

## ẢNH HƯỞNG CỦA NHÓM THẾ ĐẾN LIÊN KẾT HIĐRO CHUYỂN DỜI XANH TRONG CÁC PHỨC CỦA SỰ TƯƠNG TÁC GIỮA RCHO VỚI CH<sub>3</sub>CHO (R = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>)

Nguyễn Thị Thu Trang<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Trí<sup>2</sup>, Nguyễn Mai Phượng<sup>3</sup>, Nguyễn Tiến Trung<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên – Trường Đại học Hải Phòng

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Phòng Thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng - Trường Đại học Quy Nhơn

<sup>3</sup>Trường THPT chuyên tỉnh Lào Cai

Đến Tòa soạn 26-5-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

### Abstract

Nine stable structures of the interactions between CH<sub>3</sub>CHO and RCHO (R = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>) on the potential energy surface are obtained theoretically. Their interaction energies with both ZPE and BSSE corrections at the CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p) level of theory range from -7.47 to -12.99 kJ.mol<sup>-1</sup>. The substituents of one H atom in HCHO by one of halogens (F, Cl, Br) or CH<sub>3</sub> group, or NH<sub>2</sub> one make the strength of obtained complexes enhanced. In addition, the strength ordering of the complexes decreases in the order of the halogen (Br, Cl, F) derivatives via NH<sub>2</sub> group and finally to CH<sub>3</sub> group. The blue shifting of CH valence bond in the C-H...O and C-H...X (X = F, Cl, Br) hydrogen bonds decreases when replacing one H atom by one halogen atom, however it increases in the CH<sub>3</sub> and NH<sub>2</sub> derivative complexes. It is noteworthy that the blue shifting of CH bond in the various halogen-substituted complexes differs slightly.

**Keywords.** Blue-Shifting Hydrogen Bond, Stability of Complexes, C-H Covalent Bond, Interactions.

### 1. GIỚI THIỆU

Liên kết hiđro có tầm quan trọng rất lớn trong hóa học, sinh học và cả y học [1]. Gần đây, việc phát hiện liên kết hiđro chuyển dời xanh đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học để làm rõ bản chất thật sự của nó. Fomandehit (HCHO), axetandehit (CH<sub>3</sub>CHO) là những andehit đơn giản nhất và có nhiều ứng dụng hơn các andehit khác. Những dime XCHO...XCHO (X = H, CH<sub>3</sub>, F, Cl, Br, I) đã được nghiên cứu bằng lý thuyết và cho thấy có sự rút ngắn độ dài liên kết C-H, chuyển dời xanh của tần số dao động hóa trị tương ứng khi phức hình thành [2]. Hơn nữa, các phức HCHO...HCHO, FCHO...FCHO cũng đã được thực nghiệm xác nhận sự tồn tại liên kết hiđro chuyển dời xanh kiểu C-H...O và C-H...F [3]. Tuy nhiên, cả lý thuyết và thực nghiệm đều chưa nghiên cứu việc thế 1 nguyên tử H trong HCHO bởi các nhóm thế khác nhau ảnh hưởng đến mức độ chuyển dời xanh của liên kết C-H còn lại khi tham gia liên kết hiđro trong các phức giữa RCHO (R = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>) và CH<sub>3</sub>CHO. Hơn nữa cần thiết xem xét mức độ ảnh hưởng của các liên kết

hiđro C-H...F, C-H...Cl, C-H...Br và C-H...O đến độ bền của các phức.

### 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Sử dụng mức lý thuyết MP2/6-311++G(d,p) để tối ưu hình học, tính tần số dao động hóa trị và năng lượng dao động điểm không (ZPE: zero point energies) của các phức và monome. Năng lượng điểm đơn và BSSE (basis set superposition errors) được tính ở mức rất cao là CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p).

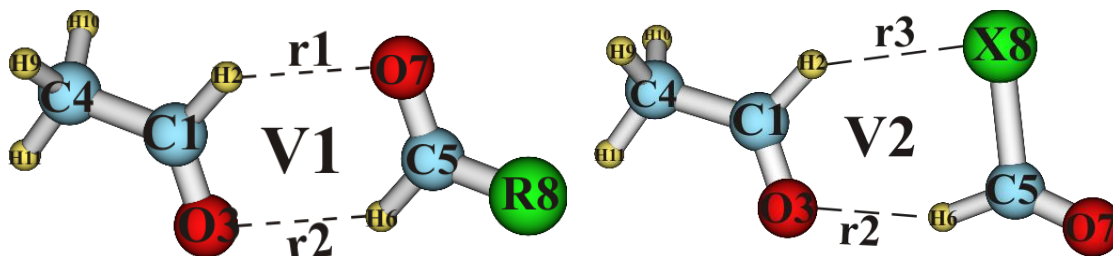
Năng lượng tương tác được hiệu chỉnh ZPE ( $\Delta E$ ) và hiệu chỉnh cả hai ZPE và BSSE ( $\Delta E^*$ ). Độ bền các phức được đánh giá dựa vào độ bền của liên kết hiđro kiểu C-H...O và C-H...X (X = F, Cl, Br). Tất cả các thông số trên được tính bằng phần mềm Gaussian 03 (E.01) [4], phần mềm AIM 2000 [5] và phần mềm GenNBO 5.G [6].

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Dạng hình học và năng lượng tương tác

Thực hiện tối ưu hình học tại mức MP2/6-311++G(d,p) cho các phức giữa RCHO với CH<sub>3</sub>CHO, chúng tôi thu được 9 cấu trúc bền thuộc 2 dạng hình học khác nhau là **V1** và **V2** (hình 1). Hầu hết các phức đều thuộc nhóm điểm đối xứng C<sub>s</sub>, ngoại trừ phức CH<sub>3</sub>CHO...CH<sub>3</sub>CHO (**V1**) thuộc nhóm điểm đối xứng C<sub>2h</sub> và NH<sub>2</sub>CHO...CH<sub>3</sub>CHO

(**V1**) thuộc nhóm điểm đối xứng C<sub>1</sub>. Năng lượng tương tác của các phức ( $\Delta E$ ,  $\Delta E^*$ , kJ.mol<sup>-1</sup>), khoảng cách tiếp xúc của các nguyên tử tương tác (r1, r2 và r3, Å), entanpi tách proton trong các monome (DPE(C-H), kJ.mol<sup>-1</sup>), ái lực proton tại O và X (PA(O), PA(X), kJ.mol<sup>-1</sup>) tập hợp ở bảng 1.



Hình 1: Dạng hình học bền của các phức RCHO...CH<sub>3</sub>CHO (R = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>; X = F, Cl, Br)

Bảng 1: Các thông số tiêu biểu khi phức hình thành tại MP2/6-311++G(d,p)

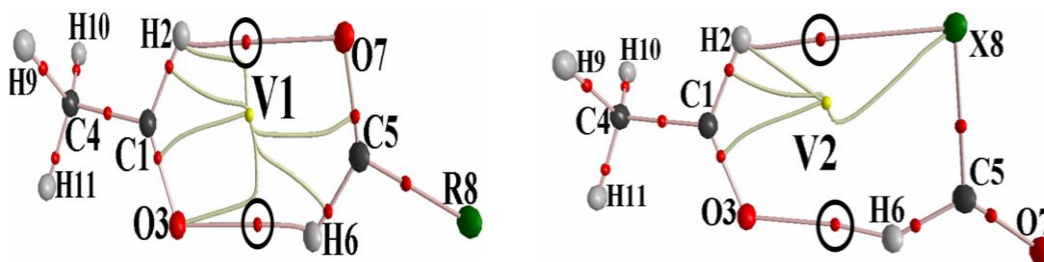
Phức	$\Delta E$	$\Delta E^*$	r1 hoặc r3	r2	DPE(C-H)	PA(O, X)	
<b>V1</b>	R=H	-12,10	-7,47	2,52	2,59	1616,15	-678,0
	R=F	-16,88	-12,63	2,37	2,72	1464,87	-626,6
	R=Cl	-17,71	-11,88	2,34	2,70	1327,79	-664,1
	R=Br	-17,85	-12,57	2,34	2,72	1281,20	-669,2
	R=CH <sub>3</sub>	-13,20	-8,74	2,53	2,53	1704,25	-737,5
	R=NH <sub>2</sub>	-15,74	-11,21	2,48	2,48	1662,78	-798,7
<b>V2</b>	X=F	-15,90	-11,59	2,69	2,31		-646,1 <sup>a)</sup>
	X=Cl	-18,02	-11,70	3,10	2,24		-653,3 <sup>a)</sup>
	X=Br	-18,82	-12,99	3,24	2,18		-658,1 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>ái lực proton tại X (PA(X)).

Nhìn vào bảng 1 và hình 1 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** thì 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, chúng tôi dự đoán rằng có sự hình thành liên kết hydro H2...X8 và độ bền của liên kết này do sự “bổ trợ dương” của liên kết hydro C5-H6...O3.

Để chứng minh xa hơn sự tồn tại cũng như độ bền của liên kết hydro chúng tôi thực hiện phân tích hình học topo dựa theo thuyết AIM cho các dạng phức **V1** và **V2**.



Hình 2: Hình học topo của các điểm tới hạn trong các dạng phức **V1** và **V2**

Từ hình 2 thấy xuất hiện hai điểm tới hạn liên kết (BCP) của sự tiếp xúc giữa H2...O7 và H6...O3 (V1), H2...X8 và H6...O3 (V2); và một điểm tới hạn vòng (RCP) trong mỗi dạng hình học V1 và V2. Đây là bằng chứng về sự tồn tại các tương tác giữa các tiếp xúc và cấu trúc vòng ở các phức. 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 [7]. Vì vậy, những sự tiếp xúc đề cập ở trên đều là các liên kết hydro.

Từ hình 1 cho thấy, độ bền của các dạng phức V1, V2 là do sự đóng góp của hai liên kết hydro kiểu C5-H6...O3 và C1-H2...O7(X8) (X = F, Cl, Br) [2, 3]. Đối với dạng V1, khi chỉ hiệu chỉnh ZPE, độ bền các phức giảm theo thứ tự các dẫn xuất Br > Cl > F > NH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub> > 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<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub> > H (xem kết quả tính năng lượng tương tác ở bảng 1). 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 [8]. Từ kết quả bảng 1 thấy rằng, giá trị DPE(C5-H6) giảm theo thứ tự các dẫn xuất CH<sub>3</sub> > NH<sub>2</sub> > H > F > Cl > Br và PA(O7) dương dần lên theo thứ tự các dẫn xuất NH<sub>2</sub> < CH<sub>3</sub> < H < Br < Cl < F. Kết quả này dẫn đến độ bền của liên kết

hydro C5-H6...O3 tăng theo thứ tự CH<sub>3</sub> < NH<sub>2</sub> < H < F < Cl < Br, và độ bền của liên kết hydro C1-H2...O7 giảm theo thứ tự NH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub> > 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<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>; và liên kết hydro C1-H2...O7 quyết định độ bền các phức với R = CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>CHO tăng lên và biến đổi theo thứ tự dẫn xuất Br > Cl > F > NH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub> > 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 1 còn cho thấy, với R = F, Cl, Br, các phức dạng V2 và V1 có độ bền xấp xỉ nhau.

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

Sự thay đổi về độ dài liên kết, tần số dao động hóa trị và cường độ hồng ngoại của các liên kết C-H tham gia liên kết hydro kiểu C-H...O và C-H...X (X = F, Cl, Br) được chỉ ra ở bảng 2.

Bảng 2: Sự thay đổi độ dài liên kết ( $\Delta r$ , Å), tần số dao động hóa trị ( $\Delta \nu$ , cm<sup>-1</sup>) và cường độ hồng ngoại ( $\Delta I$ , km.mol<sup>-1</sup>) của liên kết C-H tham gia liên kết hydro trong các phức ở hình 1

Phức	C1-H2			C5-H6			
	$\Delta r$	$\Delta \nu$	$\Delta I$	$\Delta r$	$\Delta \nu$	$\Delta I$	
V1	R=H	-0,0040	55,1	-76,3	-0,0037	52,3	-66,4
	R=F	-0,0031	44,5(16,3)*	-61,6	-0,0020	31,6(16,3)*	-20,5
	R=Cl	-0,0030	42,8	-61,8	-0,0020	35,8	-23,4
	R=Br	-0,0028	39,5	-58,8	-0,0021	37,3	-15,3
	R=CH <sub>3</sub>	-0,0040	56,1	-118,2	-0,0040	56,1	-118,2
	R=NH <sub>2</sub>	-0,0046	63,5	-95,7	-0,0032	46,5	-71,3
V2	X=F	-0,0025	35,7(17,1)*	-50,1	-0,0014	25,9(16,3)*	-21,1
	X=Cl	-0,0025	34,1	-50,4	-0,0014	30,4	-9,8
	X=Br	-0,0026	36,9	-57,4	-0,0012	24,9	-19,5

\*Giá trị thực nghiệm đối với liên kết C-H trong phức FCHO...FCHO [3].

Kết quả bảng 2 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<sup>-1</sup> và giảm cường độ hồng ngoại tương ứng. Như vậy, các liên kết hydro kiểu C-H...O(X) trong hai dạng hình học V1, V2 đều thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh [9]. 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 kiểu C-H...O và C-H...X trong các dime XCHO (X = CH<sub>3</sub>, H, F, Cl, Br, I) tại mức MP2/6-311++G\*\* [2]. 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<sup>-1</sup>. Kết quả thực nghiệm trong [3] đo được tần số dao động hóa trị C-H tăng khoảng 17 cm<sup>-1</sup>. 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<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>. 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<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>. 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 1).

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 1). Như vậy, việc rút ngắn và chuyển dời xanh 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, phù hợp với nhận định trước đây [10, 11].

### 3.3. 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. 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 [9].

Bảng 3: Phân tích NBO của các phức RCHO...CH<sub>3</sub>CHO (R = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>)

Phức	EDT (e)	C1-H2			C5-H6			
		$\Delta\sigma^*$ (e)	$\Delta\%s$ (%)	$\Delta q(H)$ (e)	$\Delta\sigma^*$ (e)	$\Delta\%s$ (%)	$\Delta q(H)$ (e)	
<b>V1</b>	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 <sub>3</sub>	0,0000	-0,006	0,81	0,030	-0,006	0,81	0,030
	R=NH <sub>2</sub>	0,0003	-0,007	1,00	0,036	-0,006	0,81	0,030
<b>V2</b>	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

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 orbital  $\sigma^*(C1-H2)$ ,  $\sigma^*(C5-H6)$  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 orbital  $\sigma^*(C1-H2)$ ,  $\sigma^*(C5-H6)$  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  $\sigma^*(C-H)$  và sự tăng phần trăm đặc tính s ở C(C-H). Phát hiện này bổ sung thêm so với nghiên cứu trước đây [2] là chỉ xét yếu tố  $\sigma^*(C-H)$  ảnh hưởng đến sự rút ngắn liên kết và chuyển dời xanh của liên kết C-H.

### 4. KẾT LUẬN

Quá trình tối ưu các phức RCHO...CH<sub>3</sub>CHO (R = H, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>) 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<sup>-1</sup>.

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<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub> > 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<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> 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 C-H trong C-H...X (X=O, halogen) phụ thuộc vào thuộc tính của monome ban đầu.

Phân tích NBO cho thấy sự chuyển dời xanh của liên kết C-H tham gia liên kết hiđro trong các phức nghiên cứu là do sự đóng góp của phần trăm đặc tính s của nguyên tử C(C-H) tăng và mật độ electron ở orbital  $\sigma^*(C-H)$  giảm so với trong monome ban đầu khi phức hình thành.

**Lời cảm ơn.** Công trình được hoàn thành dưới sự tài trợ của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 104.06-2014.08.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Grabowski S. J. *Hydrogen Bond - New Insight*, Springer, Dordrecht, The Netherlands (2006).
- Kovács A., Szabó A., Nemcsok D., Hargittai I. *Blue-Shifting C-H...X (X = O, Halogen) Hydrogen Bonds in the Dimers of Formaldehyde Derivatives*, J. Phys. Chem. A, **106**, 5671-5678 (2002).
- Jussi M. E. Ahokas, Kari J. Vaskonen, Henrik M. Kuntu. *Structure and Matrix Isolation Infrared Spectrum of Formyl Fluoride Dimer: Blue-Shift of the C-H Stretching Frequency*, J. Phys. Chem. A, **110**, 7816-7821 (2006).
- Frisch M. J. et al. *Gaussian 03 (revision E.01)*, Gaussian: Wallingford, CT (2004).
- Biegler-König F. *AIM 2000*, University of Applied Sciences: Bielefeld, Germany (2000).
- Glendening E. D., Baderhoop J. K., Read A. E., Carpenter J. E., Bohmann J. A., Weinhold F., *GenNBO 5.G*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin Madison, WI (1996-2001).
- Popelier P. L. A., *Atoms in Molecules*, Pearson Education Ltd.: Essex, UK (2000).
- Fu-Ming Tao. *Bond Functions, Basis Set Superposition Errors and Other Practical Issues with Ab Initio Calculations of Intermolecular Potentials*, Int. Reviews in Physical Chemistry, **20(4)**, 617-643 (2001).
- Hobza P., Halvas Z. *Blue-Shifting Hydrogen Bonds*, Chem. Rev., **100**, 4253-4264 (2000).
- Nguyen Tien Trung, Tran Thanh Hue, Minh Tho Nguyen. *Remarkable Blue Shift of C-H and N-H Stretching Frequencies in the Interaction of Mono-substituted Formaldehyde and Thioformaldehyde with Nitrosyl Hydride*, Journal of Physical Chemistry A, **113(13)**, 3245-3253 (2009).
- Ho Quoc Dai, Nguyen Ngoc Tri, Nguyen Thi Thu Trang and Nguyen Tien Trung. *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<sub>2</sub>, XCN (X = F, Cl, Br)*, RSC Advances, **4**, 13901-13908 (2014).

Liên hệ: **Nguyễn Tiến Trung**

Trường Đại học Quy Nhơn

Số 170, An Dương Vương, Thành phố Quy Nhơn, Tỉnh Bình Định

E-mail: nguyentientrung@qnu.edu.vn.