

LIÊN KẾT HIĐRO CHUYỂN DỜI XANH VÀ TƯƠNG TÁC AXIT BAZƠ LEWIS TRONG CÁC PHỨC CỦA HCZZH (Z=O, S) VỚI CO₂

Nguyễn Ngọc Trí¹, Nguyễn Mai Phương², Nguyễn Tiến Trung^{1,*}

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Quy Nhơn, Địa chỉ?

²Trường THPT chuyên Tỉnh Lào Cai, Địa chỉ

*Email: nguyentientrung@qnu.edu.vn

Đến Tòa soạn: 15/6/2011; Chấp nhận đăng: 3/6/2013

TÓM TẮT

Tương tác giữa HCZZH (Z=O, S) với CO₂ thu được 3 dạng hình học bền, đó là **P1**, **P2** và **P3**. Năng lượng tương tác hiệu chỉnh ZPE và BSSE tại mức MP2/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-31+G(d,p) trong khoảng -5,3 to -12,3 kJ.mol⁻¹. Nhìn chung, độ bền của các phức do đóng góp của tương tác axit-bazơ Lewis hoặc tương tác chalcogen. Độ bền các dạng phức giảm từ **P1** đến **P2** và cuối cùng là **P3**. Đáng chú ý, tương tác giữa HCOOH với CO₂ thu được phức **P1** bền nhất và độ bền do liên kết hiđro chuyển dời đỏ O-H...O đóng góp. Kết quả phân tích NBO cho thấy, liên kết C-H rút ngắn và tần số dao động hóa trị tăng so với trong monome tương ứng được quyết định chính do sự tăng phần trăm đặc tính s của C tham gia liên kết hiđro.

Từ khoá: liên kết hiđro chuyển dời xanh, phân tích NBO, tương tác axit-bazơ Lewis.

1. GIỚI THIỆU

CO₂ là tác nhân gây hiệu ứng nhà kính nhưng có nhiều ứng dụng trong hóa học và công nghiệp, vượt trội các dung môi hữu cơ độc hại nhờ vào tính rẻ, không độc, có nhiều trong môi trường [1]. Vì vậy việc nghiên cứu tìm hiểu bản chất của các tương tác cũng như khả năng hòa tan của các chất ưa CO₂ với CO₂ nhằm hạn chế tác hại của CO₂ và tăng tính có lợi của nó là quan trọng và cấp thiết. Trong số những tương tác đó, tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hiđro đóng vai trò nổi trội hơn cả. Một số nghiên cứu gần đây cho thấy khả năng hòa tan của các hợp chất cacbonyl và thiocarbonyl trong CO₂ bão hòa là rất tốt [2, 3]. Tuy nhiên bản chất của quá trình này chưa được giải thích một cách hợp lí. Vì vậy, nghiên cứu hiện tại nhằm làm rõ tương tác axit-bazơ Lewis, liên kết hiđro và sự tương quan giữa chúng đến khả năng hòa tan của các chất chứa nhóm cacbonyl, thiocarbonyl trong CO₂. Trên cơ sở đó định hướng tìm ra vật liệu tốt nhất để hòa tan CO₂, góp phần bảo vệ môi trường.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

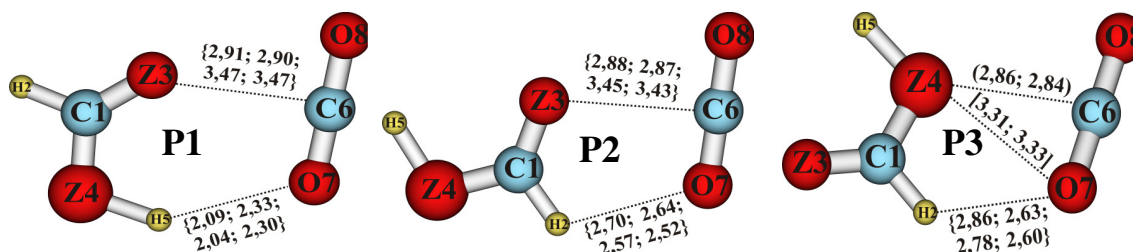
Hình học các monome và phức được tính ở mức lí thuyết MP2/6-31+G(d,p). Tần số dao động hóa trị tính ở cùng mức lí thuyết để xác định các dạng hình học thu được là cực tiểu năng lượng trên bề mặt thế năng. Năng lượng dao động điểm không (ZPE) được lấy ở MP2/6-

31+G(d,p); năng lượng điểm đơn và BSSE được tính ở mức cao là MP2/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-31+G(d,p). Năng lượng tương tác được hiệu chỉnh ZPE (ΔE) và cả hai ZPE + BSSE (ΔE^*). Sự hình thành liên kết hydro và tương tác axit-bazơ Lewis trong các phức được minh chứng qua phân tích AIM và phân tích NBO. Tất cả các thông số trên được tính bằng phần mềm Gaussian 03 (E.01) [4], phần mềm AIM 2000 [5] và phần mềm NBO 5.G [6].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc hình học, năng lượng tương tác

Ba dạng hình học bền (**P1**, **P2**, **P3**) của các phức khảo sát được chỉ ra ở hình 1, tất cả đều thuộc nhóm điểm đối xứng C_s . Năng lượng tương tác của các phức liệt kê ở bảng 1. Để đơn giản chúng tôi ký hiệu các monome HCOOH, HCOSH, HCSOH và HCSSH lần lượt là OO, OS, SO và SS. Bốn giá trị khoảng cách tương tác (trong dấu { }) ghi trên hình giữa mỗi cặp nguyên tử tương tác của mỗi dạng phức lần lượt tương ứng với bốn phức OO, OS, SO và SS tương tác với CO_2 . Trong hình học **P3** giá trị trong () lần lượt đối với sự tiếp xúc O4...C6 của OO... CO_2 và SO... CO_2 ; trong ngoặc [] lần lượt đối với sự tiếp xúc S4...O7 của OS... CO_2 và SS... CO_2 .



Hình 1. Dạng hình học bền của các phức giữa HCZZH (Z=O, S) với CO_2 (đơn vị độ dài là Å).

Bảng 1. Năng lượng tương tác của các phức dạng **P1**, **P2**, **P3** (ΔE và ΔE^*) ($kJ.mol^{-1}$).

Phức	P1				P2				P3			
	OO	OS	SO	SS	OO	OS	SO	SS	OO	OS	SO	SS
ΔE	-15,6	-13,0	-15,5	-12,8	-10,5	-11,6	-10,9	-12,4	-8,6	-7,2	-9,4	-7,8
ΔE^*	-12,3	-10,3	-11,8	-9,7	-8,2	-8,9	-8,2	-9,4	-6,6	-5,3	-6,9	-5,6

Kết quả bảng 1 cho thấy năng lượng tương tác của các phức đều âm lớn, khi hiệu chỉnh ZPE và khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE, minh chứng các phức hình thành khá bền. Như vậy, các monome khảo sát có khả năng hòa tan tốt trong dung môi CO_2 bão hòa. Trị số độ lớn năng lượng tương tác ở các dạng phức theo thứ tự **P1** > **P2** > **P3** (khi hiệu chỉnh ZPE và khi hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE), cho thấy các phức dạng **P1** bền nhất và phức dạng **P3** kém bền nhất. Trong đó phức của OO... CO_2 (dạng **P1**) có năng lượng tương tác âm nhất ($-12,3 kJ.mol^{-1}$) nên bền nhất, còn phức OS... CO_2 (dạng **P3**) có năng lượng tương tác ít âm nhất ($-5,3 kJ.mol^{-1}$) nên kém bền nhất. Kết quả đạt được cho thấy phức giữa HCOOH với CO_2 bền hơn hầu hết các phức của tương tác giữa một số hợp chất cacbonyl, hidrocarbon, dẫn xuất của hidrocarbon hay CO_2 với CO_2 trong nhiều nghiên cứu trước đây [2, 3, 7, 8]. Như vậy có thể sử dụng axit fomic (HCOOH) và các dẫn xuất thế của nó để tiếp tục nghiên cứu khả năng hòa tan trong CO_2 nhằm bảo vệ môi

trường. Từ hình 1 thấy rằng khoảng cách tiếp xúc O(S) (HCZZH) với C6(O7) (CO₂) và H2 với O7 (CO₂) trong các dạng **P1**, **P2** và **P3** hầu hết đều nhỏ hơn hoặc xấp xỉ tổng bán kính van der Waals tương ứng giữa O và C (3,22 Å), S và C (3,50 Å), S và O (3,32 Å), H và O (2,72 Å). Do vậy, chúng tôi đề nghị có sự tạo thành tương tác axit-bazơ Lewis (hoặc tương tác chacolgen) và liên kết hydro giữa các cặp tiếp xúc tương ứng trong các dạng phức trên. Sự hình thành các loại tương tác này còn được xác nhận do sự lệch góc $\angle\text{OCO}$ (CO₂) khỏi 180° (còn khoảng 178-179°) và sự thay đổi độ dài liên kết C=O (CO₂) khi phức hình thành. Ở phức OO...CO₂, SO...CO₂ (dạng **P3**) khoảng cách liên kết hydro giữa H2 với O7 (lần lượt là 2,86 và 2,78 Å), ở phức SS...CO₂ (dạng **P3**) khoảng cách S4...O7 (3,33 Å) hơi lớn hơn tổng bán kính van der Waals của H và O; S và O tương ứng là do có sự hỗ trợ của tương tác axit-bazơ Lewis hoặc liên kết hydro trong các phức. Do vậy, độ bền của các phức dạng **P1**, **P2**, **P3** được đóng góp bởi tương tác axit-bazơ Lewis (hoặc tương tác chacolgen) và liên kết hydro.

3.2. Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị và cường độ hồng ngoại

Sự thay đổi độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị và cường độ hồng ngoại của liên kết C-H hay O(S)-H tham gia trong liên kết hydro ở các phức so với monome tương ứng chỉ ra ở bảng 2.

Bảng 2. Sự thay đổi độ dài liên kết (Δr , Å), tần số dao động hóa trị (Δv , cm⁻¹) và cường độ hồng ngoại (ΔI , km.mol⁻¹) của liên kết C-H hoặc Z-H (Z=O, S) tham gia trong liên kết hydro.

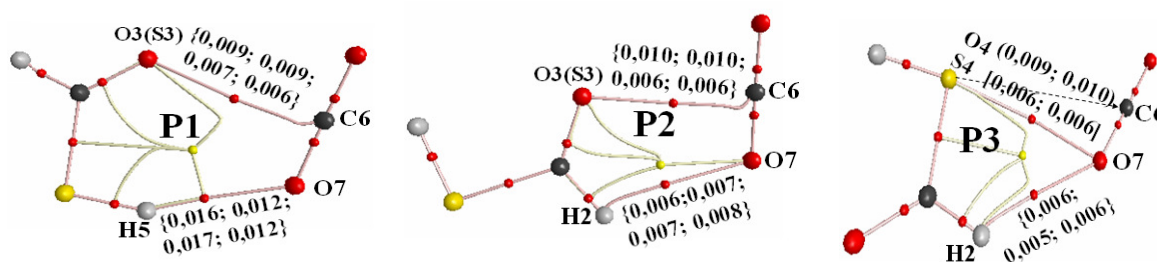
	OO			OS			SO			SS		
	Δr	Δv	ΔI	Δr	Δv	ΔI	Δr	Δv	ΔI	Δr	Δv	ΔI
P1	0,0026	-43,9	152,2	0,0015	-8,9	24,1	0,0019	-30,3	191,4	0,0011	-1,4	20,7
P2	-0,0006	11,8	-14,6	-0,0014	22,0	-24,4	-0,0003	8,9	-5,2	-0,0003	10,7	-3,8
P3	-0,0005	8,6	-12,9	-0,0026	36,6	-21,9	-0,0003	6,8	-5,5	-0,0016	25,8	-4,6

*Các thông số ứng với dạng hình học **P1** thuộc liên kết Z-H (Z=O, S)

Kết quả bảng 2 cho thấy độ dài liên kết C-H trong **P2** và **P3** rút ngắn trong khoảng -0,0003 đến -0,0026 Å, tương ứng với đó là sự tăng tần số dao động hóa trị (6,8 - 36,6 cm⁻¹) và sự giảm cường độ hồng ngoại (3,8 - 24,4 km.mol⁻¹). Như vậy, liên kết hydro kiểu C-H...O trong các phức dạng **P2**, **P3** đều thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh [9]. Nhìn chung, sự chuyển dời xanh mạnh nhất ở dạng phức **P3**, đặc biệt là ở phức OS...CO₂ và phức SS...CO₂ (độ dài liên kết C-H rút ngắn 0,0026 và 0,0016 Å, tần số dao động hóa trị tăng 36,6 và 25,8 cm⁻¹ tương ứng). Trái lại, liên kết hydro chuyển dời đỏ mạnh kiểu O-H...O và kiểu S-H...O được tìm thấy ở **P1**. Thật vậy, khi hình thành phức độ dài liên kết O-H và S-H tăng với trị số khá lớn so với trong monome tương ứng. Cùng với sự kéo dài liên kết đó là sự giảm tần số dao động hóa trị và tăng cường độ hồng ngoại (bảng 2). Sự chuyển dời đỏ của liên kết O-H mạnh hơn nhiều so với liên kết S-H. Cụ thể, đối với liên kết O-H, khi phức hình thành thì độ dài liên kết tăng khoảng 0,0019 - 0,0026 Å, tần số dao động giảm khoảng 30,3 - 43,9 cm⁻¹ và cường độ hồng ngoại tăng khoảng 152,2 - 191,4 km.mol⁻¹; trong khi đối với liên kết S-H thì độ dài liên kết chỉ tăng khoảng 0,0011 - 0,0015 Å, tần số dao động hóa trị giảm khoảng 1,4 - 8,9 cm⁻¹ và cường độ hồng ngoại tăng khoảng 20,7 - 24,1 km.mol⁻¹ khi phức hình thành. Liên kết hydro chuyển dời đỏ O-H...O và S-H...O rất bền này làm cho dạng phức **P1** bền nhất trong tất cả các phức của sự tương tác giữa HCZZH với CO₂.

3.3. Phân tích AIM và phân tích NBO

Để minh chứng rõ hơn cho sự tồn tại cũng như độ bền của liên kết hydro, tương tác axit-bazơ Lewis và tương tác chacolgen chúng tôi tiếp tục thực hiện phân tích AIM và phân tích NBO cho các dạng phức ở hình 1 và các monome HCZZH (Z=O, S). Hình học topo của các điểm tới hạn (BCP: hình cầu nhỏ màu đỏ, RCP: hình cầu nhỏ màu vàng) trong các phức được chỉ ra ở hình 2. Bốn giá trị mật độ electron (trong dấu { }) ghi trên hình giữa mỗi cặp nguyên tử tương tác của mỗi dạng phức lần lượt tương ứng với bốn phức OO, OS, SO và SS tương tác với CO₂. Ngoại trừ trong hình học **P3**, giá trị trong () ứng với sự tiếp xúc O4...C6 trong 2 phức OO...CO₂, SO...CO₂, giá trị trong [] ứng với sự tiếp xúc S4...O7 tương ứng với hai phức OS...CO₂ và SS...CO₂.



Hình 2. Phân tích AIM cho các dạng phức **P1**, **P2**, **P3** tại MP2/6-31+G(d,p).

Từ hình 2 cho thấy có sự tồn tại các BCP của những sự tiếp xúc O3(4)(S3)...C6, H2(5)...O7 hay S4...O7 trong các dạng phức ở hình 1, ngoại trừ không thấy xuất hiện BCP của sự tiếp xúc H2...O7 trong phức OO...CO₂ (dạng **P3**) là do khoảng cách tương tác khá lớn so với tổng bán kính van der Waals của H và O. Các giá trị mật độ electron tại những BCP này (0,005-0,017 au) đều thuộc giới hạn tiêu biểu cho sự hình thành tương tác không cộng hóa trị (0,002-0,035 au) [10]; đồng thời giá trị Laplacian tại các BCP này đều dương và trong khoảng 0,02-0,06 au. Như vậy những sự tiếp xúc O3(4)...C6 và S3...C6 là tương tác axit-bazơ Lewis; H2(5)...O7 là liên kết hydro và S4...O7 là tương tác chacolgen. Giá trị mật độ electron tại các BCP ở liên kết hydro kiểu O4(S4)-H5...O7 lớn nhất, lớn hơn nhiều so với tương tác axit-bazơ Lewis kiểu C1=O3(4)...C6 hay C1=S3...C6 và lớn hơn nhiều so với liên kết hydro kiểu C1-H2...O7, tương tác chacolgen C1=S4...O7. Vì vậy trong việc làm bền phức thì liên kết hydro kiểu O4(S4)-H5...O7 đóng vai trò nổi trội hơn, sau đó tới tương tác axit-bazơ Lewis rồi đến liên kết hydro kiểu C-H...O hay tương tác chacolgen. Ở dạng **P1**, giá trị mật độ electron tại các BCP của O4-H5...O7 lớn hơn nhiều so với S4-H5...O7 cho thấy liên kết hydro kiểu O-H...O bền hơn kiểu S-H...O. Bên cạnh đó, giá trị mật độ electron tại các BCP O3...C6 lớn hơn so với S3...C6 minh chứng rằng tương tác giữa O3 với C6 bền hơn giữa S3 với C6. Mặt khác, giá trị mật độ electron tại các BCP của O4...C6 lớn hơn nhiều so với ở S4...O7 và H2...O7 (ở dạng **P3**) nên làm cho tương tác axit-bazơ Lewis kiểu C1=O4...C6 bền hơn tương tác chacolgen kiểu C1=S4...O7 và liên kết hydro C1-H2...O7. Kết quả độ bền của các dạng phức **P1**, **P2**, **P3** biến đổi như phân tích ở 3.1. Kết quả phân tích AIM còn cho thấy mật độ electron tại BCP của H2...O7 ở dạng phức **P2** lớn hơn so với ở **P3** nên làm cho liên kết hydro tạo thành trong **P2** bền hơn trong **P3**, phù hợp với độ dài liên kết hydro trong các phức dạng **P2** nhỏ hơn dạng **P3** (khoảng cách H2...O7 trong **P2** và **P3** tương ứng là 2,52-2,70 và 2,60-2,86 (Å)) (hình 1).

Để làm rõ hơn về sự thay đổi độ dài liên kết O(S)-H và C-H có mặt trong liên kết hydro ở các phức so với trong monome tương ứng, chúng tôi tiến hành phân tích NBO tại MP2/6-

31+G(d,p). Kết quả phân tích NBO cho các phức dạng **P1** cho thấy, khi hình thành phức, giá trị mật độ electron tại orbital xích ma phản liên kết $\sigma^*(O(S)-H)$ đều tăng lên (trong khoảng 0,0052 – 0,0089 e). Điều này làm cho liên kết O(S)-H tham gia trong liên kết hydro trong các phức dạng **P1** trở nên kém bền hơn so với monome ban đầu, phù hợp với kiểu liên kết hydro chuyển dời đỏ. Do vậy, một lần nữa khẳng định liên kết hydro kiểu O(S)-H \cdots O tạo thành trong các phức đều thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ. Thực hiện phân tích NBO cho các monome và phức dạng **P2**, **P3** để làm rõ hơn liên kết hydro chuyển dời xanh trong **P2** và **P3**, kết quả được nêu ở bảng 3.

Bảng 3. Phân tích NBO ở MP2/6-31+G(d,p).

Phức	P2				P3			
	OO	OS	SO	SS	OO	OS	SO	SS
$\Delta\sigma^*(C1-H2)$	-0,0010	-0,0015	0,0001	0,0003	-0,009	-0,0021	-0,0003	-0,0010
$\Delta\%s(C1)$	0,22	0,24	0,34	0,33	0,31	0,59	0,32	0,46

Kết quả bảng 3 thấy rằng khi hình thành phức nhìn chung mật độ electron ở orbital xích ma phản liên kết $\sigma^*(C1-H2)$ (HCZZH) trong các phức **P2**, **P3** đều giảm so với monome tương ứng ($\sigma^*(C1-H2) < 0$), ngoại trừ tăng nhẹ ở phức SO \cdots CO₂ (0,0001 e) và SS \cdots CO₂ (0,0003 e) (dạng **P2**). Điều này được giải thích là do ở các phức SO \cdots CO₂ và SS \cdots CO₂ (dạng **P2**) có năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử chuyển electron từ n(O7) đến $\sigma^*(C1-H2)$ (giá trị tương ứng là 4,77; 6,35 kcal.mol⁻¹) lớn hơn độ giảm năng lượng tương tác siêu liên hợp nội phân tử chuyển electron về $\sigma^*(C1-H2)$ từ các thành phần thích hợp trong mỗi monome (giá trị tương ứng là -3,26; -5,52 kcal.mol⁻¹) gây nên. Bên cạnh đó phần trăm đặc tính s của nguyên tử C1 ở liên kết C1-H2 trong các phức đều tăng ($\Delta\%s > 0$). Tuy nhiên sự tăng phần trăm đặc tính s ($\Delta\%s(C1)$) ở dạng **P3** (0,31-0,59 %) lớn hơn dạng **P2** (0,22-0,34 %), phù hợp với sự chuyển dời xanh mạnh hơn ở **P3** so với trong **P2** như phân tích ở 3.2. Mặt khác, giá trị mật độ electron tổng (EDT) ở các phức dạng **P2** và **P3** trong khoảng 0,001-0,008 (e) đều nhỏ hơn 0,01e-ngưỡng do Hobza đề xuất cho liên kết hydro chuyển dời xanh [9] nên một lần nữa minh chứng các liên kết hydro trong các dạng phức **P2**, **P3** đều thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh. Như vậy kết quả phân tích NBO cho thấy sự chuyển dời xanh của liên kết C-H trong **P2** và **P3** được đóng góp bởi sự tăng phần trăm đặc tính s ở nguyên tử C1 và sự giảm mật độ electron ở $\sigma^*(C1-H2)$; trong đó sự tăng phần trăm đặc tính s của C1 đóng vai trò quyết định cho việc rút ngắn liên kết C1-H2 và gia tăng tần số dao động hóa trị tương ứng.

4. KẾT LUẬN

Kết quả tối ưu hình học thu được 12 phức bền thuộc 3 dạng **P1**, **P2** và **P3** như hình 1. Năng lượng tương tác tính được tại mức lý thuyết cao MP2/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-31+G(d,p) với hiệu chỉnh ZPE và BSSE trong khoảng -5,3 đến -12,3 kJ.mol⁻¹. Phức dạng **P1** bền nhất, dạng **P3** kém bền nhất. Nhìn chung độ bền của phức dạng **P1** được quyết định chính bởi liên kết hydro chuyển dời đỏ kiểu O-H \cdots O và S-H \cdots O. Đáng chú ý, bên cạnh liên kết hydro còn có tương tác chacolgen hoặc tương tác axit-bazơ Lewis đóng vai trò làm bền phức. Kết quả cho thấy khả năng hòa tan trong CO₂ của HCOOH là lớn nhất và của HCSSH là nhỏ nhất (xét đối với dạng bền nhất **P1**). Trong 3 dạng phức bền được phát hiện, có hai dạng phức có tồn tại liên kết hydro chuyển dời xanh, đó là dạng **P1** và **P2**. Sự chuyển dời xanh của liên kết C-H tham gia trong liên kết hydro (ở **P2**, **P3**) là do sự tăng phần trăm đặc tính s ở nguyên tử C quyết định.

Lời cảm ơn. Công trình được hoàn thành dưới sự tài trợ của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) với mã số **104.03-2012.12** và đề tài cấp Trường với mã số **T2011.295.05**

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Eckert C. A., Knutson B. L., and Debenedetti P. G. - Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing, *Nature* **383** (1996) 313-318.
2. Raveendran P. et al. - Cooperative C-H...O Hydrogen Bonding in CO₂-Lewis Base Complexes: Implications for Solvation in Supercritical CO₂, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12590-12599.
3. Kim K. H. and Kim Y. - Theoretical Study for Lewis Acid-Base Interactions and C-H...O Weak Hydrogen Bonding in Various CO₂ Complexes, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 1596-1603.
4. Frisch M. J. et al. - Gaussian 03 (Revision E.01), Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2008.
5. Biegler-König F. - AIM 2000, University of Applied Sciences: Bielefeld, Germany, 2000.
6. Weinhold F. et al. - GenNBO 5.G, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, 2001.
7. Blatchford M. A., Raveendran P. and Wallen S. L. - Raman Spectroscopic Evidence for Cooperative C-H...O Interaction in the Acetaldehyde-CO Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (50) (2002) 14818-14819.
8. Blatchford M. A., Raveendran P. and Wallen S. L. - Spectroscopic Studies of Model Carbonyl Compound in CO₂: Evidence for Cooperative C-H...O Interaction, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 10311-10323.
9. Hobza P. and Havlas Z. - Blue-Shifting Hydrogen Bonds, *Chem. Rev.* **100** (2000) 4253-4264.
10. Popelier P. - Atoms in Molecules, Pearson Education Ltd.: Essex, U.K., 2000.

ABSTRACT

BLUE-SHIFTING HYDROGEN BOND AND LEWIS ACID-BASE INTERACTION IN THE COMPLEXES OF HCZZH (Z=O, S) AND CO₂

Nguyen Ngọc Trí¹, Nguyen Mai Phuong², Nguyen Tien Trung^{1,*}

¹*Faculty of Chemistry, Quy Nhon University, Address?*

²*Lao Cai Senior High School for Gifted Student, Address?*

*Email: nguyentien trung@qnu.edu.vn

Three stable geometries **P1**, **P2** and **P3** of the interaction between HCZZH (Z=O, S) and CO₂ were observed at the MP2/6-31+G(d,p) level of theory. Interaction energies for all the complexes corrected by both ZPE and BSSE, which were estimated at the MP2/6-311++G(3df,2pd)//MP2/6-31+G(d,p) high level of theory, range from -5,3 to -12,3 kJ.mol⁻¹. In

general, the strength of examined complexes was contributed by hydrogen bond and Lewis acid-base interaction or chalcogen interaction upon the complexation. The ordering of decreasing strength is from **P1** via **P2** and finally to **P3**. It is remarkable that the highest solubility of HCOOH in CO₂ with P1 form was significantly contributed by the O-H...O red-shifting hydrogen bond. NBO analysis showed that the contraction of C-H bond length and the blue shift of its corresponding stretching frequency, as compared to that in the relevant monomer, in the **P2**, **P3** forms are mainly determined by the increase in the s-character percentage of C(H)-hybridized orbital.

Keywords: blue-shifting hydrogen bond, NBO analysis, Lewis acid-base interaction.

Ý kiến TBT:

Đề nghị bổ sung địa chỉ cơ quan