0.1854712686,0.,   0.1540951812
H,    0.2112045779,0.,   0.9386848353
H,    1.146649709, 0.,  -0.6747647379
C,   -0.9786033701,0.,  -0.8373315602
H,   -0.9926314741,0.,  -1.9303841636
H,   -1.9452506848,0.,  -0.3270146622
C,   -2.2410988948,0.,   2.6469382356
O,   -1.2230374803,0.,   3.2441205219
O,   -3.2588514152,0.,   2.0492296662
```

P2

```
C,   -0.3398854535,0.,  -0.1801290663
H,   -0.2794666821,0.,   0.9115606076
H,    0.5974276309,0.,  -0.7430508671
C,   -1.5320557283,0.,  -0.811943453
H,   -1.5965266244,0.,  -1.903029517
H,   -2.4711443444,0.,  -0.2527137447
C,    2.6879219941,0.,   1.4245178084
O,    3.2401317655,0.,   0.3814720058
O,    2.1348173133,0.,   2.4670893358
```

P3

```
C,    0.,           0.6750909606,-1.8955517327
H,   -0.9331241184, 1.244413106, -1.8963001371
H,    0.9331241184, 1.244413106, -1.8963001371
C,    0.,          -0.6750909606,-1.8955517327
H,    0.9331241184,-1.244413106, -1.8963001371
H,   -0.9331241184,-1.244413106, -1.8963001371
C,    0.,           0.,           1.3389044164
O,    0.,           1.1801049325, 1.3451074592
O,    0.,          -1.1801049325, 1.3451074592
```

P4

```
C,    0.0528093217,0.,   0.3495602401
H,    0.0892935937,0.,   1.4335691445
H,    0.8412165674,0.,  -0.2785664052
C,   -1.2861676704,0.,  -0.1972114628
H,   -1.4210571764,0.,  -1.2814762801
H,   -2.1848477101,0.,   0.4253981498
C,    1.1684520307,0.,  -4.0696862717
O,    0.6899418507,0.,  -2.9903061166
O,    1.6466046832,0.,  -5.1482599483
```

P5

```
C,    0.5810198971,0.,   0.2837897041
H,    0.6823329061,0.,   1.3722584686
H,    1.5017873994,0.,  -0.3054604838
C,   -0.6313856913,0.,  -0.3083900562
H,   -0.73536888,  0.,  -1.3960369461
H,   -1.5531465178,0.,   0.2782488783
C,   -4.6504570459,0.,  -2.2714399909
```

O, -3.5895701677,0., -1.7532670765
O, -5.7106453654,0., -2.7892717057

P6

C, 0.5834169723, 1.8633212391, 0.3516731869
H, 0.5864230886, 1.8632461456, 1.4449712618
H, 1.5515896975, 1.8632461455,-0.1562158674
C, -0.5729341053, 1.8677506122,-0.3453543047
H, -0.5759301917, 1.8713955557,-1.4386463338
H, -1.5410968006, 1.8713955558, 0.1625407954
C, -0.0037963911,-1.3512150885,-0.0022883958
O, -0.6129907978,-1.3592764987, 1.0082985755
O, 0.6053527167,-1.3592764988,-1.0129026724

P1F

C, -0.6918054345,-1.3667101237,0.
H, 0.3811360163,-1.5586290767,0.
H, -1.3882788038,-2.2058909119,0.
C, -1.1250235034,-0.0986973394,0.
H, -0.5049677735, 0.7991230758,0.
O, 3.23050402, -0.8072422718,0.
C, 2.6364971493, 0.2120776413,0.
O, 2.0369474919, 1.2292013962,0.
F, -2.4576113324, 0.1973948303,0.

P1Cl

C, -0.6552202136,-1.3789514818,0.
H, 0.4186305951,-1.5789463085,0.
H, -1.3467787393,-2.223301582, 0.
C, -1.0886248048,-0.1056825468,0.
H, -0.4315748313, 0.765223583, 0.
O, 3.2660420272,-0.8130012192,0.
C, 2.6703107066, 0.2054251317,0.
O, 2.0691469054, 1.2216725637,0.
Cl, -2.7845338154, 0.30818908, 0.

P1Br

C, -0.6398424405,-1.3902198622,0.
H, 0.4329588874,-1.6010173013,0.
H, -1.3360723574,-2.2310166203,0.
C, -1.062438185, -0.1127113712,0.
H, -0.3960604703, 0.7511850096,0.
O, 3.2598847435,-0.8139954046,0.
C, 2.6738243419, 0.2100280113,0.
O, 2.0825683431, 1.2320429242,0.
Br, -2.8974250327, 0.3563318346,0.

P2F

C, -0.6578428765,-1.5330672455,0.
H, 0.3648345859,-1.9097153366,0.
H, -1.4960175087,-2.2303581978,0.
C, -0.8488487683,-0.208185647, 0.
H, -0.0806801595, 0.5662769124,0.
O, -3.1997832008, 3.3122709891,0.
C, -2.0286069849, 3.1819159426,0.
O, -0.8527890823, 3.0670186008,0.
F, -2.1100534349, 0.3287891719,0.

P2Cl

C, -0.54340693, -1.5986705659,0.
H, 0.5281179275,-1.8095119266,0.
H, -1.2500945988,-2.4301589086,0.

C, -0.9500406094,-0.3175085905,0.
H, -0.2822615901, 0.5454629664,0.
O, -3.0503936578, 3.7005924565,0.
C, -1.9261905619, 3.3466109397,0.
O, -0.7950494073, 3.0054863146,0.
Cl, -2.6404680022, 0.1326425044,0.

P2Br

C, -0.5165322305,-1.6171586402,0.
H,   0.5604792182,-1.8033429829,0.
H, -1.1997494396,-2.4683193228,0.
C, -0.9551698924,-0.345980866, 0.
H, -0.306190538, 0.531596827, 0.
O, -3.0067776958, 3.7944877963,0.
C, -1.9007321085, 3.3872289761,0.
O, -0.7866665923, 2.9938376327,0.
Br, -2.7984481511, 0.1025957697,0.

P3F

C, -0.5589606814,-1.3909486784,0.
H,   0.5056533407,-1.6248955144,0.
H, -1.2978619752,-2.192478765, 0.
C, -0.9249697609,-0.1032883421,0.
H, -0.2626441009, 0.7637549103,0.
O, -5.248282926, -0.515993291, 0.
C, -4.5487050943,-1.4646441341,0.
O, -3.8598154411,-2.4239027753,0.
F, -2.2443957008, 0.2676129202,0.

P3Cl

C, -0.5549817749,-1.3627709827,0.
H,   0.4645357082,-1.7548492509,0.
H, -1.3962025045,-2.0574366394,0.
C, -0.7317438666,-0.0303042958,0.
H,   0.0807796197, 0.698620716, 0.
O, -5.4659592899,-0.7670596689,0.
C, -4.6600595875,-1.627702044, 0.
O, -3.8615212132,-2.4976934444,0.
Cl, -2.3148294313, 0.7144119402,0.

P3Br

C, -0.5416167258,-1.3635009651,0.
H,   0.4652856283,-1.7892639518,0.
H, -1.4020161839,-2.0347114324,0.
C, -0.6766066924,-0.0255039767,0.
H,   0.1609550085, 0.6748580602,0.
O, -5.5269485261,-0.8271170432,0.
C, -4.690939194, -1.6586680056,0.
O, -3.862884824, -2.5005812022,0.
Br, -2.3652108305, 0.8397048469,0.

P4F

C, -0.9491984135,-1.7076632783,0.
H, -0.1721711384,-2.4713226643,0.
H, -2.0015705592,-1.9936321641,0.
C, -0.5721578365,-0.4226778432,0.
H,   0.4537263139,-0.0529342257,0.
O,   4.7695999885,-2.3171985895,0.
C,   3.635941504, -1.9932965091,0.
O,   2.5000342659,-1.6694346205,0.
F, -1.4862457048, 0.5935103248,0.

P4Cl

```
C,   -0.9185542917,-1.7582154418,0.
H,   -0.1402337334,-2.5236311088,0.
H,   -1.9679817435,-2.0579634363,0.
C,   -0.5480412229,-0.4661868335,0.
H,    0.4899938039,-0.1321630938,0.
O,    4.808826088, -2.2237428045,0.
C,    3.6550287774,-1.9814231297,0.
O,    2.4989031881,-1.7390607023,0.
Cl,  -1.6999824459, 0.8477369807,0.
```

P4Br

```
C,   -0.9056083116,-1.7880542278,0.
H,   -0.1233016771,-2.5508043943,0.
H,   -1.9525903479,-2.0970465886,0.
C,   -0.5419043906,-0.4934220704,0.
H,    0.4953972771,-0.1567550559,0.
O,    4.8243769789,-2.1891655167,0.
C,    3.6681175246,-1.9588825541,0.
O,    2.5095126318,-1.7284824887,0.
Br,  -1.7960412653, 0.9279633264,0.
```

C1F

```
C,    0.0144779645,0.,   0.0156281212
H,   -0.0123437014,0.,   1.1047894447
C,    1.1551990131,0.,  -0.6905232935
H,    2.1420420942,0.,  -0.2288605122
C,    2.4758686328,0.,   2.7173333631
O,    1.4687444277,0.,   3.3329667398
O,    3.4759966391,0.,   2.0903982868
F,    1.162046773, 0.,  -2.0458970064
F,   -1.2017390298,0.,  -0.5826201689
```

C1Cl

```
C,    0.0041701582,0.,   0.0060846392
H,    0.0194844086,0.,   1.0972302074
C,    1.15125324,  0.,  -0.7040051255
H,    2.1210834568,0.,  -0.2037426665
C,    2.4573588929,0.,   2.6874326231
O,    1.4504311644,0.,   3.3034861698
O,    3.4577753724,0.,   2.0608607673
Cl,  -1.5752294977,0.,  -0.6988318214
Cl,   1.2245723499,0.,  -2.4320198237
```

C1Br

```
C,    0.0048860236,0.,   0.0076216487
H,    0.0253705153,0.,   1.0994410417
C,    1.1523097684,0.,  -0.7026789998
H,    2.1204376369,0.,  -0.1974883115
C,    2.4472125173,0.,   2.6710421097
O,    1.440377007, 0.,   3.2872692383
O,    3.4477432447,0.,   2.0446301985
Br,  -1.7202825145,0.,  -0.7340822517
Br,   1.2577014072,0.,  -2.5775720003
```

C2F

```
C,    0.098290423, 0.,  -0.0467639623
H,    0.0572252801,0.,   1.0409991155
C,    1.2431996318,0.,  -0.7435513969
H,    2.222496724, 0.,  -0.2667825431
```

```
F,    1.2661856901,0.,  -2.0985920658
F,   -1.1149526355,0.,  -0.6616455785
O,   -4.0971400844,0.,   0.5661730906
O,   -2.305075095, 0.,   2.1015218299
C,   -3.198190437, 0.,   1.3277273734
```

C2Cl

```
C,    0.0465603302,0.,  -0.2459222465
H,   -0.1170779804,0.,   0.8327587811
C,    1.2907012079,0.,  -0.7643914679
H,    2.1629252738,0.,  -0.1082453366
O,   -4.3022777336,0.,   0.9476443133
O,   -2.2491570426,0.,   2.1115129838
C,   -3.2740683466,0.,   1.5233877185
Cl,  -1.4011070128,0.,  -1.1978252368
Cl,   1.6446075219,0.,  -2.4572410749
```

C2Br

```
C,    0.0338289095,0.,  -0.2950196525
H,   -0.147016542, 0.,   0.7818800483
C,    1.289125156, 0.,  -0.7869561586
H,    2.1435774264,0.,  -0.1063460299
O,   -4.3462653019,0.,   1.0741923454
O,   -2.2303639496,0.,   2.1197131645
C,   -3.2865806654,0.,   1.5898328642
Br,   1.7377979992,0.,  -2.6103420652
Br,  -1.5301656982,0.,  -1.3389163006
```

C3F

```
C,    0.0230785549,0.,   0.0300687748
H,   -0.0073276071,0.,   1.1178695375
C,    1.1721354417,0.,  -0.660359876
H,    2.1468848115,0.,  -0.1765224032
C,    2.8806834838,0.,   3.4845008803
O,    2.2721008555,0.,   2.471657541
O,    3.4875817765,0.,   4.4945410374
F,   -1.1884689444,0.,  -0.5809869181
F,    1.201382639, 0.,  -2.0169663054
```

C3Cl

```
C,   0.0130672286, 0.,   0.0204749048
H,   0.0266250681, 0.,   1.1107112772
C,   1.1683644944, 0.,  -0.6737033745
H,   2.1246248186, 0.,  -0.14990441
C,   2.86241731,   0.,   3.4541011094
O,   2.2537955176, 0.,   2.4411925906
O,   3.46931502,   0.,   4.4641402967
Cl,  1.2688290879, 0.,  -2.4013894835
Cl,  -1.5595595228,0.,  -0.7019083222
```

C3Br

```
C,   0.0117078374, 0.,   0.0185317085
H,   0.0325748337, 0.,   1.1095227497
C,   1.1672869342, 0.,  -0.6758159133
H,   2.120782199,  0.,  -0.1452090311
C,   2.8561344347, 0.,   3.443644734
O,   2.2475092956, 0.,   2.4307306454
O,   3.4630447695, 0.,   4.4537049323
Br,  1.3028149279, 0.,  -2.5495041736
Br,  -1.7062927013,0.,  -0.7414351874
```

T1F

```
C,    0.0523383018,0.,   0.0579259512
H,    0.0148046354,0.,   1.1464104296
C,    1.1620210044,0.,  -0.6934036951
H,    1.1939457221,0.,  -1.7819460897
C,   -1.6883758623,0.,  -3.4053904322
O,   -2.851750847, 0.,  -3.2188612519
O,   -0.5237625187,0.,  -3.6040297252
F,   -1.1720058402,0.,  -0.5499623791
F,    2.379617392, 0.,  -0.0824811909
```

T1Cl

```
C,    0.0679386463,0.,   0.2123483207
H,    0.2083323572,0.,   1.2943563721
C,    1.0742902861,0.,  -0.6807544787
H,    0.9316621089,0.,  -1.7617702278
C,   -1.6779783556,0.,  -3.6426027895
O,   -2.8556985545,0.,  -3.5967299347
O,   -0.4979391506,0.,  -3.6975455105
Cl,  -1.594005322, 0.,  -0.3132435243
Cl,   2.7304498475,0.,  -0.147239164
```

T1Br

```
C,    0.0018059378,0.,   0.019499926
H,    0.0772886533,0.,   1.1082744074
C,    1.0578451204,0.,  -0.8139186491
H,    0.9816542175,0.,  -1.9018911112
C,   -1.3978440174,0.,  -4.0596000563
O,   -2.5717953368,0.,  -4.1650859384
O,   -0.2203768425,0.,  -3.9644041236
Br,   2.8218207059,0.,  -0.1360004412
Br,  -1.7683210304,0.,  -0.6504946392
```

T2F

```
C,    0.057930031, 0.,  -0.0378184635
H,   -0.0325375737,0.,   1.0474030586
C,    1.1971554483,0.,  -0.742885548
H,    1.2732567655,0.,  -1.8296805137
C,   -3.303906116, 0.,   1.1910977428
O,   -2.4484787661,0.,   2.0060133055
O,   -4.165498647, 0.,   0.3871439611
F,   -1.1357495543,0.,  -0.7043561594
F,    2.3916240095,0.,  -0.0892245317
```

T2Cl

```
C,    0.020238234, 0.,  -0.1998662246
H,   -0.2060020543,0.,   0.8673179068
C,    1.2617214388,0.,  -0.7180981786
H,    1.4764184503,0.,  -1.7878809185
C,   -3.4179405778,0.,   1.3562523559
O,   -2.4288124773,0.,   2.0024648849
O,   -4.4105572755,0.,   0.7207291225
Cl,  -1.3756845504,0.,  -1.2434724675
Cl,   2.6589512317,0.,   0.3176452182
```

T2Br

```
C,    0.0327959773,0.,  -0.1976349935
H,   -0.1835811301,0.,   0.8718721607
C,    1.2682940436,0.,  -0.7295647624
H,    1.4738200545,0.,  -1.8014004049
C,   -3.3689568005,0.,   1.5524667046
O,   -2.3291743074,0.,   2.113583257
O,   -4.4120335238,0.,   1.0036417285
```

```
Br,  -1.4996542718,0.,  -1.307652433
Br,   2.800636363, 0.,   0.3754356635
```

T3F

```
C,   -0.0438953229,-0.0801860048, 0.0571809353
H,   -0.0718959145,-0.0395817721, 1.1453314631
C,    1.0616148674,-0.0819871906,-0.7013460138
H,    1.0895274594,-0.1187957422, 1.7896338093
C,    0.4354968404, 3.0832709557,-0.4365189013
O,    0.0085930236, 3.1141398994, 0.6632209604
O,    0.8623545979, 3.0543886784,-1.5363306091
F,   -1.2660793983,-0.1211276172,-0.5440640578
F,    2.2833760464,-0.0228048208,-0.1007606825
```

T3Cl

```
C,   -0.0604253711,-0.0561775179, 0.0370992941
H,   -0.0936319659,-0.0146472142, 1.1267886442
C,    1.0769823928,-0.0558522893,-0.6830777654
H,    1.1100551162,-0.0916083293, 1.7729759369
C,    0.4369840871, 3.0191212711,-0.4341989828
O,    0.0598734776, 3.0518779757, 0.6835844261
O,    0.8140448969, 2.9885125728,-1.5520600726
Cl,  -1.6097604457,-0.0989087531,-0.7522690739
Cl,   2.6253114793, 0.0302701462, 0.1047213959
```

T3Br

```
C,   -0.0634006407,-0.0378464697, 0.0322231252
H,   -0.1075513742, 0.0039295051, 1.1218167994
C,    1.0790978881,-0.0370990344,-0.6795427208
H,    1.1230914763,-0.0720968736, 1.7693815207
C,    0.437123617,  3.0131031944,-0.433981343
O,    0.0940719834, 3.0474907438, 0.6946911988
O,    0.780104743,  2.981756842, -1.5627638672
Br,  -1.7416401632,-0.0777128578,-0.8341750295
Br,   2.75593158,   0.0634049287, 0.1846625263
```

2. Tọa độ hình học của các phức tương tác giữa XCH_2OH (X = H, CH_3, F, Cl, Br) với CO_2

D1

```
C,   -0.3104703384, 2.2305958429,0.
O,    0.6614556269, 1.1827710488,0.
H,   -1.2789618296, 1.7459981418,0.
H,    1.534790959,  1.5769722751,0.
C,   -0.1312812743,-1.4388633256,0.
O,   -1.2403501924,-1.0662325297,0.
O,    0.962520621, -1.8508369241,0.
H,   -0.2292973122, 2.854160568, -0.888012798
H,   -0.2292973122, 2.854160568, 0.888012798
```

D2

```
C,   1.985468783,       -0.9744850164,     0.0673071348
C,    1.9693111878,      0.534598199,      -0.0078378863
O,    0.5958052511,      0.9453245651,     -0.0543619218
H,    0.5619547654,      1.9029386853,     -0.1029175339
H,    3.0090214884,     -1.3390860631,      0.1049008979
H,    1.4609596852,     -1.3142618826,      0.9553909155
H,    1.4943804889,     -1.4013578955,     -0.8021011036
H,    2.4612313079,      0.9645169103,      0.8651045771
H,    2.4947708643,      0.8770497502,     -0.8997236689
C,   -1.8980281781,     -0.2368429729,     -0.042285094
O,   -1.4639719929,     -1.3206596386,      0.0197729231
```

O, -2.3684545309, 0.8322611091, -0.10428333

M1F

C, -0.2789734414, 2.0927567403, 0.0942167692
O, 0.6452373619, 1.3524319735, 0.8081248871
H, -1.2577130079, 1.8404259837, 0.4785860213
H, 1.5281065178, 1.6459607077, 0.5692075731
C, -0.1802970931,-1.182646593, -0.3486614994
O, -1.2594438077,-0.9307833429, 0.0261111417
O, 0.8908948207,-1.457393132, -0.7270934356
F, -0.2505354582, 1.7360925727,-1.2540573961
H, -0.0807311521, 3.1599254599, 0.1302802087

M1Cl

C, -0.2746864819, 2.1096565673, 0.197060921
O, 0.6848686541, 1.2799398342, 0.7606686322
H, -1.2409192297, 1.748083826, 0.5141712473
H, 1.5567011766, 1.6141957323, 0.531539665
C, -0.1868997445,-1.2224135881,-0.3498908563
O, -1.2536876371,-0.9215736011, 0.0252993663
O, 0.8699721065,-1.5450321924,-0.7303485879
Cl, -0.2646480797, 2.0392891896,-1.6177863394
H, -0.1341560243, 3.1546246023, 0.4460002219

M1Br

C, -0.2748128413, 2.1099414103, 0.232295646
O, 0.6931721681, 1.2588008256, 0.7447925403
H, -1.2397328799, 1.7263433564, 0.5255713031
H, 1.5624360068, 1.6081733631, 0.5282274719
C, -0.1822955434,-1.2375408335,-0.3440098177
O, -1.2497780407,-0.9229042006, 0.0179488653
O, 0.8750211421,-1.5736448526,-0.7112163052
Br, -0.2858754999, 2.1437879848,-1.7427951646
H, -0.1415897717, 3.1438133165, 0.5258997309

M2F

C, -0.3157973669,2.1539227759, 0.0243398188
O, 0.4945874683,1.042365839, 0.061157525
H, -1.218396965, 1.9228840001, 0.5736034026
H, 1.3552684271,1.2889327116, -0.2886096179
C, 1.7239995877,3.0254831492, -2.7173416354
O, 1.2067109016,3.3109966929, -3.7217296886
O, 2.2655784431,2.7452841001, -1.7149076364
F, -0.6985882153,2.4502126465, -1.2919678933
H, 0.1764256194,3.0477307346, 0.3969547052

M2Cl

C, -0.3205324544,2.1508441862, 0.1719953864
O, 0.4022712614,0.9864647979, 0.0162040362
H, -1.12973781, 1.9545177028, 0.8589094129
H, 1.1953245538,1.1919175209, -0.4881877535
C, 1.8828019672,3.0013545293, -2.7840411526
O, 1.5159033191,3.4718772298, -3.7849113277
O, 2.2721141623,2.5310150454, -1.7818940429
Cl, -1.1109054209,2.7079319839, -1.3800578592
H, 0.2825483213,2.9918896536, 0.4934822805

M2Br

C, -0.3182680022,2.1362469545, 0.2053921632
O, 0.3885810465,0.9703493073, 0.0090613106
H, -1.1066770299,1.9441468473, 0.9167971538
H, 1.1656014421,1.1754235571, -0.5202417436

```
C,    1.9297206441,3.0046979035, -2.7856816685
O,    1.6222648383,3.499997634,  -3.7945070683
O,    2.2606461906,2.5086023895, -1.7748556723
Br,  -1.2497340791,2.7710947136, -1.4347558074
H,    0.2976528495,2.9772533433,  0.5002903124
```

3. Tọa độ hình học của các phức tương tác giữa CH_3SZCHX_2 (Z = O, S; X = H, CH_3, F, Cl, Br)

T1 (Z=O)

```
C,    2.7282421288,-0.7209459864, 0.0787632501
H,    2.835817638, -1.6967219935,-0.3816208373
H,    2.7125129222,-0.8196584642, 1.1601000776
H,    3.5265166171,-0.0617629834,-0.250923143
C,    1.2158163413, 1.4556560942, 0.5264374295
H,    0.2847626991, 1.9865076668, 0.3649073214
H,    1.3143103724, 1.1787963761, 1.5721759391
H,    2.0557839432, 2.059321884,  0.1937003495
S,    1.1309813158,-0.0613489226,-0.4543578714
O,    0.0875958082,-0.9313156277, 0.2002106373
C,   -2.4914752089, 0.0529624635,-0.0259413955
O,   -2.0697269619, 1.0859365892,-0.3858786255
O,   -2.9591626152,-0.9548790961, 0.3299498683
```

T2 (Z=O)

```
C,   -0.1980509503,-0.1179583527, 0.1487469833
H,   -0.1949725294, 0.0861739375, 1.2153465619
H,    0.8192306072,-0.2131364821,-0.2142786722
H,   -0.7626091732,-1.0164096831,-0.0847941175
S,   -0.9277533939, 1.3026657826,-0.700141504
C,   -2.5147049015, 1.2432377712, 0.1654816691
H,   -2.3264348084, 1.3385570096, 1.2307434888
H,   -3.0968216562, 2.0878179437,-0.1859905006
H,   -3.0272769588, 0.3142409349,-0.0684349612
O,   -0.2103926472, 2.5170106885,-0.1674138921
C,    0.7882366391, 4.239805147, -2.0546711441
O,    0.3830410099, 3.5608130323,-2.9185428046
O,    1.2122335768, 4.9512893646,-1.2309555567
```

T3 (Z=O)

```
C,   -0.0167712914,-0.0014993375,-0.0125332619
H,   -0.0161490993,-0.0286497538, 1.0725026085
H,    0.9999903286,-0.0078681917,-0.389514628
H,   -0.5724963522,-0.8354769934,-0.4323278253
S,   -0.7657140265, 1.5549972741,-0.5524517974
C,   -2.3452158213, 1.3051985922, 0.2948283486
H,   -2.1533999071, 1.1707523234, 1.3546260785
H,   -2.9347767192, 2.2002805914, 0.1298863376
H,   -2.8524679191, 0.4440184328,-0.1313647902
O,   -0.0506811075, 2.6538400149, 0.1927907653
C,    0.3526697456, 2.7328242942, 2.912621299
O,   -0.201991489,  1.7097459816, 3.0601881837
O,    0.9126807113, 3.7518410588, 2.8228487771
```

T1 (Z = S)

```
C,   2.8857124887, -0.2458238472,-0.392692082
H,   3.0181413044, -1.0666455402,-1.0875205821
H,   3.1256056563, -0.5720725101, 0.6140780085
H,   3.4813345026,  0.6107092978,-0.6968645016
C,   1.1857140876,  1.4671228759, 0.8459434029
H,   0.1694501776,  1.8187455712, 0.9748498536
```

H, 1.544488533, 1.0058527159, 1.7604957451
H, 1.8297564607, 2.2792596589, 0.5190391546
S, 1.1324195004, 0.1973713861,-0.4407288092
S, 0.1747619047, -1.3653143054, 0.374259686
C, -2.6463107364, 0.3192682757,-0.1688848634
O, -2.0017805459, 1.2855142043,-0.3301598109
O, -3.3221713337,-0.6190367829,-0.0132492016

T2 (Z = S)

C, -0.033543582, -0.0616316793, 0.0126283713
H, -0.0993362584,-0.2016470745, 1.0867744925
H, 1.0056955674,-0.0279823673,-0.2922658836
H, -0.5647101533,-0.8369357431,-0.5330293174
S, -0.7455257242, 1.5510058407,-0.3950796767
C, -2.3883621986, 1.250185302, 0.3008653759
H, -2.2741648901, 1.0099014968, 1.3529801722
H, -2.9454399829, 2.1731072087, 0.1913651985
H, -2.8705265236, 0.4475831787,-0.2507903377
C, 0.9136562909, 4.8162372116,-1.7006485555
O, 0.4009931207, 4.0560371032,-2.4291648896
O, 1.4345669981, 5.5988773459,-1.0068805477
S, 0.1326178076, 2.8541923202, 0.8480868057

T3 (Z = S)

C, -0.0046364349,-0.0062723285,-0.0301300884
H, 0.1078743629, 0.1601458763, 1.0356610876
H, 0.9666133218,-0.0474227713,-0.5087610639
H, -0.5696751097,-0.9102326595,-0.2414771461
S, -0.8719436198, 1.4112749135,-0.7461910388
C, -2.3588041406, 1.31486117, 0.2806270575
H, -2.0638065032, 1.3788697308, 1.3223294274
H, -2.9750009549, 2.1645686033, 0.0115437555
H, -2.8790388606, 0.3857573434, 0.0633657443
C, 0.3398659567, 2.6607011179, 3.1222450498
O, -0.2378631559, 1.6404874191, 3.0828807857
O, 0.9176329464, 3.6705660827, 3.2058922158
S, 0.1236382802, 3.0420624749,-0.1371022909

Z = O, X = F

C, 2.0098813633,-1.3632584781, 0.6952582794
H, 2.0998955189,-2.4398220596, 0.6048143276
H, 1.5711765873,-1.098920804, 1.6504994418
H, 2.9760109372,-0.8903808994, 0.5482491377
C, 0.9692750104, 0.9584615028,-0.1815014419
H, 0.2619530377, 1.5093648292,-0.7901643307
F, 0.6826470925, 1.1534871696, 1.123331295
F, 2.2360620002, 1.3901322222,-0.4202286812
S, 0.8811341589,-0.8470272725,-0.6167160271
O, -0.4945433485,-1.2976086981,-0.2187552731
C, -2.7728615681, 0.2763463542, 0.0108078126
O, -2.1805844619, 1.1966433429,-0.4090746953
O, -3.3965443279,-0.6149542091, 0.4315451553

Z = O, X = Cl

C, -1.4756410047, 1.8794574735, 0.7896975782
H, -1.3678153263, 2.9581782424, 0.7499228934
H, -1.0978382119, 1.4990716239, 1.7322875878
H, -2.5087442947, 1.596786186, 0.6190413476
C, -0.7818942272,-0.5616915889,-0.2699038334
H, -0.1335502913,-1.0830946981,-0.9605234359
Cl, -0.3743836976,-1.1109923222, 1.3619599649

Cl, -2.4694558589,-0.8886380638,-0.7201886332
S, -0.4265913311, 1.2480743156,-0.5353783052
O, 0.9852403192, 1.4688971514,-0.0877806244
C, 2.987123783, -0.4684307107,-0.3177664333
O, 2.2774592885,-1.1270237676,-0.9790139641
O, 3.7216948529, 0.1582061584, 0.3364318577

Z = O, X = Br

C, -0.7326960098, 1.7632998927, 1.6743290687
H, -0.4925991659, 2.7484299375, 2.0604790094
H, -0.3214177147, 0.9960247729, 2.321512161
H, -1.8042922197, 1.6583257048, 1.5449055369
C, -0.4290058421,-0.0546616741,-0.3800135308
H, 0.0894051399,-0.2750386446,-1.3031151516
Br, 0.1181616652,-1.4021210423, 0.891351349
Br, -2.3277666263,-0.0559403077,-0.7604548412
S, 0.1061260209, 1.6624666919, 0.0807963783
O, 1.5686075143, 1.5804338923, 0.3920805642
C, 3.2929638911,-0.156382807, -0.9595145828
O, 2.4464821616,-0.3994662883,-1.7335912205
O, 4.1595661856, 0.0602108719,-0.2096327406

Z = O, X = CH_3

C, -1.9819502715, 1.6810250522, 0.1204128029
H, -1.8435745158, 2.7176728163,-0.1672320997
H, -1.8323283571, 1.5757411827, 1.1895373103
H, -2.9671552958, 1.3425052403,-0.1856845452
C, -1.0649061466,-0.9262121594,-0.1088192034
H, -0.2580493582,-1.4933379896,-0.5721286349
S, -0.694694002, 0.7542807393,-0.7508549017
O, 0.6053644803, 1.1822026711,-0.1109121288
C, 2.8468689728,-0.3836430988, 0.2578095167
C, -0.9234606116,-1.004645392, 1.4001834922
H, -0.8335693997,-2.044800835, 1.7062725948
H, -1.7937297618,-0.5855386657, 1.900728654
H, -0.0346625827,-0.4726100716, 1.7304404309
C, -2.4047925406,-1.4198403591,-0.6347697829
H, -2.49794118, -2.488146587, -0.4517467282
H, -2.5061524937,-1.2548636982,-1.705858246
H, -3.2322063665,-0.9275315025,-0.1286356885
O, 2.255439561, -1.3601346607,-0.0080449537
O, 3.4769541394, 0.5591808577, 0.5334244411

Z = S, X = F

C, 2.3094719364,-1.1554081091,-0.7172783072
H, 2.2300498209,-2.0522653417,-1.3201863363
H, 2.6032834639,-1.4060948402, 0.2946465974
H, 2.9843353519,-0.4414275222,-1.1796573779
C, 1.088885946, 1.0162599276, 0.3706898095
H, 0.1704971696, 1.5058859941, 0.6712594336
F, 1.7999586138, 0.6493299706, 1.4517111234
F, 1.8569150224, 1.8461918208,-0.3788964681
S, 0.643099952, -0.4482202176,-0.6738869719
S, -0.462536512, -1.6161502577, 0.5038044631
C, -2.9118206678, 0.6187571434,-0.1522010582
O, -2.056910113, 1.3786344584,-0.4132112474
O, -3.7844059841,-0.1120400265, 0.1012863398

Z = S, X = Cl

C, -1.8687781678, 1.765013363, 0.3328592545
H, -1.7183536709, 2.8117640697, 0.0941001974

```
H,   -1.9480373789, 1.6326156722, 1.4055355513
H,   -2.7279900808, 1.3693461625,-0.1991472455
C,   -0.8576750327,-0.8079642641, 0.2169713994
H,    0.0301704156,-1.3936971444, 0.0248592329
Cl,  -1.3090236804,-1.0043044584, 1.9120845067
Cl,  -2.1425430965,-1.3418580048,-0.8931338177
S,   -0.3715876865, 0.9285455411,-0.2383378731
S,    1.0782853954, 1.4655314126, 1.0025739463
C,    3.0427511367,-0.5854867675,-0.8331849722
O,    2.0588084853,-1.106774817, -1.2026728955
O,    4.0384373614,-0.089214765, -0.4834102844
```

Z = S, X = Br

```
C,   -1.0727759826, 2.2320857648, 0.9159471555
H,   -0.9129958634, 3.30450591,   0.9136976458
H,   -0.6819621948, 1.7964276898, 1.8286853901
H,   -2.1205492376, 1.9972995301, 0.7590475611
C,   -0.5073510481,-0.1922574057,-0.3116184061
H,    0.1188379666,-0.6846909426,-1.0427288193
Br,  -0.0843094044,-0.9681620657, 1.4038579644
Br,  -2.357027983, -0.4673565339,-0.8322110443
S,   -0.0997065734, 1.607097259, -0.4723727427
S,    1.8000881014, 1.8258329037, 0.0448346762
C,    3.2355488661,-1.0470788469,-0.9033151503
O,    2.2631194529,-1.4276102823,-1.435834155
O,    4.2165199004,-0.6920509803,-0.3806510755
```

Z = S, X = CH_3

```
C,    2.3050304465,-1.6646045843, 0.3847351134
H,    2.1365010456,-2.6898417429, 0.0757944475
H,    2.2952717553,-1.604202101,  1.4667302848
H,    3.2334209639,-1.2938350518,-0.0400895006
C,    1.3640890328, 0.9754323629, 0.2894641817
H,    0.4452032009, 1.5078362153, 0.0510510798
S,    0.9068509635,-0.7207229261,-0.2727350415
S,   -0.6689757701,-1.3016054336, 0.8276550988
C,   -2.4512247144, 0.5991485582,-1.2803703693
C,    1.6337458978, 1.0512863047, 1.7783439767
H,    1.6409066141, 2.0944658631, 2.0880879809
H,    2.6041858393, 0.6265864613, 2.0262565885
H,    0.8582920511, 0.5315432286, 2.3366940294
C,    2.504576797,  1.4988931567,-0.5704409177
H,    2.6673426601, 2.5516524321,-0.3478429342
H,    2.28491311,   1.4065353188,-1.6312979985
H,    3.4339293594, 0.9737687943,-0.3590717713
O,   -1.4495261447, 1.1021591495,-1.6253436203
O,   -3.4692619479, 0.1257187742,-0.9623586281
```

4. Tọa độ hình học của các phức tương tác giữa CH_3COCHR_2 (R = H, CH_3, F, Cl, Br) với CO_2 và XCN (X= F, Cl, Br)

H1

```
C,   -2.7732334276, 0.8131659175, 0.
H,   -2.6363755491, 1.8879613735, 0.
H,   -3.3460198473, 0.5124411104, 0.8754499312
H,   -3.3460198473, 0.5124411104,-0.8754499312
C,   -1.4526593608,-1.3916340089, 0.
H,   -1.9900740293,-1.7528573586,-0.8751559249
H,   -0.4418861134,-1.7812337857, 0.
H,   -1.9900740293,-1.7528573586, 0.8751559249
```

```
C,    2.371104804, -0.0421991341, 0.
O,    2.6769233411, 1.0848437285, 0.
O,    2.1002566526,-1.1814937198, 0.
O,   -0.3861822667, 0.7494350033, 0.
C,   -1.4322925226, 0.1183964765, 0.
```

H2

```
C,   -2.3171763969,-1.2770819402, 0.0891441386
H,   -1.6504513438,-2.1306921284, 0.1159818178
H,   -2.9678371777,-1.34293584,  -0.781039748
H,   -2.9580535379,-1.2802613773, 0.9690192989
C,   -2.3098668522, 1.2906792749,-0.0028231236
H,   -2.9505201218, 1.360449728,  0.874450847
H,   -1.6382942758, 2.1402175818,-0.0370038845
H,   -2.9603355756, 1.2978035929,-0.8756092713
C,    2.5061462734,-0.0069940218, 0.0162579114
O,    2.5151903298,-0.0490183325,-1.1522213673
O,    2.5285587014, 0.0349509775, 1.1845736191
O,   -0.2990787278, 0.0006647601, 0.0320367901
C,   -1.519749295,  0.0043817251, 0.038780972
```

H3

```
C,    0.788371,          1.596505,     1.283604
H,    0.154934,          1.382885,     2.136592
H,    1.683917,          0.97873,     1.324526
H,    1.111023,          2.635683,     1.312474
C,    0.043739,          1.319412,     0.
C,    0.788371,          1.596505,    -1.283604
H,    1.111023,          2.635683,    -1.312474
H,    0.154934,          1.382885,    -2.136592
H,    1.683917,          0.97873,     -1.324526
O,   -1.096676,          0.881236,     0.
C,   -0.315204,         -2.0001,       0.
O,    0.788371,         -1.605411,     0.
O,   -1.408121,         -2.40939,      0.
```

H4

```
C,    0.0008557038,-0.4697665279, 1.2850260384
H,   -0.0092448529,-1.1379823933, 2.1379255858
H,   -0.8676087921, 0.1864324206, 1.3215868691
H,    0.8889514882, 0.1596266287, 1.3215467769
C,    0.0008557038,-0.4697665279,-1.2850260384
H,    0.8889514882, 0.1596266287,-1.3215467769
H,   -0.0092448529,-1.1379823933,-2.1379255858
H,   -0.8676087921, 0.1864324206,-1.3215868691
C,    0.0514091959, 2.8077612626, 0.
O,    1.2209743548, 2.7873135041, 0.
O,   -1.1182679279, 2.8215909668, 0.
O,   -0.0297444337,-2.4864434579, 0.
C,   -0.011260128, -1.2669373403, 0.
```

R = F

```
C,   -1.9522433421, 1.7571955782, 0.
H,   -1.5919508953, 2.7782893844, 0.
H,   -2.5706459445, 1.5741503407, 0.8754799182
H,   -2.5706459445, 1.5741503407,-0.8754799182
C,   -1.1212538009,-0.6806968121, 0.
F,   -1.8774190507,-0.9645865127,-1.1017955345
H,   -0.2347128414,-1.3031559281, 0.
F,   -1.8774190507,-0.9645865127, 1.1017955345
C,    2.8824406075,-0.3660691838, 0.
```

O, 3.5006214441, 0.6241457119, 0.
O, 2.2830445846,-1.3725468932, 0.
O, 0.3804506328, 1.1525714819, 0.
C, -0.7889964031, 0.8119178968, 0.

R = Cl

C, -1.8829827091, 1.822278453, 0.
H, -1.4927638576, 2.8326956293, 0.
H, -2.5055546666, 1.661880435, 0.8761358528
H, -2.5055546666, 1.661880435, -0.8761358528
C, -1.0432629037,-0.6442210792, 0.
Cl, -1.9456269864,-1.0794996011,-1.4771940964
H, -0.1183158735,-1.2009109202, 0.
Cl, -1.9456269864,-1.0794996011, 1.4771940964
C, 2.8898933339,-0.3799136568, 0.
O, 3.5327706816, 0.5941813196, 0.
O, 2.2659348377,-1.3717238447, 0.
O, 0.4342088442, 1.1929095802, 0.
C, -0.7356951104, 0.8543698028, 0.

R = Br

C, 2.5114719586, 0.4087970091,-0.0000000006
H, 3.3953023851,-0.2175175051, 0.0000000003
H, 2.5089234089, 1.052713752, 0.8751400607
H, 2.5089234089, 1.0527137494,-0.8751400637
C, -0.0896561212, 0.1761776701,-0.0000000003
Br, -0.3458691298, 1.2279852432,-1.6135028172
H, -0.8461270986,-0.5934644139, 0.0000000009
Br, -0.3458691298, 1.2279852478, 1.6135028136
C, -0.7689113917,-3.6883970286, 0.0000000053
O, 0.0220218349,-4.5466408906, 0.0000000066
O, -1.5820486921,-2.8446177992, 0.0000000041
O, 1.3445356692,-1.6864458426, 0.0000000024
C, 1.2925492437,-0.4685903044, 0.0000000007

R = CH_3

C, 1.8022241916,-1.8709492014,-0.5829277397
H, 1.3305979234,-2.7365960891,-1.03349605
H, 2.5722546228,-2.2064747371, 0.1103129526
H, 2.2928202839,-1.2694730696,-1.3443510645
C, 1.1166255739, 0.3496821692, 0.5786127626
H, 0.3764565238, 0.6377634252, 1.3223520028
C, -2.7600719719,-0.1640754469, 0.9394649937
O, -0.3247127914,-1.5526840955, 0.4422904983
C, 0.7675448482,-1.0704027774, 0.1746756968
C, 0.9649047219, 1.2687605075,-0.639622288
H, 1.1529761418, 2.3002686189,-0.3492278268
H, -0.038424163, 1.2101729022,-1.0531375915
H, 1.680066653, 1.0075388356,-1.4180144259
C, 2.5193296794, 0.4601343944, 1.1762353847
H, 2.6939190348, 1.4763525758, 1.5228578595
H, 3.2826538903, 0.2286034736, 0.4358305107
H, 2.6509429562,-0.2100660804, 2.0233864946
O, -2.2771055008, 0.8349455437, 0.5642098492
O, -3.2724411578,-1.1423367486, 1.319043371

R = H, X = F

C, -2.806134605, 0.8072270912, 0.
H, -2.6955525548, 1.8850692725, 0.
H, -3.3714997621, 0.4925144325, 0.8752982186
H, -3.3714997621, 0.4925144325,-0.8752982186

C, -1.4342070413,-1.3651787202, 0.
H, -1.965409173, -1.7366086306,-0.8748120861
H, -0.4162705666,-1.7357379338, 0.
H, -1.965409173, -1.7366086306, 0.8748120861
C,   2.234729194, -0.242406849, 0.
F,   2.401111131, 1.0127337812, 0.
N,   2.1332715739,-1.4087724647, 0.
O, -0.4191833138, 0.8019491243, 0.
C, -1.4494787317, 0.1436536283, 0.

R = H, X = Cl

C,   1.0257514687, 3.1231240761, 0.
H,   2.0861777595, 2.9003427813, 0.
H,   0.7722057374, 3.7184718392, 0.8753233632
H,   0.7722057374, 3.7184718392,-0.8753233632
C, -1.2784830743, 1.9859934417, 0.
H, -1.5926470438, 2.5530229906,-0.8748602524
H, -1.7539538437, 1.0123431558, 0.
H, -1.5926470438, 2.5530229906, 0.8748602524
C, -0.8168745217,-1.9156166563, 0.
Cl, 0.7235012661,-2.4823068951, 0.
N, -1.9260697639,-1.5305197531, 0.
O,   0.7689407668, 0.7484981911, 0.
C,   0.2238811879, 1.8424393076, 0.

R = H, X = Br

C,   1.2247897611, 3.5666510145, 0.
H,   2.2536218626, 3.2265603715, 0.
H,   1.0395428308, 4.1866639585, 0.8753196261
H,   1.0395428308, 4.1866639585,-0.8753196261
C, -1.1922411065, 2.6949952587, 0.
H, -1.4406230941, 3.2937938934,-0.8748691424
H, -1.774335632, 1.7811054338, 0.
H, -1.4406230941, 3.2937938934, 0.8748691424
C, -1.2356980852,-1.2454017857, 0.
Br, 0.3401376985,-2.1016119863, 0.
N, -2.276828845, -0.702218306, 0.
O,   0.703590417, 1.2355532439, 0.
C,   0.2845129731, 2.3836631329, 0.

R = CH_3, X = F

C,   1.7621550933,-1.8153264733,-0.5562908778
H,   1.2738782661,-2.6567936002,-1.034241705
H,   2.3724054767,-2.1815629057, 0.268170877
H,   2.4287344145,-1.3178954756,-1.2562042319
C,   1.1497455832, 0.5383544129, 0.3545285319
H,   0.3322086149, 0.9620246379, 0.9336512636
C, -2.5826164608, 0.6040524356, 0.0072897295
N, -2.0877842259, 1.629315847, -0.2675345532
O, -0.4449540087,-1.2289326455, 0.1182073753
C,   0.7176666562,-0.8670367724,-0.0129377869
C,   1.3166708211, 1.367933254, -0.9243990947
H,   1.5669931729, 2.394222041, -0.6645364334
H,   0.3981556853, 1.384019315, -1.5045004861
H,   2.1212724213, 0.9751587921,-1.5441423216
C,   2.4335925431, 0.5493135209, 1.1853091758
H,   2.6622565803, 1.5666744471, 1.4949622678
H,   3.2801996276, 0.181861743, 0.6083671206
H,   2.3402423707,-0.0608878241, 2.0816169167
F, -3.1682329668,-0.4785852238, 0.3035776091

R = CH_3, X = Cl

C, 1.8252650463,-1.8203230075,-0.561221084
H, 1.3531942988,-2.6770978478,-1.0282859026
H, 2.4622187196,-2.1669925071, 0.2514658866
H, 2.4628235983,-1.3048533622,-1.2749764399
C, 1.1589858152, 0.5169273113, 0.3546819174
H, 0.3325613319, 0.9230078329, 0.9339027037
C, -2.6369262516, 0.7664905325,-0.002119828
N, -2.017466374, 1.7449208252,-0.1985703597
O, -0.3838407256,-1.3004846978, 0.1641348602
C, 0.7628502171,-0.9031173684, 0.0026318648
C, 1.3001101385, 1.3413421671,-0.9303832801
H, 1.5074776321, 2.3790728897,-0.6783920544
H, 0.3849470641, 1.3176960853,-1.5155579378
H, 2.122680766, 0.9750909718,-1.5428602022
C, 2.4453337198, 0.5675744154, 1.1803030586
H, 2.6502065881, 1.5931082692, 1.4796914598
H, 3.2986249615, 0.2154483527, 0.603467186
H, 2.3700889467,-0.0364449422, 2.0825359518
Cl, -3.5265458277,-0.5854563941, 0.2704455764

R = CH_3,X = Br

C, 2.2493587572,-1.2516726777,-1.000149869
H, 1.9506166454,-2.290450105, -0.915704918
H, 3.3316405332,-1.1776000249,-1.0846490062
H, 1.8190690129,-0.8224887457,-1.9041185451
C, 2.289174715, 0.9146354073, 0.434030936
H, 1.5328923101, 1.4288844104, 1.0260641279
C, -1.3203604359, 0.1919789473,-0.8035249455
N, -0.6299155615, 0.5556296299,-1.6817461799
O, 0.9252162309,-0.9687920907, 0.9635466046
C, 1.7396828471,-0.4797148884, 0.1913595414
C, 2.5680481217, 1.6992900471,-0.8462218255
H, 2.8809999714, 2.7109584611,-0.5955676851
H, 1.6862831692, 1.760391296, -1.4786936634
H, 3.3716151821, 1.2407067343,-1.4198187771
C, 3.5599979436, 0.7773506491, 1.2835527116
H, 3.9581989679, 1.761422752, 1.5216817574
H, 4.3296078198, 0.229906856, 0.7407486971
H, 3.3553321878, 0.2529485123, 2.213660324
Br, -2.3710027049,-0.3631427535, 0.5376501429

R = F, X = F

C, 1.6946037801, 2.0303921398, 0.
H, 2.7325903726, 1.7218135309, 0.
H, 1.4805141606, 2.6389347179, 0.8753794354
H, 1.4805141606, 2.6389347179,-0.8753794354
C, -0.6992003852, 1.082132523, 0.
F, -1.011594795, 1.8276336166,-1.1021630802
H, -1.2848939739, 0.1709268339, 0.
F, -1.011594795, 1.8276336166, 1.1021630802
C, -0.4232790143,-2.7112347352, 0.
F, 0.7416412573,-3.2062222433, 0.
N, -1.512677755, -2.282770413, 0.
O, 1.2100151797,-0.3288353436, 0.
C, 0.8079062673, 0.8216464794, 0.

R = F, X = Cl

C, -2.3649084586, 1.7609338896, 0.
H, -1.9994907286, 2.7803261883, 0.

H, -2.9843555681, 1.5810623612, 0.8753847372
H, -2.9843555681, 1.5810623612,-0.8753847372
C, -1.5497503664,-0.6813737252, 0.
F, -2.3121186461,-0.9524815247,-1.1021743004
H, -0.6723373274,-1.3167701864, 0.
F, -2.3121186461,-0.9524815247, 1.1021743004
C, 2.3368657259,-0.8544776874, 0.
Cl, 3.2365579489, 0.5177982204, 0.
N, 1.6977418712,-1.8392608011, 0.
O, -0.0351455005, 1.1453224716, 0.
C, -1.2061024112, 0.8087679358, 0.

R = F, X = Br

C, -2.8876385743, 1.8506771784, 0.
H, -2.4512391499, 2.8418513206, 0.
H, -3.5182629577, 1.714990151, 0.8754473223
H, -3.5182629577, 1.714990151, -0.8754473223
C, -2.2463346084,-0.6429527147, 0.
F, -3.0262681223,-0.8595075619, -1.1021932078
H, -1.4160672566,-1.3388746224, 0.
F, -3.0262681223,-0.8595075619, 1.1021932078
C, 1.6242582432,-1.1478573921, 0.
Br, 2.760391568, 0.2391696326, 0.
N, 0.8840853502,-2.0592418167, 0.
O, -0.6067765813, 1.0724204574, 0.
C, -1.798547233, 0.8192244446, 0.

R = Cl, X = F

C, 2.2004847699, 1.2794431966, 0.
H, 3.1639345598, 0.7844638982, 0.
H, 2.1067800602, 1.9154502788, 0.8761192296
H, 2.1067800602, 1.9154502788,-0.8761192296
C, -0.3410637985, 0.7070046446, 0.
Cl, -0.6706916507, 1.6528787653,-1.477690269
H, -1.000342574, -0.14864365, 0.
Cl, -0.6706916507, 1.6528787653, 1.477690269
C, -0.6808303445,-3.008189377, 0.
F, 0.3724554561,-3.7093122614, 0.
N, -1.6725129331,-2.3857643456, 0.
O, 1.3327156686,-0.9576449932, 0.
C, 1.1156885721, 0.2416192022, 0.

R = Cl, X = Cl

C, 2.2018653511, 1.3614418975, 0.
H, 3.1836128352, 0.9037120895, 0.
H, 2.0836981102, 1.9941983305, 0.8753432718
H, 2.0836981102, 1.9941983305,-0.8753432718
C, -0.3158061863, 0.6920880776, 0.
Cl, -0.6820930972, 1.6258682836,-1.4770971071
H, -0.9428801013,-0.1877911024, 0.
Cl, -0.6820930972, 1.6258682836, 1.4770971071
C, -0.758496607, -3.0904859534, 0.
Cl, 0.5239331983,-4.1131721896, 0.
N, -1.6786988671,-2.3611148327, 0.
O, 1.4183601034,-0.908027025, 0.
C, 1.1575016061, 0.2820440505, 0.

R = Cl, X = Br

C, -2.2270087193, 2.2343662715, 0.
H, -1.6868013676, 3.1732707337, 0.
H, -2.8665918784, 2.1713712054, 0.876280101

```
H,   -2.8665918784, 2.1713712054,-0.876280101
C,   -1.7761654967,-0.3313252921, 0.
Cl,  -2.7377385042,-0.6157015266,-1.477727136
H,   -0.9541606285,-1.0325805329, 0.
Cl,  -2.7377385042,-0.6157015266, 1.477727136
C,    1.9550853599,-1.1540548048, 0.
Br,   3.2319311471, 0.1038881747, 0.
N,    1.1196746642,-1.9793670306, 0.
O,   -0.0329537531, 1.2588545642, 0.
C,   -1.2409895732, 1.1012403406, 0.
```

R = Br, X = F

```
C,    2.4899161203, 0.4044538448,-0.0000000003
H,    3.3898002048,-0.1986359606, 0.0000000002
H,    2.4708557426, 1.0472613388, 0.8758409137
H,    2.4708557426, 1.0472613375,-0.8758409153
C,   -0.104140137,  0.1053204255,-0.0000000001
Br,  -0.3800376897, 1.1510816401,-1.6143106675
H,   -0.8478476366,-0.6777492853, 0.0000000005
Br,  -0.3800376897, 1.1510816426, 1.6143106657
C,   -0.8443174587,-3.5306715262, 0.0000000027
F,    0.1247192821,-4.3441567995, 0.0000000034
N,   -1.7613238878,-2.8025800212, 0.0000000022
O,    1.3813424165,-1.720413588,  0.0000000013
C,    1.293388703, -0.5036704257, 0.0000000004
```

R = Br, X = Cl

```
C,    2.4987055789, 0.8710907271, 0.0000000011
H,    3.4205339311, 0.3020816539, 0.0000000004
H,    2.4558632241, 1.5127280371, 0.8758238309
H,    2.4558632241, 1.5127280394,-0.875823827
C,   -0.0822736715, 0.4756242502, 0.0000000006
Br,  -0.3977013649, 1.5108387484,-1.6141890494
H,   -0.7975429862,-0.3338701654,-0.0000000004
Br,  -0.3977013649, 1.5108387442, 1.6141890533
C,   -0.9444558102,-3.2120145602,-0.0000000042
Cl,   0.2129905512,-4.374170406, -0.0000000057
N,   -1.7752351447,-2.382008444, -0.0000000031
O,    1.4678315343,-1.2941423518,-0.0000000017
C,    1.336748104, -0.0817375397,-0.0000000001
```

R = Br, X = Br

```
C,    2.5120576529, 1.3454059685, 0.0000000004
H,    3.4117090587, 0.7418359824, 0.0000000002
H,    2.4935683284, 1.9883251352, 0.8758218365
H,    2.4935683284, 1.9883251358,-0.8758218352
C,   -0.0820738986, 1.047954675,  0.0000000003
Br,  -0.3579522241, 2.0947834628,-1.6142838929
H,   -0.8283561495, 0.266804821,  0.0000000001
Br,  -0.3579522241, 2.0947834617, 1.6142838942
C,   -1.1400350716,-2.6016370023,-0.0000000009
Br,   0.0311644692,-3.958201329, -0.0000000013
N,   -1.9079510696,-1.7131941679,-0.0000000006
O,    1.3995469108,-0.7793346001,-0.0000000003
C,    1.3147519899, 0.437154094,  0.0000000001
```

5. Tọa độ hình học của các phức tương tác giữa NH_2CHO, XNHCHO (X = F, Cl, Br, CH_3) và H_2O

F1

```
C,    0.0015075179, 1.2094871988,-0.0328226984
```

O, -1.0941742295, 0.66820944, -0.0405806687
H, 0.1014502185, 2.3048093366,-0.0779346601
N, 1.1800071272, 0.5628544296, 0.0280189858
H, 1.1855722693,-0.4501426125, 0.0728604703
H, 2.0433344436, 1.0744082104, 0.0421667739
H, -0.8202198642,-1.2004139821, 0.1082411257
O, -0.2331678221,-1.9736559352, 0.2176642375
H, -0.6072486807,-2.6787962956,-0.316580166

F2

C, 0.74570215, -0.2717272411, 0.0657581532
O, 0.0645245637, 0.736251394, 0.1275032676
H, 0.3012675392,-1.2770769596, 0.0185325018
N, 2.0947310117,-0.2788685281, 0.0489898754
H, 2.5983194279, 0.5923267567, 0.0834844877
H, 2.6084358346,-1.1395889385,-0.0080649486
O, -2.531235907, -0.3809637545,-0.0332203047
H, -1.7426876318, 0.1847072232, 0.0439039858
H, -3.2536429351, 0.1312819197, 0.3383787666

F3

C, 1.2668403004,-0.290401196, 0.0054108261
O, 2.4547565602,-0.0389998881,-0.006267836
H, 0.8841852145,-1.3256721332, 0.0403164149
N, 0.2716331881, 0.6241658653,-0.0212530677
H, 0.511481292, 1.6012096339,-0.0536637352
H, -0.699769039, 0.3487989176,-0.0092377439
O, -2.6495581857, -0.2396745549, 0.0164027313
H, -3.1440314085,-0.5153395811, 0.7941660532
H, -3.1502242129,-0.5622122104,-0.7390537286

F1F

C, 1.2104001449,-0.2698638937, 0.0237258794
O, 0.5159210522,-1.2665337683, 0.070575381
H, 2.2882683489,-0.2744353229,-0.186923103
N, 0.7249945697, 0.9713086497, 0.3147696025
H, -0.259243953, 1.178397174, 0.1298816201
F, 1.540565257, 2.0175209608,-0.1198536577
H, -1.4051418951,-0.6486764934,-0.0356967631
O, -1.9375375834, 0.1556927563,-0.1573096308
H, -2.7299229412, 0.0435429374, 0.3748766718

F1Cl

C, -0.3681137766, 1.3834615791, 0.0845107123
O, 0.7080888553, 1.95742015, 0.0936665989
H, -1.3325495408, 1.9028634084, 0.159468157
N, -0.4768093386, 0.0385996159,-0.0096063516
H, 0.3546447738,-0.5419112064,-0.1199914838
Cl, -1.9922882691,-0.7459884658,-0.0892012553
H, 2.1187604414, 0.6165443263,-0.1589178664
O, 2.3063401169,-0.3246964208,-0.3274977905
H, 3.0758358476,-0.5524795667, 0.2011265095

F1Br

C, -0.9261847143, 1.2144678685,-0.0145727788
O, -2.1391340038, 1.3468979169,-0.000390213
H, -0.2291542053, 2.0631204863,-0.0163978355
N, -0.3251737962, 0.0033399612,-0.0469316471
H, -0.8947281039,-0.8411008216, 0.0107376766
Br, 1.5156429495,-0.2096257892, 0.0633274057
H, -2.9551907781,-0.43151936, 0.1243482287
O, -2.7903943514,-1.3872146087, 0.2186901421

H, -3.4277792465,-1.8340412235,-0.3448813987

F1CH$_3$

C, -0.3410284238, 1.0002094035,-0.2206709488
O, 0.8150408667, 1.4038495794,-0.2708645223
H, -1.1934234911, 1.686381545, -0.349436913
N, -0.7081741616,-0.2750271765,-0.010606121
H, 0.0491095857,-0.9399030825, 0.1154844317
H, 1.9579795742,-0.0606308141,-0.0755923219
O, 2.1323455399,-1.0179700383, 0.0274484069
H, 2.8780086776,-1.0960696521, 0.6279042654
C, -2.0804993416,-0.7368353111, 0.0315603012
H, -2.2740311802,-1.4697584237,-0.7530993186
H, -2.3144688011,-1.1896100809, 0.9961988952
H, -2.7495781747, 0.1089851113,-0.1191737647

F2F

C, -0.3100905223, 0.2835581475, 0.0941746386
O, -1.1742798638, 1.1293433035, 0.0309424364
H, -0.4912655316,-0.7980400369, 0.1378165877
N, 1.016277227, 0.6224667373, 0.212899475
H, 1.3450682138, 1.4659113262,-0.2431904167
F, 1.8941945275,-0.4178415957,-0.100851451
H, -2.8455869041, 0.0691841248,-0.0438666568
O, -3.3036247203,-0.7829954179,-0.1040736922
H, -4.1793234262,-0.6360265887, 0.262407079

F2Cl

C, -0.2467755157, 0.2899170728, 0.0671230563
O, -1.2291376085, 1.004167233, 0.0825259804
H, -0.2809755066,-0.8064684049, 0.0987993659
N, 1.0129479051, 0.8015484546, 0.0424649427
H, 1.15910363, 1.7881626602,-0.1158379348
Cl, 2.3908270376,-0.1864103983,-0.1947241567
H, -2.7368052259,-0.2243706571, 0.1010133693
O, -3.1663072615,-1.0945268342, 0.0753588045
H, -4.0393734544,-0.964776126, 0.4544345724

F2Br

C, -0.2533242134, 0.2902295373, 0.0720349776
O, -1.241235047, 0.9981661339, 0.0902497394
H, -0.2866239163,-0.8064433673, 0.1030264555
N, 1.0020558467, 0.8084828361, 0.0437676045
H, 1.1251509117, 1.8011818231,-0.0978530382
Br, 2.5192897818,-0.2342209514,-0.2204707293
H, -2.7485073669,-0.2231755851, 0.0926274136
O, -3.1976722023,-1.08331404, 0.0595160994
H, -4.0556297941,-0.9436633866, 0.4682594774

F2CH$_3$

C, -0.1022782504, 0.0816346444,-0.0690901584
O, 0.7399870796, 0.9606828017,-0.1681834252
H, 0.1663526609,-0.9613088415, 0.1599302186
N, -1.4267530352, 0.2719708146,-0.222730682
H, -1.7161361742, 1.2148448936,-0.4355610513
O, 3.1158333266,-0.5055573822, 0.2371519592
H, 2.4136632097, 0.1528629699, 0.0847925961
H, 3.8797646537,-0.0035243312, 0.5314522286
C, -2.4326909327,-0.7667723547,-0.1089267819
H, -1.9415359355,-1.7103148918, 0.1212682873
H, -3.1402130586,-0.5458777787, 0.6913008592
H, -2.9837938839,-0.8875525642,-1.0424539303

F3F

```
C,   -1.1552122926,-0.2464103582, 0.097851388
O,   -2.3252351221,-0.5163083607, 0.1925637573
H,   -0.3169232616,-0.9492910105, 0.1891869541
N,   -0.7526616287, 1.0393965093,-0.2584881934
H,   -1.3160974831, 1.8005035133, 0.1067066458
F,    0.5834423655, 1.3167327134, 0.1064890427
O,    1.9942906797,-1.3792401497, 0.0126863993
H,    2.1944477309,-0.4437681734,-0.0957272283
H,    2.7868492622,-1.8502967735,-0.2602640055
```

F3Cl

```
C,    0.8002574813,-0.3657877075, 0.0393338354
O,    1.5997864032,-1.2710481166, 0.091892084
H,   -0.2887861412,-0.4904584972,-0.0169559756
N,    1.2074045127, 0.9476727519, 0.1133051802
H,    2.1812428293, 1.1513663838,-0.0661723516
Cl,   0.1491377682, 2.2204356825,-0.3693816442
O,   -2.6072470746,-0.8620372747, 0.0675962795
H,   -3.2884208241,-0.1838202343, 0.1024036413
H,   -3.0720319549,-1.6974719881, 0.174365951
```

F3Br

```
C,   -1.4692478345,-0.6589631387, 0.0284345773
O,   -2.5693872176,-1.1584165004, 0.0929107805
H,   -1.2760301795, 0.4199560035,-0.0350014288
N,   -0.3325697203,-1.4292794069, 0.0971048517
H,   -0.4384821118,-2.4244821485,-0.0489805159
Br,   1.3304223579,-0.7646266907,-0.4458127586
H,   -0.1718081714, 3.2280998302, 0.5335703173
O,   -0.9272698385, 2.7781238324, 0.1436662679
H,   -1.6752702844, 3.3659112193, 0.2871439087
```

F3CH$_3$

```
C,    0.7625746541, 0.1285378705,-0.1166550293
O,    1.8774551058,-0.3407633182,-0.2448663065
H,    0.5757538959, 1.2126139094,-0.0420696502
N,   -0.3793520733,-0.5977082496,-0.0501433866
H,   -0.2687243951,-1.5982487264,-0.1133481853
C,   -1.7089389737,-0.0375566275, 0.102367791
H,   -2.3484055374,-0.2988248155,-0.7429881982
H,   -2.1850186417,-0.390495325,  1.0192194963
H,   -1.6317893784, 1.0468565019, 0.1515992965
O,   -0.948304135,  3.5316336329, 0.2321368297
H,   -0.6272157257, 4.0142155459, 1.0002347035
H,   -0.7720640156, 4.1084067614,-0.5176790409
```

6. Tọa độ hình học của các phức tương tác giữa RCHO và CH$_3$CHO (R = H, CH$_3$, F, Cl, Br)

V1

R = H

```
C,    1.0943212297,-0.3498060568,0.
O,    0.3448653969,-1.3111456454,0.
H,    0.675507805,  0.6741268278,0.
C,    2.594898604, -0.4510839436,0.
H,    2.9908278369, 0.0653817103,0.8808697218
H,    2.9120328007,-1.4944255655,0.
H,    2.9908278369, 0.0653817103,-0.8808697218
C,   -2.4569924448, 0.5563299996,0.
O,   -1.7691369578, 1.5597940756,0.
```

H, -2.0077062366,-0.449061949, 0.
H, -3.5606818895, 0.6167698296,0.

R = F

C, -1.028727238, -1.4722225191,0.
O, -1.4926791799,-0.3452963736,0.
H,   0.0692595536,-1.6166811934,0.
C, -1.857671562, -2.7255745545,0.
H, -1.6037561448,-3.3245124242,0.8810240026
H, -2.9213807654,-2.4855723391,0.
H, -1.6037561448,-3.3245124242,-0.8810240026
C,   1.0955693022, 1.4607638584,0.
O,   1.7926516263, 0.4994007436,0.
H,   0.004170828, 1.4915173052,0.
F,   1.6000733432, 2.7165694897,0.

R = Cl

C, -2.3490142191,-0.1408866032,0.
O, -1.74657181,   0.9186407985,0.
H, -1.7858463145,-1.0938805931,0.
C, -3.8467737121,-0.2598862012,0.
H, -4.1623764748,-0.8287630326,0.8809333576
H, -4.3128445735, 0.7258241696,0.
H, -4.1623764748,-0.8287630326,-0.8809333576
C,   1.2531367145,-0.0836917063,0.
O,   0.8931254325,-1.2215724577,0.
H,   0.5998523055, 0.7941078221,0.
Cl, 2.9592394031, 0.3859832355,0.

R = Br

C, -3.1638378527,-0.1937679897,0.
O, -2.5163658362, 0.8387143677,0.
H, -2.6427734092,-1.1709111355,0.
C, -4.6652437385,-0.2487745411,0.
H, -5.0047787795,-0.8034695431,0.8810688385
H, -5.088420978, 0.7561373751,0.
H, -5.0047787795,-0.8034695431,-0.8810688385
C,   0.4461352283,-0.2213504124,0.
O,   0.0708435245,-1.3511973649,0.
H, -0.1875190185, 0.6719709093,0.
Br, 2.3368607896, 0.269513245, 0.

R = CH_3

C, -1.8197509758, 0.0308989351,0.
O, -1.3937364465, 1.1734272988,0.
H, -1.1131017597,-0.8199857955,0.
C, -3.282348313, -0.3218851649,0.
H, -3.5055968895,-0.9329509395,0.8810027127
H, -3.8971745394, 0.5789078277,0.
H, -3.5055968895,-0.9329509395,-0.8810027127
C,   1.8197509758,-0.0308989351,0.
O,   1.3937364465,-1.1734272988,0.
H,   1.1131017597, 0.8199857955,0.
C,   3.282348313, 0.3218851649,0.
H,   3.5055968895, 0.9329509395,0.8810027127
H,   3.8971745394,-0.5789078277,0.
H,   3.5055968895, 0.9329509395,-0.8810027127

R = NH_2

C, -0.0446246188,-1.7486984127,0.
O, -1.196824891, -1.347105674, 0.
H,   0.7908062881,-1.0245374155,0.

```
C,    0.3364651764,-3.2040711542,0.
H,    0.9521155658,-3.4148507178,0.8808819979
H,   -0.551842348, -3.8368678267,0.
H,    0.9521155658,-3.4148507178,-0.8808819979
C,    0.0388205255, 1.7985780217,0.
O,    1.2006103238, 1.4200433585,0.
H,   -0.8116395396, 1.0986302199,0.
N,   -0.3418865659, 3.1064214603,0.
H,    0.3625001944, 3.8281957886,0.
H,   -1.3150997265, 3.3609782424, 0.
```

V2

X = F

```
C,   -1.7679086629, 0.0933985754,0.
O,   -1.1637730425,-0.9647920001,0.
H,   -1.2079929654, 1.0491335516,0.
C,   -3.2652336188, 0.211472565, 0.
H,   -3.5810360807, 0.7800935546,-0.8809953895
H,   -3.7304778875,-0.7745665447,0.
H,   -3.5810360807, 0.7800935546,0.8809953895
C,    1.9864258116,-0.2074626924,0.
O,    3.1526822862,-0.4161055633,0.
H,    1.1490259284,-0.9086642385,0.
F,    1.4800602175, 1.0596266601,0.
```

X = Cl

```
C,   -2.1090186641, 0.0310040515,0.
O,   -1.4614676794,-1.0011892362,0.
H,   -1.5893077761, 1.0092083299,0.
C,   -3.6095747239, 0.0862336854,0.
H,   -3.9488725711, 0.6411320204,-0.8810295761
H,   -4.0331539123,-0.9184108291,0.
H,   -3.9488725711, 0.6411320204,0.8810295761
C,    1.7508923261,-0.6153815938,0.
O,    2.8305871246,-1.1143443098,0.
H,    0.7737364939,-1.1087618275,0.
Cl,   1.5058659498, 1.155813635, 0.
```

X = Br

```
C,   -2.5416150434,-0.0949841068, 0.
O,   -1.9689503139,-1.1712230331, 0.
H,   -1.9538297107, 0.8437039524, 0.
C,   -4.0341448126, 0.0655208645, 0.
H,   -4.3332739618, 0.643280546, -0.8808681776
H,   -4.5274902903,-0.9066468135, 0.
H,   -4.3332739618, 0.643280546,  0.8808681776
C,    1.2456286225,-1.1061853019, 0.
O,    2.2328631803,-1.7634496503, 0.
H,    0.1979772531,-1.4280144386, 0.
Br,   1.2805535755, 0.8713048269, 0.
```

7. Tọa độ hình học của các phức tương tác giữa RCHO và XCN (R = H, F, Cl, Br, CH_3, NH_2; X = H, F)

C1 (H-H)

```
C,   -1.093795,     1.236941,         0.
H,    0.,           1.425776,         0.
O,   -1.547113,     0.097518,         0.
H,   -1.76465,      2.121389,         0.
N,    1.972908,    -0.388886,         0.
C,    1.101338,    -1.188851,         0.
```

H, 0.285936, -1.893647, 0.

C1(F-H)

C, -0.1024690448,-0.189834864, 0.
H, 0.834946187, -0.7418988528,0.
O, -1.2044529066,-0.630868326, 0.
F, 0.1436924522, 1.1386704581,0.
N, 1.017538232, -3.2812336481,0.
C, -0.1237003334,-3.5224087068,0.
H, -1.1678062364,-3.7262837703,0.

C1(Cl-H)

C, -0.1178469, -0.251659661, 0.
H, 0.8197103683,-0.8070956987,0.
O, -1.2133693631,-0.7190060196,0.
Cl, 0.1910180615, 1.5016838755,0.
N, 1.0107459095,-3.3107404794,0.
C, -0.1264436596,-3.5710665479,0.
H, -1.1660660665,-3.795973179, 0.

C1(Br-H)

C, -0.1237712421,-0.2673135297,0.
H, 0.8144548573,-0.8234070422,0.
O, -1.218814744, -0.7315953391,0.
Br, 0.2241548878, 1.6508822763,0.
N, 0.9942025504,-3.3003024169,0.
C, -0.1316398288,-3.6063342559,0.
H, -1.1608381306,-3.8757874026,0.

C1(H-F)

C, -0.0154532326, 2.0081160754,0.
H, 1.0354560928, 1.652554532, 0.
O, -0.9538987509, 1.2183064003,0.
H, -0.1881019797, 3.10458842, 0.
N, 1.4772709749,-0.8649783972,0.
C, 0.3483303314,-1.232950062, 0.
F, -0.8453780158,-1.6961179986,0.

C1(F-F)

C, -0.1548140222,-1.4351232093,0.
H, -1.1848223415,-1.0493514028,0.
O, 0.8659468008,-0.8099586068,0.
F, -0.1723942499,-2.8018365671,0.
N, -1.4298113834, 1.4965795141,0.
C, -0.2929796017, 1.8382641961,0.
F, 0.9232720077, 2.2352634257,0.

C1(Cl-F)

C, -0.1500288375,-1.3809369189,0.
H, -1.1758224336,-0.9748927947,0.
O, 0.8668134855,-0.7385456201,0.
Cl, -0.1734403336,-3.1597539591,0.
N, -1.4307867587, 1.5372184352,0.
C, -0.2971029028, 1.8897612949,0.

C1(Br-F)

C, -0.1451297678,-1.3556823457,0.
H, -1.1702293398,-0.9451815221,0.
O, 0.873143723, -0.7167989469,0.
Br, -0.181393298, -3.2985382898,0.
N, -1.4298514048, 1.5458422662,0.
C, -0.3000187842, 1.9106342963,0.
F, 0.9078760816, 2.3335618919,0.

C1 (CH_3-F)

```
C,    1.4070074058,-0.1464881383, 0.
H,    0.9658145814,-1.1691678968, 0.
O,    0.6627852018, 0.8318847581, 0.
C,    2.9097907795,-0.0610455447, 0.
N,   -1.5622914744,-1.4598687487, 0.
C,   -1.839208728, -0.3051212817, 0.
F,   -2.2173012846, 0.9183315132, 0.
H,    3.3008414392,-0.588824484,  0.885795629
H,    3.3008414392,-0.588824484, -0.885795629
H,    3.2421833924, 0.9850763617, 0.
```

C1 (NH_2-F)

```
C,    1.4034588047,-0.2250248879,-0.0016873805
H,    0.9553694638,-1.1720843052, 0.3603153192
O,    0.7154258696, 0.7312592438, -0.3655363279
N,   -1.5697585638,-1.3424110111, 0.4285869721
C,   -1.7902168985,-0.2521576598, 0.0128681065
F,   -2.1223455031, 0.9028958409,-0.4268816145
N,    2.7667057657,-0.2318493102,-0.0010424351
H,    3.2803692613,-1.0446122872, 0.3083356022
H,    3.2696932804, 0.5889614968,-0.3149582421
```

C2 (H-H)

```
C,   -2.3159266904, 0.303867542, 0.
H,   -2.0947492933, 1.3911015827,0.
O,   -1.4206768006,-0.5340313842,0.
H,   -3.3830895008, 0.0044319642,0.
N,    2.8548442705, 0.1999044605,0.
C,    1.6958154514,-0.0375131336,0.
H,    0.6301756331,-0.2448910017,0.
```

C2 (F-H)

```
C,   -1.1238746745, 1.5395568054,0.
O,    0.0450460162, 1.2818596914,0.
H,   -1.5998695333, 2.5304316801,0.
F,   -2.0851888703, 0.5739160408,0.
H,    1.1210529261,-0.5977370056,0.
C,    1.7053994366,-1.5084801192,0.
N,    2.3435846992,-2.5044220929,0.
```

C2 (Cl-H)

```
C,   -1.1656451876, 1.1533633567,0.
O,   -0.0214468052, 1.5275016301,0.
H,   -2.0594642311, 1.7988815801,0.
H,    1.6739866186, 0.179524369, 0.
C,    2.5292180082,-0.4838377041,0.
N,    3.4629158763,-1.2102132748,0.
Cl,  -1.6280472792,-0.5570989569,0.
```

C2 (Br-H)

```
C,    0.0294163676, 1.5043343847,0.
O,    1.2307394037, 1.4287454555,0.
H,   -0.5611893478, 2.4367856767,0.
H,    2.193539447, -0.5216753568,0.
C,    2.7049623634,-1.4752785145,0.
N,    3.2638726467,-2.517818604, 0.
Br,  -1.1327448806,-0.0427530415,0.
```

C2 (CH_3-H)

```
C,    1.5103321585, 1.4378991836,0.
H,    2.3864323155, 0.7484351159,0.
```

O, 0.3708504274, 0.9757767063,0.
C, 1.8233937388, 2.9074107854,0.
N, -0.0233614543,-3.2972505267,0.
C, 0.0282872117,-2.1151072042,0.
H, 0.0878196393,-1.0283317471,0.
H, 2.4353720577, 3.1453689978,0.8859233591
H, 2.4353720577, 3.1453689978,-0.8859233591
H, 0.9006525386, 3.5014883839,0.

C2 (NH_2-H)

C, 1.48195299, 0.33013789, 0.
H, 1.26668905, 1.41751391, 0.
O, 0.59191695, -0.52447006, 0.
N, -3.60051902, 0.16351317, 0.
C, -2.43674203, -0.05076989, 0.
H, -1.36262404, -0.23650295, 0.
N, 2.81128998, 0.04694882, 0.
H, 3.11311292, -0.9200382, 0.
H, 3.50082402, 0.78534578, 0.

C3 (F-H)

C, -1.0323677857, 0.1253835087,0.
H, 0.007755093, 0.482916407, 0.
O, -2.0484478992, 0.7543062581,0.
F, -1.0321137846,-1.2539866953,0.
N, 2.1957374449, 1.2869141851,0.
C, 3.2981379166, 1.710883589, 0.
H, 4.3043394149, 2.0976548773,0.

C3 (Cl-H)

C, -1.2692102116, 0.8286667957, 0.
H, -0.1695584389, 0.7491244322, 0.
O, -1.9429770502, 1.8200572298, 0.
Cl, -1.9817680175,-0.8280929988, 0.
N, 2.021100659, 0.0984343008, 0.
C, 3.0605520674, -0.4624662362, 0.
H, 4.0099120718,-0.9729757535, 0.

C3 (Br-H)

C, -0.0291378191, 2.0445321167, 0.
H, -0.4439008179, 1.0217448207, 0.
O, -0.6143123068, 3.0891253585, 0.
Br, 1.9403280769, 1.9248762354, 0.
N, -0.6020946401,-1.2255314383, 0.
C, -0.3373033554,-2.3766293233, 0.
H, -0.0955838877,-3.4271824999, 0.

C3 (CH_3-H)

C, -0.4652691346, 2.9208916715, 0.
H, -0.931705499, 1.9099578235, 0.
O, -1.168983038, 3.9277205064, 0.
C, 1.0417235441, 2.9396336253, 0.
N, 0.5059022709,-0.4132239843, 0.
C, 0.4024127432,-1.5910873058, 0.
H, 0.3076775308,-2.6648036225, 0.
H, 1.4104721642, 2.3917287057, 0.8823036759
H, 1.4104721642, 2.3917287057,-0.8823036759
H, 1.4130937112, 3.973072032, 0.

C3 (NH_2-H)

C, -1.6836013619,-0.3627362762, 0.0009370823
H, -1.1703758458,-1.3479831908, 0.0016841896

O, -2.9107915896,-0.2563980706, 0.0010915605
N, 2.2915087589, 0.052060598, -0.0002220029
C, 3.442735175, -0.2099877422,-0.0002334941
H, 4.4937556859,-0.4499376112,-0.000243268
N, -0.8063700763, 0.6801635614,-0.0001454463
H, -1.173912458, 1.6234494793,-0.0008832449
H, 0.1957427119, 0.5228642523,-0.0002053761

C3 (CH_3-F)

C, -0.4775436347, 2.9368484975, 0.
H, -0.9435083643, 1.9254695497, 0.
O, -1.1822628396, 3.9426811079, 0.
C, 1.029532256, 2.9569456449, 0.
N, 0.5185123961,-0.3798879754, 0.
C, 0.4359611226,-1.5638895807, 0.
F, 0.3466643297,-2.8431898376, 0.
H, 1.3991617728, 2.410027637, 0.8825779882
H, 1.3991617728, 2.410027637, -0.8825779882
H, 1.4001176563, 3.9905797813, 0.

8. Tọa độ hình học của các phức tương tác giữa cytosine và guanine

C-G1

N, -2.2897205969,-0.64554432, -0.0118802008
C, -2.3314980998, 0.7009648649,-0.0186963248
H, -1.3756336592, 1.2081493108,-0.0283022156
C, -3.5267839627, 1.3463401086,-0.0152333229
H, -3.5872158764, 2.4225071968,-0.0339034093
C, -4.6910049614, 0.5152570232,-0.0007737601
N, -5.9304566867, 1.0996986275,-0.0393480965
H, -6.7036290947, 0.4867636175, 0.1603029705
H, -6.0242007785, 2.0553047676, 0.2544715616
N, -4.6545362493,-0.7984694739, 0.0134082767
C, -3.4494603375,-1.4571653181, 0.0019696142
O, -3.3231403462,-2.6693590958, 0.0093159246
H, -1.3896881011,-1.1128807758,-0.0159152069
N, 3.2546912776, 2.4056355922, 0.0059839372
C, 1.9221075589, 2.7682978339,-0.0011984356
H, 1.6161912249, 3.8008370974,-0.0020835646
N, 1.1223184443, 1.7385395841,-0.0064522446
C, 1.9613031719, 0.6415709347,-0.0029334323
C, 1.6651026504,-0.758368616, -0.0134387334
O, 0.5967353567,-1.3453753144,-0.0280757354
N, 2.8704103454,-1.5167624763,-0.0120392397
H, 2.7232720731,-2.5138263857,-0.0756589575
C, 4.1425442756,-1.01072703, 0.0021841768
N, 5.1714273531,-1.9138765756,-0.0535457705
H, 5.0274438853,-2.8270337685, 0.3440570935
H, 6.0769021832,-1.5126198493, 0.1279896214
N, 4.4055241633, 0.2706007849, 0.0187258834
C, 3.2931267324, 1.0390011821, 0.0040060958
H, 4.0541810543, 3.0159944731, 0.0089064948

C-G2

N, -2.2820292617, 0.2260609093, 0.0036480956
C, -2.8507672423, 1.4457257822, 0.0073637819
H, -2.1741904224, 2.2889374313, 0.0072593554
C, -4.202258293, 1.5775496021, 0.013167886
H, -4.676226941, 2.5455033665, 0.027634718
C, -4.9499473699, 0.358448838, 0.0114734899

N, -6.314802309, 0.4091180392, 0.0553398393
H, -6.7949990681,-0.4578315623,-0.1187078357
H, -6.7854097408, 1.256554394, -0.2049940893
N, -4.398975609, -0.8376084517, 0.0016132056
C, -3.0371307542,-0.9654456805, 0.0034797356
O, -2.4471971286,-2.0402507583,-0.0004058774
H, -1.2598033751, 0.1255796661, 0.0000854838
N,   1.9640996664,-2.1424843775,-0.0045573855
C,   0.6553755556,-1.7152256874,-0.0052127124
H, -0.1985376559,-2.3756040856,-0.0062667287
N, 0.5699214243, -0.4100937482,-0.0034733729
C,   1.8726606063, 0.0441259494,-0.0013594294
C, 2.3957562514, 1.3776890117,-0.0076432224
O, 1.8267032399, 2.452362831, -0.0180021706
N, 3.8260185421, 1.3347785892,-0.0088369743
H, 4.2607529901, 2.2429388396,-0.0793660892
C, 4.601250444,   0.2067065579,-0.0029822479
N, 5.9626808139, 0.3881977928,-0.0642810617
H, 6.344714485,   1.2073132699, 0.3794060141
H, 6.4844106054, -0.4556316394, 0.1107034761
N, 4.1101855704, -1.0039541439, 0.0089558963
C, 2.7562187217, -1.0261210944,-0.0029233662
H, 2.2881362544, -3.0945726411,-0.0066864139

C-G3

N, -5.2294146887,-0.5918137698,-0.0036922672
C, -5.4330542898, 0.7472986045,-0.0061246668
H, -6.4597450159, 1.0842873765,-0.0104642175
C, -4.3804431861, 1.5947052181,-0.0031455405
H, -4.5209597076, 2.663456366, -0.0048667976
C, -3.0681869546, 0.9986844378, 0.0025215863
N, -1.9803283701, 1.7868193598, 0.0064032612
H, -1.0466954558, 1.3688833464, 0.007027584
H, -2.0745997176, 2.7848428364, 0.0007183827
N, -2.8795228977,-0.3140678413, 0.0046481898
C, -3.9349810988,-1.1733618042, 0.0016985276
O, -3.8468754581,-2.3921677125, 0.0032322017
H, -5.9980934762,-1.2417372089,-0.0060582797
N,   1.3779012501,-1.8421620358,-0.0060150561
C,   0.2530317096,-1.0480304214,-0.0006938239
H, -0.7545516604,-1.4349640831,-0.0009761697
N,   0.5539879228, 0.224746204, 0.0051829451
C,   1.9334181294, 0.2743589615, 0.0039499351
C,   2.8275065073, 1.3938890489,-0.0002991914
O,   2.6043436167, 2.5892043346,-0.0055460742
N,   4.1819958436, 0.9298707716,-0.0066344416
H,   4.8649993253, 1.6695814859,-0.0767406783
C,   4.5899430576,-0.37623809, -0.0070225095
N,   5.9455413195,-0.6038011502,-0.0732614256
H,   6.5500403525, 0.0606534752, 0.3818411378
H,   6.1931020415,-1.5654514815, 0.0971192994
N,   3.76406001, -1.3877583489, 0.0031271701
C,   2.4630695827,-1.0091576277,-0.0040567738
H,   1.4046293087,-2.8475412519,-0.0121263075

C-G4

N,   4.0236115973,-1.7543409757,-0.1443619343
C,   5.2612382551,-1.2402039973, 0.042241928
H,   6.0845436509,-1.9393105372, 0.043016111

C, 5.4225748865, 0.0915878805, 0.2166317306
H, 6.3982913566, 0.5246053796, 0.3642326036
C, 4.2285222673, 0.8875726541, 0.1899550721
N, 4.3195464866, 2.2276730169, 0.3440170988
H, 3.4691750303, 2.7606411977, 0.4023826116
H, 5.185836603, 2.6676575312, 0.5904071305
N, 3.0221780134, 0.3814685257, 0.0063788651
C, 2.8601474289,-0.9574630919,-0.1662362969
O, 1.7824759192,-1.5180078132,-0.3361763445
H, 3.8775955871,-2.7430046263,-0.2722204351
N, -0.6109748012, 0.0965832356,-0.2511262812
C, -0.490405539, 1.4612296071,-0.3674871126
H, 0.4745241007, 1.9196747571,-0.4973702635
N, -1.6346498752, 2.0911578417,-0.3031477449
C, -2.5659316135, 1.0877603036,-0.1348312525
C, -3.9906292294, 1.1544551392, 0.0125985165
O, -4.7528304578, 2.1024926645, 0.0317625082
N, -4.5229895493,-0.1676675322, 0.1666697565
H, -5.5151336222,-0.1867132995, 0.3488907356
C, -3.8061957694,-1.332417798, 0.1755555739
N, -4.5206271569,-2.4964301583, 0.3974153356
H, -5.4368357396,-2.5447188092,-0.0199897896
H, -3.9644226173,-3.3191784538, 0.2235876186
N, -2.5126456666,-1.3843108346, 0.036990376
C, -1.9406003584,-0.1584229221,-0.1001860245
H, 0.1622248132,-0.5712128854,-0.2702640929

C-G5

N, 1.3719669486,-1.5593297112, 0.0309978566
C, 2.1338871776,-2.6704067284, 0.0339971409
H, 1.6028273895,-3.610646663, 0.0716641753
C, 3.487963491, -2.5834120724,-0.0099132458
H, 4.1105825251,-3.4632102363,-0.0155320478
C, 4.0293799735,-1.2630331191,-0.057207119
N, 5.3742133669,-1.0851290901,-0.1340291349
H, 5.7200452709,-0.1461572194,-0.0351787529
H, 6.0003267628,-1.8456292472, 0.0541545221
N, 3.2831140876,-0.171555443, -0.0555721251
C, 1.9325059978,-0.2786034496,-.0144657762
O, 1.1758687907, 0.704886756, -0.0116956486
H, 0.339540334, -1.6398363141, 0.0639308982
N, -5.4894777748, 0.3175106117, 0.0215800476
C, -5.6579193667,-1.056024364, 0.0448803398
H, -6.6371022773,-1.5048184746, 0.0334998814
N, -4.5281398609,-1.7016796804, 0.080810332
C, -3.5589689578,-0.715695801, 0.083375756
C, -2.1339020209,-0.7937259262, 0.1052426184
O, -1.4068800686,-1.7937309681, 0.1223467465
N, -1.5530546797, 0.4824403867, 0.1004916667
H, -0.5165458189, 0.5139143407, 0.0915126894
C, -2.2302426994, 1.6655138904, 0.0680069086
N, -1.4662643386, 2.7928503191, 0.1119240005
H, -0.4808803971, 2.7208111617,-0.0839687572
H, -1.9290738178, 3.6518232931,-0.1255529323
N, -3.5419305793, 1.758293082, 0.033292883
C, -4.1417083804,0.5507181304, 0.0465798474
H, -6.2052103274,1.0230524066, -0.0040756204

C-G6

N, 0.6331385608,-1.7391609289,-0.0001385786
C, 1.11963996, -2.8615801014, 0.5701107593
H, 0.3957746495,-3.6184859578, 0.837060728
C, 2.4489930627,-3.0067247071, 0.7893670687
H, 2.8529787379,-3.898819158, 1.2394884534
C, 3.2760877998,-1.9115516326, 0.380564054
N, 4.6229425892,-1.9969665894, 0.5243882882
H, 5.1606996909,-1.1675091957, 0.339701227
H, 5.0345083229,-2.7193857382, 1.0849844544
N, 2.8008811186,-0.8052357855,-0.1590782589
C, 1.4648106819,-0.6627473816,-0.3617756473
O, 0.9518578719, 0.351261812, -0.8372174546
H, -0.3721287598,-1.6457503259,-0.1750151843
N, -1.7475723029, 0.973636533, -0.5720483443
C, -2.47822693,   2.1369588051,-0.4950173627
H, -2.0089131203, 3.1021143739,-0.5844436412
N, -3.7570314354, 1.9335435656,-0.3104359213
C, -3.8828728122, 0.5626211109,-0.2621605247
C, -5.039567872, -0.264321649, -0.0819283051
O, -6.2094927205, 0.0071207586, 0.086379963
N, -4.6515805436,-1.6521338498,-0.1233146983
H, -5.422017902, -2.286417379, 0.0269988416
C, -3.3911583332,-2.1399265621,-0.2912356004
N, -3.2396907458,-3.5131509599,-0.2531383627
H, -4.0347161992,-4.0589297757,-0.5453489925
H, -2.3801098376,-3.826636563, -0.6747638447
N, -2.3412460729,-1.3755398671,-0.4384890727
C, -2.6392565397,-0.0412300154,-0.4225084102
H, -0.733812989, 0.8535170738,-0.7100617929

C-G7

N, 4.6719803933, 0.4641019704,0.
C, 4.9663124077,-0.8891451482,0.
H, 5.9828260089,-1.2456775879,0.
N, 3.9006541276,-1.6359742851,0.
C, 2.8441982546,-0.7423930923,0.
C, 1.4334296653,-0.9523264836,0.
O, 0.8068329682,-2.0169800243,0.
N, 0.7341510308, 0.2669677356,0.
H, -0.2913858485, 0.1849862217,0.
C, 1.2980937999, 1.516470341, 0.
N, 0.4503071627, 2.5646272986,0.
H, -0.5613087394, 2.4544738985,0.
H, 0.8573464677, 3.4808486055,0.
N, 2.6029671036, 1.7192176498,0.
C, 3.3073923577, 0.5728162883,0.
H, 5.3192561709, 1.2331469215,0.
N, -4.3353757319, 0.9216466368,0.
C, -4.9408535023,-0.2930237785,0.
H, -6.0209438017,-0.2958770076,0.
C, -4.2020033596,-1.4235022908,0.
H, -4.6668025237,-2.3958863541,0.
C, -2.7703886463,-1.2704260132,0.
N, -1.9733763763,-2.3401711635,0.
H, -0.9469355407,-2.2301637434,0.
H, -2.3696863206,-3.2617722842,0.
N, -2.1948535646,-0.0662060864,0.
C, -2.9369843173, 1.0668740846,0.

```
O,   -2.4654674251, 2.2037554085,0.
H,   -4.8674373407, 1.7765154722,0.
```