

NGHIÊN CỨU VAI TRÒ CỦA CÁC TƯƠNG TÁC TRONG VIỆC LÀM BỀN CÁC PHỨC GIỮA CO₂ VỚI C₂H₃X (X = H, F, Cl, Br)

Phạm Ngọc Khánh¹, Ngô Thị Thanh Phương¹, Nguyễn Lê Tuấn¹, Phạm Vũ Nhật², Trần Thành Huế³, Nguyễn Thị Thu Trang⁴, Nguyễn Tiến Trung^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Quy Nhơn

²Khoa Khoa học, Trường Đại học Cần Thơ

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

⁴Khoa Khoa học, Trường Đại học Hải Phòng

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

Abstract

The interactions of ethylene and its monohalogen-substituted derivatives with CO₂ were investigated. Interaction energies of 16 stable complexes obtained range from -1.13 to -5.57 kJ.mol⁻¹ at the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ level. The stability of the C₂H₄...CO₂ complex is determined by the π...π interaction which is due to electron density transfer from MO-π(C=C) to MO-π*(C=O) dominating the transition from MO-π(C=O) to MO-π*(C=C). Remarkably, contribution of the π...π interaction to strength of complex of CO₂-philic compounds and CO₂ has been revealed for the first time. Substitution of an H atom by a halogen in C₂H₄ makes CO₂...C₂H₃X (X = F, Cl, Br) slightly more stable than CO₂...C₂H₄, and all the halogenated derivatives have equivalent stability. The strength of CO₂...C₂H₃X which is contributed by Lewis acid-base interaction, attractive electrostatic interaction and hydrogen bond, is different from the case of CO₂...C₂H₄. The obtained results also show that, upon complexation, a contraction of C-H bond length involved in hydrogen bond and an increase in its stretching frequency are affected by shape of the complex beside predominant dependence on polarity of C-H bond in isolated monomer.

Keywords. Solubility, carbon dioxide, Lewis acid-base interaction, π...π interaction.

1. GIỚI THIỆU

CO₂ là tác nhân chính gây hiệu ứng nhà kính nhưng có nhiều ứng dụng quan trọng trong hóa học và công nghiệp, đặc biệt CO₂ lỏng siêu tới hạn (scCO₂) là một dung môi sạch, có nhiều triển vọng trong ngành hóa học xanh. Hiện nay, công nghệ siêu tới hạn với việc dùng dung môi scCO₂ để tách, chiết các sản phẩm, hoạt chất quý từ cây cỏ phục vụ cho ngành công nghiệp dược phẩm, mỹ phẩm, thực phẩm và trong tổng hợp hóa học, tổng hợp nano, tổng hợp polyme đang phát triển rất mạnh [1]. Thật vậy, các nghiên cứu sản xuất flopolyme cũng như tổng hợp các vật liệu polyme nâng cao trong scCO₂ mang lại hiệu quả kinh tế rất cao [2]. Tuy nhiên, để có thể sử dụng hiệu quả scCO₂ cần thiết phải hiểu bản chất của tương tác ở mức độ phân tử giữa CO₂ và các hợp phần "ưa CO₂". Theo hướng nghiên cứu này chúng tôi đã đạt được một số kết quả khả quan như được công bố trong [3-5]. Etylen là một trong những nguyên liệu quan trọng để tổng hợp polyme

và scCO₂ có thể hứa hẹn là dung môi tốt cho quá trình tổng hợp này. Theo hiểu biết của chúng tôi chưa có công bố nghiên cứu về etylen cũng như các dẫn xuất thế halogen của nó tương tác với CO₂. Xuất phát từ các lý do trên, trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát tương tác giữa C₂H₃X (X = H, F, Cl, Br) với CO₂ nhằm xem xét sự tồn tại tương tác axit-bazơ Lewis, liên kết hydro, các tương tác yếu khác và tương quan của chúng ảnh hưởng đến độ bền của phức. Hơn nữa, nghiên cứu còn xem xét ảnh hưởng của sự thế H trong C₂H₄ bởi F, Cl, Br đến sự chuyển dời xanh của liên kết C-H khi tham gia tạo liên kết hydro trong các phức, góp phần hiểu bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh và phân loại liên kết hydro.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Các dạng hình học, tần số dao động hóa trị của các monome và phức được tính ở mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ. Năng lượng điểm đơn và BSSE (sai số do chồng chất bộ hàm cơ sở) được tính ở mức

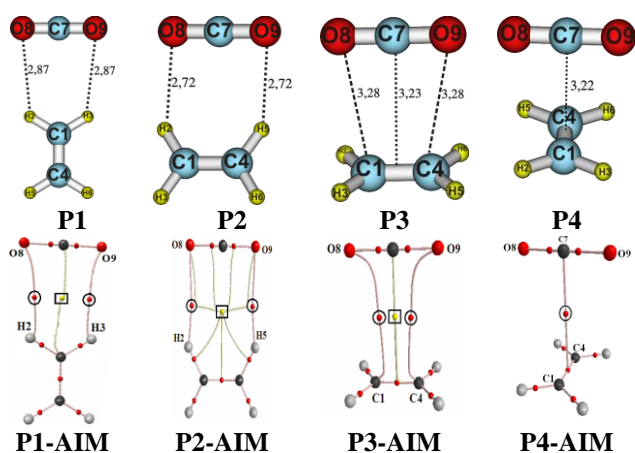
lý thuyết cao CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ. Năng lượng tương tác của các phức được hiệu chỉnh đồng thời ZPE và BSSE (ΔE^*). Các tính toán trên được thực hiện bằng phần mềm Gaussian 09 [6]. Trị số chuyển mật độ electron tổng, phần trăm đặc tính s và mật độ electron trên orbital lai hóa được tính dựa vào mô hình sự chiếm orbital liên kết thuần túy (NBO) với phần mềm NBO 5.G [7]. Hình học topo của những điểm tới hạn liên kết (BCPs), những điểm tới hạn vòng (RCPs) được tính theo thuyết AIM bằng phần mềm AIM 2000 [8]. Sự cặp đôi dao động ở nhóm $-\text{CH}_2$ trong monome và phức hình thành tính theo hiệu ứng đồng vị.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tương tác giữa etylen với CO_2

3.1.1. Cấu trúc hình học, năng lượng tương tác và phân tích AIM

Tiến hành tối ưu hóa hình học các phức của tương tác giữa C_2H_4 với CO_2 ở mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ chúng tôi thu được 4 phức bền là **P1**, **P2**, **P3**, **P4**, và hình học topo theo phân tích AIM của các phức thể hiện ở hình 1. Cả 4 phức đều thuộc nhóm điểm đối xứng C_{2v} .



Hình 1: Cấu trúc bền, hình học topo của các phức $\text{CO}_2 \cdots \text{C}_2\text{H}_4$

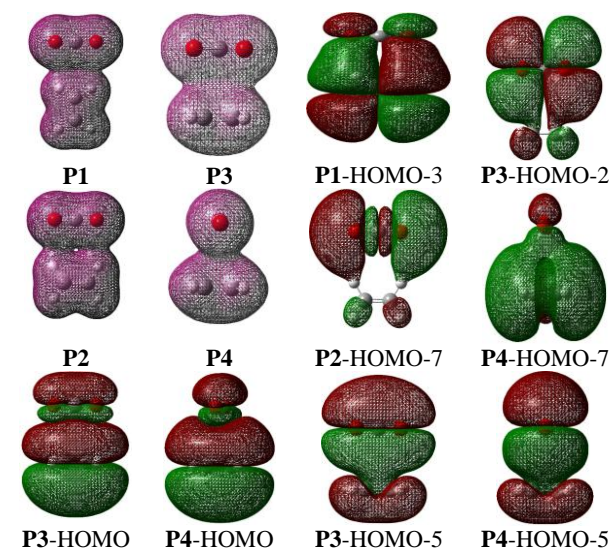
Trên cơ sở cấu trúc hình học, khoảng cách và kết hợp so sánh với tổng bán kính van der Waals của 2 nguyên tử tham gia tương tác trong các phức bước đầu chúng tôi nhận định trong mỗi phức **P1**, **P2** đều có mặt hai liên kết hydro dạng $\text{C-H} \cdots \text{O}$. Đối với **P3** và **P4** là sự hình thành tương tác $\pi \cdots \pi$ giữa $\text{MO}-\pi(\text{C}=\text{C})$ và $\text{MO}-\pi(\text{C}=\text{O})$. Đối với phức **P3** có tương tác axit-bazơ Lewis kiểu $\text{p} \cdots \pi^*$ giữa orbital p của nguyên tử O với $\text{MO}-\pi^*(\text{C}=\text{C})$. Nhận định này còn được kiểm chứng nhờ vào sự có mặt các BCP (hình

cầu nhỏ trong vòng tròn) của các tiếp xúc giữa C_2H_4 và CO_2 (hình 1). Năng lượng tương tác của **P1**, **P2**, **P3** và **P4** lần lượt là -1,49; -2,41; -4,52 và -4,86 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ cho thấy **P4** bền nhất và kém bền nhất là **P1**. Khi phức hình thành độ dài hai liên kết C-H tham gia vào liên kết hydro $\text{C-H} \cdots \text{O}$ trong **P2** rút ngắn khoảng 1,1 mÅ và tần số dao động hóa trị tăng khoảng $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Do đó, hai liên kết hydro trong **P2** là liên kết hydro chuyển dời xanh. Trái lại, ở **P1**, các liên kết C1-H2 và C1-H3 kéo dài khoảng 1,4 mÅ và tần số dao động hóa trị giảm khoảng $1,38 \text{ cm}^{-1}$ so với trong monome C_2H_4 , nên đây là liên kết hydro chuyển dời đỏ.

Kết quả phân tích AIM thấy rằng mật độ electron ($\rho(r)$) tại BCP của tiếp xúc $\text{H} \cdots \text{O}$ trong **P2** (0,0056 au) lớn hơn **P1** (0,0046 au), do đó các liên kết hydro trong **P2** bền hơn **P1**, minh chứng **P2** bền hơn **P1**. Mặt khác, $\rho(r)$ tại BCP của tương tác $\pi \cdots \pi$ ở **P4** (0,0065 au) lớn hơn so với tiếp xúc $\text{H} \cdots \text{O}$ trong **P1**, **P2** và xấp xỉ tương tác axit-bazơ Lewis $\text{p} \cdots \pi^*$ ở **P3** (0,0064 au) chứng tỏ tương tác $\pi \cdots \pi$ trong **P4** khá bền, và **P4** bền hơn so với **P1**, **P2** và **P3** (phù hợp với khoảng cách và trị số năng lượng tương tác). Sự tồn tại cấu trúc vòng ở **P1**, **P2** và **P3** được xác nhận nhờ vào sự có mặt các điểm tới hạn RCP (hình cầu nhỏ trong ô vuông). Đáng lưu ý, phức **P3** và **P4** thu được bền hơn nhiều phức đã công bố ở các nghiên cứu về sự tương tác giữa các chất ưa CO_2 với CO_2 [9].

3.1.2. Phân tích NBO

Để minh chứng xa hơn cho sự hình thành và bản chất của tương tác chúng tôi tiếp tục thực hiện phân tích NBO cho các phức trên tại MP2/aug-cc-pVDZ. Kết quả giản đồ mật độ electron và hình dạng orbital tiêu biểu được thể hiện ở hình 2.



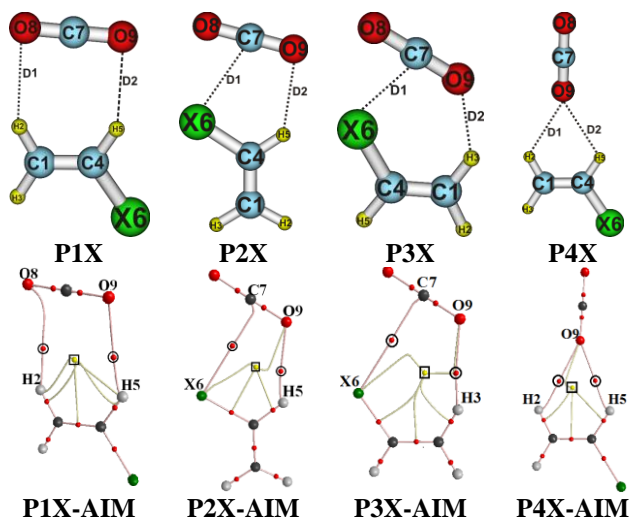
Hình 2: Giản đồ mật độ electron và các HOMO của **P1**, **P2**, **P3**, **P4** (isovalue=0,002 au)

Phân tích NBO thấy có sự chuyển electron từ cặp electron riêng $n(O)$ đến $\sigma^*(C1-H2(3))$ (**P1**), đến $\sigma^*(C1-H2)$ và $\sigma^*(C4-H5)$ (**P2**) và đến $\pi^*(C1=C4)$ (**P3**), nên có sự hình thành các liên kết hydro $H\cdots O$ trong **P1**, **P2** và tương tác axit-bazơ Lewis $p\cdots\pi^*$ giữa $O\cdots C=C$ trong **P3**. Ngoài ra, đối với **P3** và **P4** còn có sự chuyển electron từ $MO-\pi(C=C)$ đến $MO-\pi^*(C=O)$ (tương ứng là 3,93 và 5,19 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) và từ $MO-\pi(C=O)$ đến $MO-\pi^*(C=C)$ (tương ứng 1,54 và 0,33 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), nên khẳng định có mặt tương tác $\pi\cdots\pi$ trong **P3** và **P4** của $CO_2\cdots C_2H_4$ và độ bền được quyết định chính bởi tương tác chuyển electron từ $MO-\pi(C=C)$ đến $MO-\pi^*(C=O)$ so với từ $MO-\pi(C=O)$ đến $MO-\pi^*(C=C)$, và do vậy **P4** bền hơn **P3**. 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 kiểu C-H \cdots O ở **P2** được quyết định bởi sự tăng phần trăm đặc tính s ở nguyên tử C, và ngược lại sự chuyển dời đỏ của liên kết C-H tham gia vào liên kết hydro trong **P1** được quyết định bởi sự gia tăng mật độ electron ở $\sigma^*(C-H)$.

3.2. Tương tác giữa CO_2 với C_2H_3X ($X = F, Cl, Br$)

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

Thực hiện tối ưu hình học của $CO_2\cdots C_2H_3X$ ở MP2/aug-cc-pVDZ thu được 12 phức bền với 4 dạng cấu trúc và hình học topo của các dạng phức chỉ ra ở hình 3. Tất cả các phức đều thuộc nhóm điểm đối xứng C_s . Khoảng cách và trị số năng lượng tương tác của các phức tập hợp ở bảng 1; 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 2.



Hình 3: Các dạng hình học bền, hình học topo (AIM) của các phức $CO_2\cdots C_2H_3X$ ($X = F, Cl, Br$)

Kết quả bảng 1 cho thấy khoảng cách $H5\cdots O9$, $H3\cdots O9$ và $C7\cdots X6$ 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; 3,45 và 3,55 Å). Do vậy bước đầu cho thấy có mặt tương tác axit-bazơ Lewis $C4-X6\cdots C7$ và liên kết hydro $C4-H5\cdots O9$, $C1-H3\cdots O9$ trong các phức trên. Tuy nhiên trong các phức dạng **P1X**, **P4X** mặc dù khoảng cách $H2\cdots O8$ và $H2\cdots O9$ 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 hỗ trợ từ liên kết hydro $C4-H5\cdots O9$ trong phức.

Bảng 1: Khoảng cách tương tác (D1, D2 theo Å) và năng lượng tương tác ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Phức	X	F	Cl	Br
P1	D1	2,94	2,94	2,93
	D2	2,58	2,54	2,52
	ΔE^*	-1,13	-1,15	-1,18
P2	D1	2,85	3,29	3,41
	D2	2,62	2,51	2,51
	ΔE^*	-5,57	-5,43	-5,40
P3	D1	2,88	3,31	3,41
	D2	2,57	2,50	2,50
	ΔE^*	-5,35	-5,09	-4,99
P4	D1	2,79	2,75	2,76
	D2	2,61	2,57	2,55
	ΔE^*	-2,42	-2,55	-2,62

Hình 3 cho thấy có sự xuất hiện các BCP giữa $C\cdots X$ và $H\cdots O$ trong các phức. Hơn nữa, tất cả các BCP có $\rho(r)$ 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 (0,002-0,035 au đối với $\rho(r)$ và 0,02-0,15 au đối với $\nabla^2(\rho(r))$ [10]), khẳng định sự tồn tại các tương tác và độ bền các phức vòng thu được (xuất hiện RCP trong mỗi dạng phức hình 3). $\rho(r)$ tại các BCP của tiếp xúc $H5\cdots O9$ trong **P1X**, **P4X** (0,0061-0,0079 au) lớn hơn so với tiếp xúc $H2\cdots O8(9)$ (0,0039-0,0047 au), nên liên kết hydro $C4-H5\cdots O9$ đóng góp đáng kể hơn so với $C1-H2\cdots O8(9)$ trong việc làm bền các phức dạng **P1X**, **P4X**. Đối với các phức dạng **P2X** và **P3X**, $\rho(r)$ tại BCP của tiếp xúc $O9\cdots H5(3)$ có giá trị khá lớn (0,0069-0,0080 au), xấp xỉ với tiếp xúc $C7\cdots X6$ (0,0063-0,0084 au), nên liên kết hydro $C4-H5\cdots O9$ (**P2X**), $C1-H3\cdots O9$ (**P3X**) và tương tác axit-bazơ Lewis $C4-X6\cdots C7$ (**P2X**, **P3X**) được hình thành khá bền. Giá trị $\rho(r)$ của tiếp xúc $H2\cdots O8$ trong **P1X** (0,0039-0,0040 au) nhỏ hơn tiếp xúc $H2\cdots O9$ trong **P4X** (0,0044-0,0047 au) nên liên kết hydro $C1-H2\cdots O9$ (**P4X**) bền hơn $C1-H2\cdots O8$ (**P1X**) (bảng 1).

Năng lượng tương tác của các phức trong khoảng -1,13 đến -5,57 kJ.mol⁻¹ (bảng 1), 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 hidro C1-H2...O9 ở **P4X** bền hơn liên kết hidro C1-H2...O8 ở **P1X**.

Bảng 2: DPE(C-H) và PA(X) của C₂H₃X tại CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ

	Liên kết	C ₂ H ₃ F	C ₂ H ₃ Cl	C ₂ H ₃ Br
DPE (kJ.mol ⁻¹)	C1-H2	1692,7	1683,5	1675,6
	C1-H3	1671,5	1667,0	1654,9
	C4-H5	1692,0	1661,3	1647,3
PA (kJ.mol ⁻¹)		593,9	600,1	658,0

Kết quả bảng 2 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 hidro, 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 (CO₂) 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 hidro theo trật tự thế này. Tuy vậy, độ bền của các dẫn xuất thế halogen xấp xỉ nhau ứng với từng dạng phức.

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

Sự thay đổi độ dài, tần số dao động hóa trị của các liên kết C-H tham gia vào liên kết hidro tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ được tập hợp ở bảng 3. Kết quả bảng 3 cho thấy, khi phức hình thành, độ dài các liên kết C-H tham gia vào liên kết hidro 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 hidro chuyển dời xanh [11]. Ngoại trừ các phức **P1Cl**, **P1Br** có độ dài liên kết C1-H2 tăng và tần số dao

động hóa trị giảm, phù hợp với đặc điểm liên kết hidro chuyển dời đỏ. Mặt khác, khi đi từ dẫn xuất thế của F đến Br, sự chuyển dời xanh của các liên kết C-H (**P2X**, **P3X**) và C1-H2 (**P4X**) tỉ lệ nghịch với độ phân cực của liên kết C-H trong monome. 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 hidro 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.

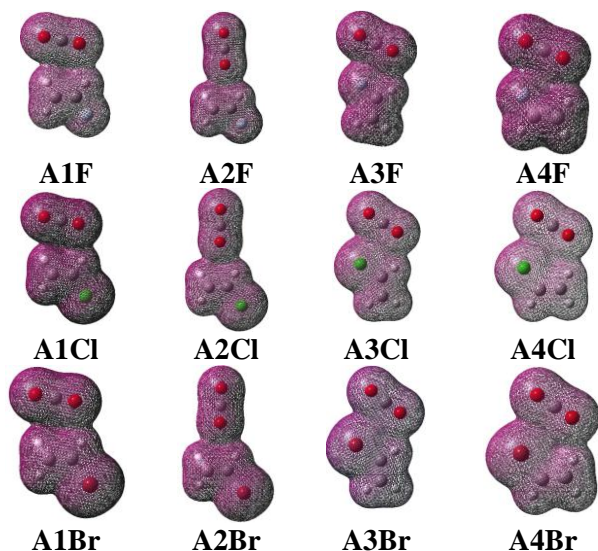
Bảng 3: Sự thay đổi độ dài (Δr , mÅ), tần số dao động hóa trị ($\Delta \nu$, cm⁻¹) của các liên kết C-H tham gia liên kết hidro trong các phức so với monome ban đầu

Phức	Liên kết	X	Δr	$\Delta \nu$
P1	C1-H2	F	-0,6	4,5
		Cl	0,2	-1,2
		Br	0,3	-3,2
	C4-H5	F	-0,6	8,1
		Cl	-0,8	8,4
		Br	-0,9	9,7
P2	C4-H5	F	-0,9	10,9
		Cl	-0,6	9,0
		Br	-0,5	7,7
P3	C1-H3	F	-0,5	6,3
		Cl	-0,4	6,1
		Br	-0,3	6,0
P4	C1-H2	F	-0,6	6,0
		Cl	-0,5	4,2
		Br	-0,4	3,8
	C4-H5	F	-1,2	13,0
		Cl	-1,3	13,4
		Br	-1,4	14,2

3.2.3. Phân tích NBO

Để làm rõ hơn về bản chất các liên kết hidro trong các phức thu được, chúng tôi tiếp tục phân tích NBO ở cùng mức MP2/aug-cc-pVDZ, kết quả tiêu biểu được thống kê trong bảng 4. Giảm độ xen phủ mật độ electron tổng của các dạng phức được minh họa ở hình 4.

Hình 4 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 hidro 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.



Hình 4: Giản đồ mật độ electron của các phức (isovalue=0,002 au)

Bảng 4: Phân tích NBO ở MP2/aug-cc-pVDZ

Phức	Liên kết	EDT $\times 10^3$ (e)	$\Delta\sigma^*$ (C-H) (e)	$\Delta^0s(C)$ (%)
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 ở các phức dạng **P1X**, **P3X** và **P4X** đều dương, minh chứng sự chuyển electron từ CO_2 sang C_2H_3X chiếm ưu thế hơn so với chiều ngược lại. Hay nói cách khác trong 3 dạng phức này có sự chuyển electron từ $n(O)$ trong CO_2 đến $\sigma^*(C-H)$ của C_2H_3X chiếm ưu thế hơn sự chuyển electron từ $n(X6)$ của C_2H_3X đến $\sigma^*(C=O)$ của CO_2 . Trái lại, đối với dạng phức **P2X**, sự chuyển electron từ $n(X6)$ của C_2H_3X đến $\sigma^*(C=O)$ của CO_2 chiếm ưu thế hơn sự chuyển electron từ $n(O)$ của CO_2 đến $\sigma^*(C-H)$ của C_2H_3X , do đó trị số EDT có giá trị âm.

Kết quả bảng 4 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 $\sigma^*(C-H)$ 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 $\sigma^*(C-H)$ quyết định.

4. KẾT LUẬN

Tương tác giữa C_2H_3X ($X = H, F, Cl, Br$) với CO_2 thu được 16 phức bền với năng lượng tương tác từ -1,13 đến -5,57 $kJ.mol^{-1}$. 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) gây nên độ bền của phức $CO_2 \cdots C_2H_3X$ tăng so với $CO_2 \cdots C_2H_4$, tuy nhiên không đáng kể và các dẫn xuất thế halogen khác nhau có độ bền xấp xỉ nhau.

Sự thế H bởi monohalogen làm giảm mật độ electron π của liên kết C=C trong C_2H_4 nên trong các phức bền $CO_2 \cdots C_2H_3X$ không xuất hiện phức dạng **P3** và **P4** như trong phức $CO_2 \cdots C_2H_4$. Độ bền của phức $CO_2 \cdots C_2H_4$ do tương tác $\pi \cdots \pi$ đóng vai trò quyết định, trong khi phức $CO_2 \cdots C_2H_3X$ do tương tác axit-bazơ Lewis, hút tĩnh điện và liên kết hydro đóng góp.

Đã phát hiện liên kết hydro chuyển dời xanh kiểu C-H \cdots O trong các phức $CO_2 \cdots C_2H_3X$, và mức độ chuyển dời xanh của liên kết C-H không những tỉ lệ nghịch với độ phân cực của liên kết C-H trong monome ban đầu mà còn phụ thuộc vào cấu trúc hình học của phức.

Kết quả phân tích NBO cho thấy, sự rút ngắn và chuyển dời xanh tần số dao động của các liên kết C-H trong liên kết hydro C-H \cdots O khá yếu và phụ thuộc chính vào sự tăng phần trăm đặc tính s của C(H). Trái lại, sự kéo dài và chuyển dời đỏ của C-H trong các liên kết hydro ở các phức **P1**, **P1Cl**, **P1Br** được quyết định bởi sự tăng mật độ electron ở $\sigma^*(C-H)$.

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

- Tomasko D. L., Li H., Liu D., Han X., Wingert M. J., Lee L. J. and Koelling K. W. *A Review of CO_2 Applications in the Processing of Polymers*, Ind. Eng. Chem. Res., **42**, 6431-6456 (2003).

2. Kemmere F. and Meyer T. *Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2005).
3. 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 CO₂, XCN (X = F, Cl, Br)*, RSC Adv., **4**, 13901-13908 (2014).
4. Nguyen Tien Trung and Minh Tho Nguyen. *Interactions of Carbon Dioxide with Model Organic Molecules: A Comparative Theoretical Study, Interactions of Carbon Dioxide with Model Organic Molecules: A comparative Theoretical Study*, Chem. Phys. Lett., **581**, 10-15 (2013).
5. Nguyen Tien Trung, Nguyen Phi Hung, Tran Thanh Hue and Minh Tho Nguyen. *Existence of Both Blue-Shifted Hydrogen Bond and Lewis Acid-Base Interaction in the Complexes of Carbonyls and Thiocarbonyls with Carbon Dioxide*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 14033-14042 (2011).
6. Frisch M. J. et al. *Gaussian 09 (version A.02)*, Inc., Wallingford CT (2009).
7. Weinhold F. et al. *GenNBO 5.G*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI (2001).
8. Biegler-König F. *AIM 2000*, University of Applied Sciences: Bielefeld, Germany (2000).
9. Diep P., Jordan K. D., Johnson J. K. and Beckman E. J. *CO₂-Fluorocarbon and CO₂ - Hydrocarbon Interactions from First-Principles Calculation*, J. Phys. Chem. A, **102**, 2231 (1998).
10. Popelier P. L. A. *Atoms in Molecules*, Pearson Education Ltd.: Essex, UK (2000).
11. Li X., Liu L. and Schlegel H. B. *On the Physical Origin of Blue-Shifted Hydrogen Bonds*, J. Am. Chem. Soc., **124**, 9639-9647 (2002).

Liên hệ: **Nguyễn Tiến Trung**

Trường Đại học Quy Nhơn

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

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