

LIÊN KẾT HIĐRO CHUYỂN DỜI XANH VÀ TƯƠNG TÁC AXIT-BAZƠ TRONG CÁC PHỨC GIỮA ĐIMETYL ETE VÀ DẪN XUẤT THỂ HALOGEN CỦA NÓ VỚI CO₂

Đỗ Thanh Hiền¹, Nguyễn Thị Thu Trang², Trần Thành Huế³, Hoàng Văn Hòa⁴, Nguyễn Tiến Trung⁴

¹THPT Thăng Long-Hà Nội

²Trường Đại học Hải Phòng

³Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

⁴Trường Đại học Quy Nhơn

Đến Tòa soạn 9-8-2010

Abstract

The calculations at the MP2/aug-cc-pVDZ high level of theory were performed to study on Lewis acid-base interaction and hydrogen bond in the complexes obtained by the interactions of dimethyl ether and its halogen-substituted derivatives with CO₂. Lewis acid-base interactions were observed for the complexes **G1**, **G1.2**, **G1.3** and **G1.4**, however the blue shifting hydrogen bond was found only in **G1.4**. The specific classification of hydrogen bond in **G1.3** needs to be verified on the basis of experimental methods. The obtained results show that the replacement of two H atoms of CH₃ group in dimethyl ether by two halogen ones leads to the increase in strength of complexes in the order of fluoride-substituted derivative to chlorine one and to bromide one. The magnitude of hydrogen bonding interaction is also increased remarkably upon this substitution. As the result, **G1.4** is the most stable complex in the investigated ones with calculated binding energy about 12.3 kJ.mol⁻¹ including both ZPE and BSSE corrections.

1. GIỚI THIỆU

Khí CO₂ là tác nhân chính gây ra hiện tượng hiệu ứng nhà kính và hàm lượng CO₂ trong khí quyển ngày càng tăng lên do quá trình công nghiệp hóa. Tuy nhiên, CO₂ có vai trò rất quan trọng như là dung môi thay thế cho các dung môi hữu cơ độc hại khác trong quá trình hòa tan, tách, chiết, tổng hợp các hợp chất hữu cơ và trong tổng hợp vật liệu nano nhờ vào tính không độc, rẻ và có nhiều trong môi trường [3]. Vì vậy, việc nghiên cứu tìm hiểu khả năng hòa tan của các chất (có khả năng làm dung môi hữu cơ) trong CO₂ bão hòa là một vấn đề cấp thiết hiện nay. Để nghiên cứu khả năng làm dung môi và tìm ra các vật liệu hòa tan tốt trong CO₂ bão hòa cần thiết phải hiểu rõ các tương tác giữa CO₂ và các phân tử ưa CO₂ như hidrocarbon, cacbonyl, ete, amin,... Đã có một số công trình nghiên cứu về vấn đề này như tương tác giữa CO₂ với CHCl₃ [5]; CO₂ với CH₄, C₂H₆, CF₄, C₂F₆ [1,3]; CO₂ với HCHO, CH₃COOCH₃, CH₃CHO [3,6],... Nghiên cứu hiện tại nhằm khảo sát các phức giữa dimetyl ete (DME) và dẫn xuất thể halogen của nó với CO₂ để góp phần làm sáng tỏ vấn đề tương tác axit-bazơ Lewis, bản chất liên kết hidro chuyển dời xanh và định hướng cho việc lựa chọn, tổng hợp các vật liệu hòa tan tốt CO₂ bão hòa.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Dạng cấu trúc bền của các monome và các phức được tối ưu ở mức lý thuyết cao MP2/aug-cc-pVDZ. Năng lượng tương tác được hiệu chỉnh ZPE và BSSE. Điện tích trên những nguyên tử, mật độ electron trên obitan phân tử, hệ số obitan lai hóa, năng lượng tương tác siêu liên hợp được tính dựa vào mô hình sự chiếm obitan liên kết thuần túy NBO (natural bond orbital). Hình học topo của những điểm tới hạn liên kết (BCPs: bond critical points), điểm tới hạn vòng (RCPs: ring critical points) và điểm hốc (CCPs: cage critical points) được tính theo thuyết AIM (atoms in molecule). Các thông số trên được tính bằng phần mềm Gaussian 03 (phiên bản E.01) [7] và phần mềm AIM 2000 [8].

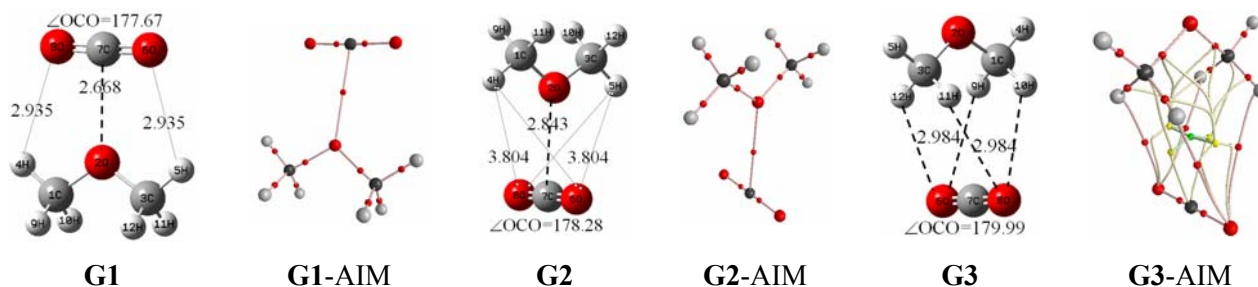
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để đánh giá độ phù hợp của mức lý thuyết cho hệ nghiên cứu, các số liệu được so sánh với thực nghiệm. Độ dài liên kết C=O trong CO₂ tính được là 1,18 Å (thực nghiệm là 1,162 Å) [9]. Góc liên kết ∠COC của DME là 110,61° (thực nghiệm là 110,05°) [9]. Do vậy, mức lý thuyết được chọn MP2/aug-cc-pVDZ khá tin cậy và hợp lý cho việc xem xét hệ nghiên cứu.

3.1. Dạng hình học, năng lượng tương tác

Sử dụng mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ tối ưu

hình học các phức giữa DME với CO₂ chúng tôi thu được các dạng hình học bền **G1**, **G2** và **G3**, tất cả đều thuộc nhóm điểm đối xứng C_{2v}.



Hình 1: Dạng hình học tối ưu và phân tích AIM của phức giữa DME và CO₂ (Các hình cầu nhỏ màu đỏ là BCP; màu vàng là RCP; màu xanh là CCP) (đơn vị độ dài là Å, đơn vị góc là độ (°))

Bảng 1: Năng lượng tương tác của các phức giữa DME với CO₂

	G1	G2	G3
ΔE (kJ.mol ⁻¹) (hiệu chỉnh ZPE)	-16,55	-10,73	-6,70
ΔE^* (kJ.mol ⁻¹) (hiệu chỉnh ZPE và BSSE)	-11,62	-6,76	-1,67

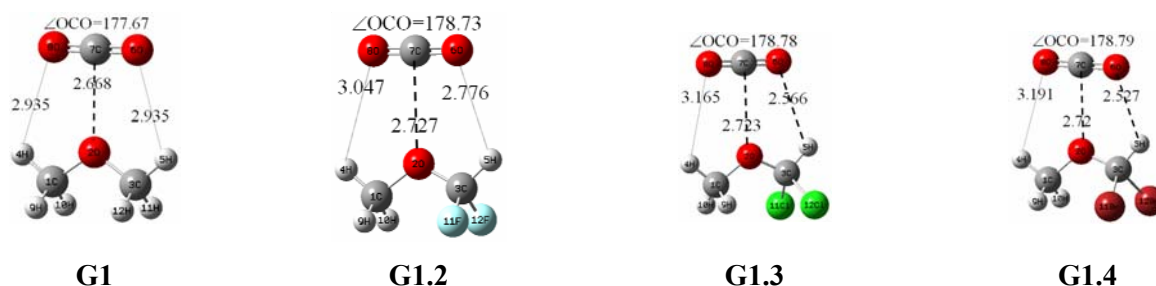
Các kết quả tính được trong nghiên cứu này phù hợp với kết quả đã công bố trong một số công trình trước đây. Cụ thể, tính theo phương pháp MP2/aug-cc-pVDZ, năng lượng tổng của phức **G1** có hiệu chỉnh ZPE là -342,6762 au (theo [2]: với phương pháp MP2/6-311++G (2d,2p), giá trị này là -342,9172 au). Khoảng cách C7...O2 (**G1**) là 2,668 Å (theo [2]: khoảng cách thực nghiệm đo được là 2,711 Å; tính theo phương pháp MP2/6-311++G(2d,2p) là 2,685 Å). Dạng hình học bền **G2** và **G3** tối ưu được trong nghiên cứu này thuộc nhóm điểm đối xứng cao (C_{2v}), bền hơn các phức có dạng hình học tương tự thuộc nhóm điểm C_i đã công bố trong [3]. Năng lượng tương tác của các phức từ **G1** đến **G3** đều âm (bảng 1), nghĩa là có sự hình thành phức ứng với các cặp tương tác. Kết hợp với phân tích AIM chúng tôi thấy có tương tác axit-bazơ Lewis trong sự tiếp xúc giữa C7(CO₂) và O2(DME) gây nên góc liên kết ∠OCO (CO₂) trong **G1** và **G2** bị lệch (còn khoảng 178°). Tương tác này khá bền và trong **G1** bền hơn **G2** vì năng lượng tương tác âm hơn và khoảng cách tiếp xúc C7(CO₂) và O2(DME) ngắn hơn (hình 1). **G1** bền nhất trong 3 dạng hình học trên vì ΔE* âm nhất. Trái với kết quả đã công bố ở [3], phân tích AIM cho thấy trong **G1** và **G2** không xuất hiện liên kết hydro. Điều này là hợp lý vì khoảng cách H5(4)...O6(8) khá dài, dài hơn tổng bán kính van der Waals giữa hai nguyên tử H và O tham gia tương tác. Hơn nữa, theo phân tích NBO, phức **G2** không có năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử của O2 đến σ*(C1-H4) hoặc σ*(C3-H5). Trong **G3** hình thành 4 liên kết hydro (4 BCP) với sự tiếp xúc H...O, cấu trúc vòng (4 RCP) và 1

điểm hốc (1 CCP) (**G3-AIM**). Sự hình thành 4 liên kết hydro, mặc dù khoảng cách tiếp xúc giữa hai nguyên tử H và O khá dài, có thể do ảnh hưởng hỗ trợ lẫn nhau của 4 liên kết này. Phức **G3** kém bền nhất, chỉ khoảng 2 kJ.mol⁻¹, vì vậy có thể nói rằng tương tác axit-bazơ đóng vai trò quyết định so với liên kết hydro trong việc làm bền phức.

Để khảo sát sự ảnh hưởng của tương tác axit-bazơ và liên kết hydro đến độ bền của phức, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu các dẫn xuất thế halogen (F, Cl, Br) ứng với dạng hình học **G1**, kết quả thu được các dạng hình học bền **G1.2**, **G1.3** và **G1.4** như ở hình 2; tất cả 3 phức đều thuộc nhóm điểm đối xứng C_s. Năng lượng tương tác của các phức này được tập hợp ở bảng 2. Kết quả bảng 2 cho thấy năng lượng tương tác của các phức từ **G1.2** đến **G1.4** đều có trị số âm lớn, nghĩa là các phức hình thành khá bền. Khi thế halogen, khoảng cách C7...O2 và H4...O8 dài hơn còn khoảng cách H5...O6 ngắn lại so với phức **G1** ban đầu. Mức độ rút ngắn khoảng cách H5...O6 tăng dần đi từ dẫn xuất F đến Br do độ phân cực gia tăng của liên kết C3-H5 trong các monome ban đầu. Thật vậy, năng lượng tách proton H5 của liên kết C3-H5 trong các monome ban đầu tính được tại MP2/aug-cc-pVDZ giảm dần theo trật tự: DME (1706,8 kJ.mol⁻¹), CH₃OCHF₂ (1608,2 kJ.mol⁻¹), CH₃OCHCl₂ (1530,0 kJ.mol⁻¹), CH₃OCHBr₂ (1502,5 kJ.mol⁻¹). Khoảng cách C7...O2 giảm nhẹ theo thứ tự từ dẫn xuất F đến Br (hình 2), kết quả này phù hợp với kết quả tính ái lực proton tại O của CH₃OCHF₂, CH₃OCHCl₂, CH₃OCHBr₂ lần lượt là -683,1; -695,7 và -700,5 kJ.mol⁻¹ và độ bền của các phức cũng tăng dần khi đi từ dẫn xuất thế F đến Br. Như vậy sự thế

halogen từ F đến Br làm liên kết C3-H5 phân cực hơn, dễ tạo liên kết hydro hơn; đồng thời cũng làm

tăng ái lực proton tại O, tức là tương tác axit-bazo giữa C7 và O2 bền hơn.



Hình 2: Cấu trúc bền của phức G1 và các phức dẫn xuất thế halogen tương ứng (đơn vị độ dài là Å, đơn vị góc là độ (°))

Bảng 2: Năng lượng tương tác của phức G1 và các phức dẫn xuất thế halogen của G1

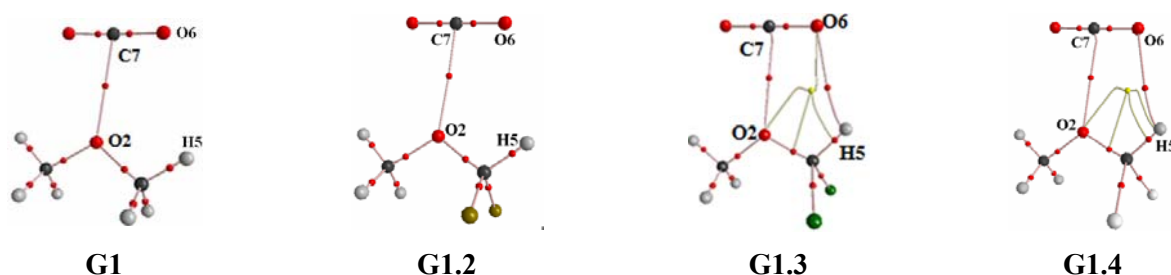
	G1	G1.2	G1.3	G1.4
ΔE (kJ.mol ⁻¹) (hiệu chỉnh ZPE)	-16,55	-14,37	-16,57	-20,50
ΔE^* (kJ.mol ⁻¹) (hiệu chỉnh ZPE và BSSE)	-11,62	-8,99	-9,50	-12,31

Trong các phức trên, G1 có khoảng cách C7...O2 ngắn nhất (2,668 Å) và ái lực proton lớn nhất (-781,9 kJ.mol⁻¹), tức là tương tác axit bazơ bền nhất. Như vậy, sự đóng góp của cả tương tác axit bazơ và liên kết hydro (nếu có) trong G1.2 và G1.3 không mạnh bằng tương tác axit bazơ trong G1. Kết quả là năng lượng tương tác của G1.2 và G1.3 ít âm hơn của G1, tức là kém bền hơn. Tuy nhiên, đối với G1.4, liên kết hydro đã mạnh lên vì khoảng cách H5...O6 ngắn nhất (2,527 Å) trong tất cả các phức và đóng góp đáng kể đến độ bền của phức so với trong G1.2 và G1.3, và đóng góp này đã làm cho phức

G1.4 bền nhất trong 4 phức G1, G1.2, G1.3 và G1.4.

3.2. Phân tích AIM

Để xác nhận sự tồn tại và độ bền của tương tác axit-bazơ Lewis và liên kết hydro trong các phức, chúng tôi đã thực hiện phân tích AIM cũng ở mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ. Hình học topo của các điểm tới hạn trong các phức được chỉ ra trong hình 3. Các đại lượng tiêu biểu theo phân tích AIM đối với các phức tập hợp ở bảng 3.



Hình 3: Hình học topo của những điểm tới hạn liên kết BCP (hình cầu nhỏ màu đỏ), điểm tới hạn vòng RCP (hình cầu nhỏ màu vàng) trong các phức G1, G1.2, G1.3 và G1.4

Từ hình 3 ta thấy 4 phức G1, G1.2, G1.3 và G1.4 đều xuất hiện 1 điểm tới hạn liên kết BCP giữa C7 và O2, và giá trị $\nabla^2(\rho(r)) > 0$ (bảng 3) chứng tỏ có tương tác axit bazơ giữa nguyên tử O của DME và dẫn xuất với nguyên tử C của CO₂. Mật độ electron $\rho(r)$ của C7...O2 cao nhất ở phức G1, và gần như bằng nhau ở các phức G1.2, G1.3 và G1.4 cho thấy khi thay thế các halogen, tương tác axit-bazơ

giảm đi và mức độ thay đổi không bị ảnh hưởng nhiều bởi các nguyên tử halogen thay thế khác nhau. Kết quả này phù hợp với khoảng cách C7...O2 trong G1 ngắn hơn, giá trị năng lượng tương tác của G1 âm hơn G1.2 và G1.3. Tuy nhiên, năng lượng tương tác của G1.4 âm hơn G1 là bởi ảnh hưởng làm bền của liên kết hydro.

Bảng 3: Phân tích AIM của các phức **G1**, **G1.2**, **G1.3** và **G1.4**

	G1	G1.2	G1.3			G1.4		
	C7...O2	C7...O2	C7...O2	H5...O6	RCP	C7...O2	H5...O6	RCP
$\rho(r)$ (au)	0,014	0,012	0,012	0,007	0,007	0,012	0,008	0,007
λ_1 (au)	-0,013	-0,011	-0,011	-0,007	-0,006	-0,011	-0,008	-0,006
λ_2 (au)	-0,006	-0,004	-0,005	-0,006	0,008	-0,005	-0,007	0,008
λ_3 (au)	0,079	0,069	0,071	0,043	0,033	0,071	0,046	0,034
$\nabla^2(\rho(r))$ (au)	0,06	0,054	0,055	0,030	0,034	0,055	0,032	0,036

Như được nhìn thấy từ hình 3, phức **G1** và **G1.2** không có BCP giữa H5 và O6, tức là không có liên kết hydro trong các phức này, điều này do khoảng cách H5...O6 khá xa. Với phức **G1.3** và **G1.4**, xuất hiện BCP giữa H5 và O6 với giá trị mật độ electron $\rho(r)$ là 0,007 au và 0,008 au; $\nabla^2(\rho(r))$ tương ứng là 0,030 au và 0,032 au (>0), tất cả đều nằm trong giới hạn được đề nghị cho liên kết hydro [10]. Mật độ electron nhỏ chứng tỏ các liên kết hydro này yếu. Sự

tồn tại cấu trúc vòng trong hai phức trên được minh chứng bằng 1 điểm tới hạn vòng RCP trong mỗi cấu trúc.

3.3. 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 các phức và monome tương ứng ban đầu được thống kê trong bảng 4.

Bảng 4: Sự thay đổi độ dài liên kết (Δr), tần số dao động hóa trị ($\Delta \nu$) và cường độ hồng ngoại (ΔI) trong các phức **G1** và **G1.2**, **G1.3** và **G1.4** so với monome

	G1	G1.2	G1.3	G1.4
$\Delta r(\text{C3-H5})$ (Å)	0	0,0001	0,0001	-0,0001
$\Delta \nu(\text{C3-H5})$ (cm^{-1})	0,7	0,8	2,4	4,2
$\Delta I(\text{C3-H5})$ (km.mol^{-1})	-8,3	-9,0	0,4	3,3

Theo bảng 4, nhìn chung có sự thay đổi rất nhỏ hoặc không thay đổi của độ dài, tần số dao động hóa trị và cường độ hồng ngoại của liên kết C3-H5 trong tất cả các phức khảo sát so với trong monome tương ứng. Tần số dao động hóa trị liên kết C3-H5 tăng lớn hơn trong hai phức có sự hình thành liên kết hydro **G1.3** và **G1.4**. Điều này minh chứng xa hơn sự hình thành liên kết hydro yếu trong 2 phức này. Phức **G1.3** có sự gia tăng rất nhỏ độ dài liên kết C3-H5, tuy nhiên tần số dao động hóa trị không giảm mà lại tăng khoảng $2,4 \text{ cm}^{-1}$ và cường độ hồng ngoại tương ứng cũng tăng ($0,4 \text{ km.mol}^{-1}$). Để phân loại liên kết hydro chúng tôi tiếp tục tối ưu monome ban đầu và phức **G1.3** tại mức lý thuyết cao hơn MP2/6-311++G(2d,2p), kết quả là $\Delta r(\text{C3-H5}) = 0,0004 \text{ Å}$, $\Delta \nu(\text{C3-H5}) = -1,1 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta I(\text{C3-H5}) = 2,9 \text{ km.mol}^{-1}$. Kết quả này hợp lý hơn, phù hợp với đặc điểm của liên kết hydro chuyển dời đỏ. Như vậy ở **G1.3** chưa thể kết luận thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh hay đỏ mà cần phải xác định bằng thực nghiệm. Phức **G1.4** ứng với sự rút ngắn độ dài liên kết C3-H5 và tăng tần số dao động hóa trị (mặc dù các giá trị Δr và $\Delta \nu$ đều rất nhỏ). Như vậy, liên kết hydro trong **G1.4** thuộc loại liên kết hydro chuyển dời

xanh. Điều đặc biệt ở đây là mặc dù tần số dao động hóa trị liên kết C3-H5 tăng nhưng cũng phát hiện thấy cường độ dao động hồng ngoại tăng trong phức **G1.4**. Do đó, sự thay đổi tần số dao động hóa trị phụ thuộc vào bản chất của phân tử cho proton ban đầu, phù hợp với nhận định trong các công bố trước đây [4, 5].

3.4. Phân tích NBO

Phân tích NBO cho cả các monome và các phức tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ, kết quả được tóm tắt ở bảng 5.

Trong **G1.3** và **G1.4**, năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử từ 2 cặp electron tự do của O6 đến $\sigma^*(\text{C3-H5})$ lớn hơn độ giảm của tương tác siêu liên hợp nội phân tử dẫn đến sự tăng nhẹ mật độ electron ở obitan $\sigma^*(\text{C3-H5})$. % đặc tính s của C3 trong **G1.4** tăng nhiều nhất so với trong các phức còn lại. Như vậy, sự tăng % đặc tính s của C3 là yếu tố đóng vai trò quyết định hơn so với sự tăng mật độ electron ở $\sigma^*(\text{C3-H5})$ vào việc rút ngắn độ dài và tăng tần số dao động hóa trị của liên kết C3-H5 trong **G1.4**. Trong **G1.3**, sự tăng mật độ electron ở $\sigma^*(\text{C3-H5})$ đã dẫn đến liên kết

C3-H5 kém bền hơn, liên kết được kéo dài. Trong **G1** và **G1.2**, mật độ electron ở orbital phản liên kết σ^* (C3-H5) và % đặc tính s của C3 thay đổi nhỏ. Ở **G1** và **G1.2** năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử nhỏ so với **G1.3** và **G1.4**, phù hợp với kết quả dự đoán **G1** và **G1.2** không có liên kết hydro hình thành khi tạo phức.

Trị số EDT của 4 phức đều dương cho thấy

trong 4 phức này tương tác axit bazơ chiếm ưu thế trong việc làm bền phức. Trị số EDT của **G1** dương nhất vì ở đây tương tác axit bazơ mạnh hơn so với trong các phức dẫn xuất halogen. EDT của **G1.3** và **G1.4** nhỏ vì sự chuyển electron từ O2 của DME sang CO₂ qua tương tác axit bazơ được bù lại bằng sự chuyển electron từ O6 của CO₂ sang DME qua liên kết hydro.

Bảng 5: Phân tích NBO của các phức **G1**, **G1.2**, **G1.3** và **G1.4**

	EDT (e)	$\Delta\sigma^*(\text{C3-H5})$ (e)	$\Delta\%s$ (C3)	E_{inter} (kJ/mol)	ΔE_{intra} (kJ/mol)
G1	0,0056	-0,0001	0,17%	0,46	-0,46
G1.2	0,0013	0,0001	0,25%	2,17	-1,17
G1.3	0,0002	0,0003	0,36%	3,39	-1,55
G1.4	0,0001	0,0003	0,41%	3,51	-1,63

E_{inter} : năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử chuyển electron từ n(O6) đến orbital phản liên kết σ^* (C3-H5);

ΔE_{intra} : hiệu của năng lượng tương tác siêu liên hợp nội phân tử chuyển electron đến σ^* (C3-H5).

4. KẾT LUẬN

- Quá trình tối ưu thu được các phức bền giữa DME với CO₂ là **G1**, **G2** và **G3**; giữa các dẫn xuất thế halogen của DME với CO₂ là **G1.2**, **G1.3**, **G1.4**. Độ bền của các phức **G1**, **G1.2**, **G1.3** và **G1.4** đều do tương tác axit bazơ Lewis quyết định. Ở **G1.3** và **G1.4** còn xuất hiện thêm liên kết hydro yếu, tạo nên cấu trúc vòng trong 2 phức. **G1.4** có liên kết hydro chuyển dời xanh và sự chuyển dời xanh này phụ thuộc chủ yếu vào sự tăng phần trăm đặc tính s của nguyên tử C3. Kết quả khảo sát cho thấy việc phân loại liên kết hydro trong **G1.3** cần được nghiên cứu bằng thực nghiệm.

- Sự thế halogen vào **G1** làm tăng độ phân cực của liên kết C3-H5, tăng khả năng tạo liên kết hydro nhưng làm giảm tương tác axit bazơ Lewis trong các dẫn xuất so với **G1**. Từ dẫn xuất thế flo đến dẫn xuất thế brom, cả tương tác axit bazơ và liên kết hydro đều mạnh dần lên trong các phức hình thành. Kết quả là dẫn xuất thế brom (**G1.4**) có độ bền lớn nhất trong các phức đã khảo sát (năng lượng tương tác hiệu chỉnh cả hai ZPE và BSSE là -12,31 kJ.mol⁻¹), có thể tiếp tục nghiên cứu để làm dung môi và vật liệu hòa tan tốt trong CO₂ bão hòa.

Công trình được hoàn thành dưới sự tài trợ của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), dự án 104.03.142.09.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. Diep, K. D. Jordan, J. K. Johnson, E. J. Beckman. J. Phys. Chem. A, 102, 2231 (1998).
2. Josh J. Newby, Rebecca A. Peebles, Sean A. Peebles. J. Phys. Chem. A, 108, 11234-11240 (2004).
3. K. H. Kim, Y. Kim. J. Phys. Chem. A, 112, 1596 - 1603 (2008).
4. Nguyễn Tiến Trung. Nghiên cứu lý thuyết liên kết hydro, dihydro chuyển dời xanh và đồ bảng phương pháp hóa học lượng tử, Luận án tiến sĩ hóa học - Trường ĐHSP HN (2009).
5. Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, 2(86), 41-45 (2009).
6. P. Raveendran, S. Wallen. J. Am. Chem. Soc., 124, 12590 - 12599 (2002).
7. Frisch M. J. et al. Gaussian 03 (revision D.02), Gaussian: Wallingford, CT (2004).
8. Biegler-König F. AIM 2000, University of Applied Sciences: Bielefeld, Germany (2000).
9. NIST webpage: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
10. R. F. W. Bader. Chem. Rev., 91, 893 - 928 (1991).