

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT TƯƠNG TÁC GIỮA SiHF_3 VÀ NH_3 , CO_2 , CO , HCN

Đến Tòa soạn 13-9-2007

NGUYỄN TIẾN TRUNG¹, TRẦN THÀNH HUẾ², NGUYỄN MINH THỌ³

¹Khoa Hóa học, Đại học Quy Nhơn

²Khoa Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội

³Khoa Hóa học, Đại học Leuven, Vương Quốc Bỉ

ABSTRACT

Optimized geometries are displayed in Fig. 1. Interaction energies of all examined complexes with ZPE correction range from -0.62 to -2.13 kcal.mol⁻¹ at the MP2(full)/6-31++G(2d,2p) level. All complexes are strengthened by van der Waals interaction that is both due to Atoms in Molecules (AIM) analysis and quite small magnitude of interaction energy. All Si-H bond lengths are slightly contracted and their stretching frequencies are shifted to blue compared to the SiHF_3 monomer. It is remarkable that the blue shift is still observed in the complexes possessing van der Waals weak interaction.

I - GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây có một số lượng lớn những công trình nghiên cứu về lý thuyết và thực nghiệm đối với sự rút ngắn liên kết, chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị và gia tăng cường độ hồng ngoại X-H trong liên kết hydro X-H...Y-B, trong đó X chủ yếu là nguyên tử C và Y là phân tử có khả năng nhận proton [1 - 4]. Với mục đích tìm hiểu bản chất của liên kết hydro chuyển dời xanh, một số bài báo gần đây [5, 6] nghiên cứu về liên kết hydro kiểu Si-H...Y-B, và cho rằng những phân tử cho proton chứa liên kết Si-H có nhiều đặc trưng tiêu biểu cho kiểu liên kết hydro chuyển dời xanh. Tuy nhiên chúng minh cho sự hình thành liên kết hydro Si-H...Y-B chưa thật sự rõ ràng. Trong nghiên cứu hiện tại chúng tôi muốn tìm hiểu cụ thể hơn quá trình hình thành và bản chất liên kết hydro khi X trong X-H...Y-B không phải là nguyên tử có độ âm điện lớn hơn H như N, O, F, mà X là silic (Si) với các phân tử nhận

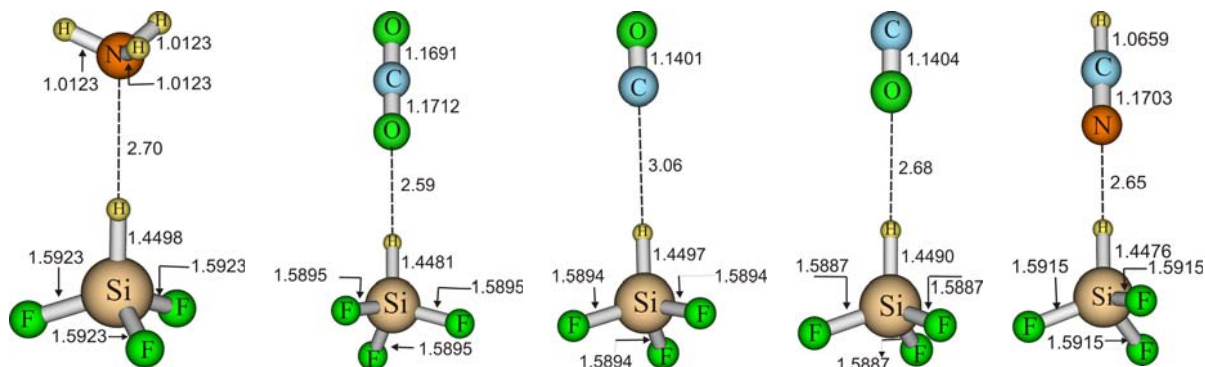
proton gồm NH_3 , CO_2 , CO , HCN . Vì vậy chúng tôi chọn phân tử cho proton điển hình SiHF_3 , trong đó Si có điện tích dương và H mang điện tích âm, tương tác với các phân tử nhận proton được đề cập ở trên để nghiên cứu.

II - PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Hình học của các monome và phức được tối ưu theo phương pháp RMP2(full) với bộ hàm cơ sở 6-31++G(2d,2p). Năng lượng tương tác được hiệu chỉnh ZPE. Điện tích trên nguyên tử, mật độ electron obitan phân tử, hệ số obitan lai hoá tính dựa vào mô hình sự chiếm obitan liên kết thuần túy NBO (natural bond orbital). Năng lượng tương tác siêu liên hợp được tính theo thuyết nhiễu loạn bậc hai. Tất cả các thông số trên đều được tính bằng phần mềm Gaussian 2003 [7]. Mật độ electron của các điểm tới hạn liên kết BCPs (Bond Critical Points) và Laplacian được tính theo phần mềm AIM 2000 [8] với mức lý thuyết B3LYP/6-31++G(2d,2p).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Hình học và năng lượng tương tác



Hình 1: Cấu trúc hình học bên của các phức nghiên cứu

Các phức thu được thuộc nhóm điểm đối xứng C_{3v} tương tự như phân tử cho proton ban đầu SiHF_3 . Thông số độ dài liên kết được chỉ rõ trong hình 1. Sự thay đổi độ dài liên kết Si-H và năng lượng tương tác của các phức được liệt kê trong bảng 1. Từ kết quả bảng 1 và hình 1 thấy rằng các phức khảo sát đều có liên kết Si-H rút

Cấu trúc hình học của các phức được tối ưu theo mức lý thuyết MP2(full)/6-31++G(2d,2p) có dạng hình học như ở hình 1.

ngắn so với monome SiHF_3 trong khoảng -0,0007 đến -0,0030 Å. Rút ngắn nhiều nhất trong phức $\text{F}_3\text{SiH}\square\text{NCH}$ và ít nhất trong phức $\text{F}_3\text{SiH}\square\text{NH}_3$. Đồng thời khi hình thành phức liên kết Si-F trong các phức đều được kéo dài trong khoảng 0,0005 — 0,0040 Å.

Bảng 1: Sự thay đổi độ dài liên kết, khoảng cách tương tác và năng lượng tương tác

	$\text{F}_3\text{SiH}\square\text{NH}_3$	$\text{F}_3\text{SiH}\square\text{OCO}$	$\text{F}_3\text{SiH}\square\text{CO}$	$\text{F}_3\text{SiH}\square\text{OC}$	$\text{F}_3\text{SiH}\square\text{NCH}$
$\Delta r(\text{Si-H})/\text{Å}$	-0,0007	-0,0024	-0,0009	-0,0016	-0,0030
$\Delta r(\text{Si-F})/\text{Å}$	0,0040	0,0012	0,0011	0,0005	0,0032
${}^a\Delta E(\text{ZPE})/(\text{kcal.mol}^{-1})$	-1,54	-1,34	-0,62	-0,82	-2,13
R (H□Y)/Å	2,70	2,59	3,06	2,68	2,65

a: hiệu chỉnh năng lượng dao động điểm không ZPE, Y=C, O, N.

Trong các phức năng lượng tương tác nằm trong khoảng -0,62 đến -2,13 kcal.mol^{-1} khi hiệu chỉnh ZPE. Phức bền nhất $\text{F}_3\text{SiH}\square\text{NCH}$ và kém bền nhất $\text{F}_3\text{SiH}\square\text{CO}$ ứng với năng lượng tương tác -2,13 và -0,62 kcal.mol^{-1} . Độ bền các phức được sắp xếp theo thứ tự tăng dần: $\text{CO} < \text{OC} < \text{CO}_2 < \text{NH}_3 < \text{HCN}$. Thứ tự độ bền này không theo thứ tự giảm độ dài khoảng cách H□Y (Y = C, O, N), kết quả như ở bảng 1. Hibbert [9] đã dựa vào năng lượng tương tác và phân chia liên kết hydro thành 3 loại. Giá trị năng lượng tương tác trong khoảng -2,4 đến -12 kcal.mol^{-1} thuộc

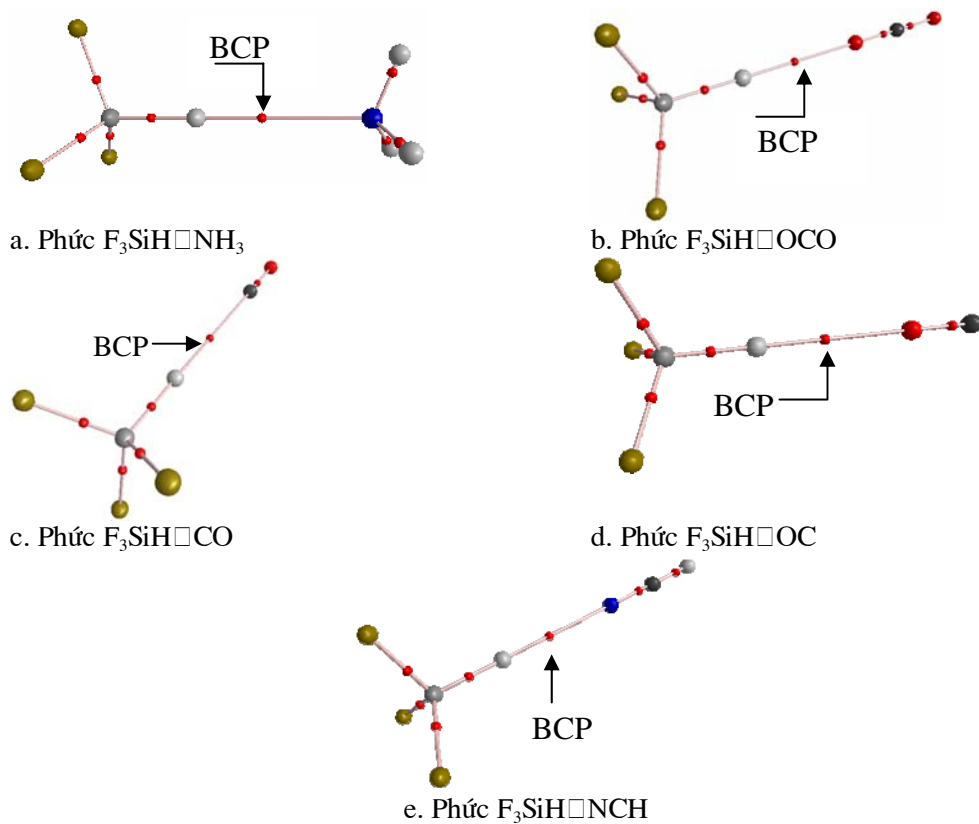
loại liên kết hydro yếu; trong khoảng giữa -12 và -24 kcal.mol^{-1} thuộc liên kết hydro mạnh và lớn hơn -24 kcal.mol^{-1} cho liên kết hydro rất mạnh. Năng lượng tương tác của 5 phức khảo sát thu được đều nhỏ, nhỏ hơn -2,4 kcal.mol^{-1} nên ở đây có thể liên kết Si-H□Y trong 5 phức này không thuộc loại liên kết hydro mà thuộc loại tương tác yếu van der Waals. Độ dài khoảng cách tiếp xúc H□N trong phức $\text{F}_3\text{SiH}\square\text{NH}_3$ bằng 2,70 Å phù hợp với kết quả của Ibon Alkorta và cộng sự [5] đưa ra ở mức lý thuyết MP2/6-311++G(d,p). Tuy nhiên tác giả này cho rằng phức $\text{F}_3\text{SiH}\square\text{NH}_3$

thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh. Phân tích AIM ở phần 2 sẽ làm sáng tỏ hơn vấn đề này.

2. Phân tích AIM

Phân tích hình học theo mật độ electron được thực hiện theo bộ hàm 6-31++G(2d,2p) với phương pháp B3LYP. Theo thuyết AIM được đề nghị bởi Bader [10], đặc trưng hình học mật độ electron phụ thuộc vào vector gradient $\nabla\rho(r)$, Laplacian của mật độ electron $\nabla^2\rho(r)$. Propelier và cộng sự [11] đã đề nghị 8 tiêu

chuẩn cho sự tồn tại của liên kết hydro, trong đó có 3 tiêu chuẩn cơ bản và thường được áp dụng là sự tồn tại điểm tới hạn liên kết (BCP), mật độ electron $\rho(r)$ và giá trị Laplacian của mật độ electron $\nabla^2\rho(r)$ trong khoảng 0,002 - 0,034 au và 0,024-0,139 au tương ứng. Nếu $\nabla^2\rho(r) < 0$ liên kết là cộng hóa trị và nếu $\nabla^2\rho(r) > 0$ ứng với liên kết ion hoặc liên kết hydro hoặc tương tác van der Waals. Dạng hình học thể hiện điểm tới hạn liên kết của các phức nghiên cứu được mô tả như ở hình 2.



Hình 2: Mô tả điểm tới hạn liên kết BCP của các phức nghiên cứu

Thông số hình học điểm tới hạn liên kết giữa hai phân tử tương tác được liệt kê bảng 2.

Nhìn vào bảng 2 thấy rằng mỗi liên kết $H \cdots Y$ (C, O, N) có hai trị riêng λ_1, λ_2 âm và 1 trị riêng λ_3 dương nên trong các phức nghiên cứu chỉ có 1 điểm tới hạn liên kết BCP. Giá trị mật độ electron $\rho(r)$ đều nằm trong khoảng giá trị cho phép tạo liên kết hydro. Tuy nhiên,

Laplacian mật độ electron $\nabla^2\rho(r)$ có trị số thấp hơn giới hạn dưới để cho liên kết hydro (0,024 au). Trị số lớn nhất của Laplacian đạt được đối với phức $F_3SiH \cdots NH_3$, cũng chỉ 0,023 au. Do đó, tất cả các phức khảo sát thuộc loại tương tác yếu van der Waals. Vì vậy, độ bền của phức $F_3SiH \cdots NH_3$ nhờ vào tương tác van der Waals, không phải do liên kết hydro như được đề nghị

bởi Ibon Alkorta và cộng sự [5]. Thật vậy, các tác giả này thông báo giá trị $\rho(r)$ và $\nabla^2\rho(r)$ của điểm tới hạn BCP lần lượt bằng 0,008 au và 0,021 au. Các trị số này xấp xỉ kết quả mà chúng tôi nhận được khi phân tích AIM như được chỉ ra ở bảng 2. Trị số 0,008 au nằm trong giới hạn, tuy nhiên giá trị Laplacian 0,021 au thấp hơn ngưỡng 0,024 au để cho liên kết hidro. Do đó, sự rút ngắn liên kết và sự chuyển dời

xanh của liên kết Si-H trong kiểu Si-H...Y do tương tác van der Waals, không phải do liên kết hidro.

3. Phân tích NBO

Để giải thích bản chất việc rút ngắn các liên kết Si-H trong các phức tương tác van der Waals, chúng tôi thực hiện phân tích NBO và kết quả tương ứng được liệt kê trong bảng 3.

Bảng 2: Phân tích AIM theo mức lí thuyết B3LYP/6-31++G(2d,2p)

	$\rho(r)$ (au)	λ_1 (au)	λ_2 (au)	λ_3 (au)	$\nabla^2\rho(r)$ (au)
NH ₃	0,0085	-0,0072	-0,0072	0,0343	0,0199
CO ₂	0,0060	-0,0053	-0,0053	0,0340	0,0234
CO	0,0038	-0,0027	-0,0027	0,0158	0,0104
OC	0,0051	-0,0045	-0,0045	0,0285	0,0195
HCN	0,0068	-0,0059	-0,0059	0,0344	0,0227

Bảng 3: Sự thay đổi tần số dao động hóa trị, cường độ hồng ngoại và phân tích NBO theo mức lí thuyết MP2(full)/6-31++G(2d,2p)

	EDT	$\Delta\nu(\text{SiH})$	$\Delta I(\text{SiH})$	$\Delta\sigma^*(\text{SiH})$	$\Delta\%s(\text{Si})$	$sp^n(\text{Si})$	Δq_{Si}	Δq_{H}
NH ₃	0,0038	1,4	-54,6	0,0013	1,87	2,15	-0,029	0,037
CO ₂	0,0003	26,4	-33,6	-0,0002	0,32	2,20	-0,010	0,014
CO	0,0026	11,5	-21,8	0,0019	0,14	2,22	-0,008	0,007
OC	0,0002	20,8	-22,3	-0,0002	0,22	2,21	-0,007	0,010
HCN	0,0010	26,7	-51,1	-0,0004	0,73	2,16	-0,020	0,028

EDT(e): sự chuyển mật độ electron tổng; $\Delta\nu(\text{SiH})$, $\Delta I(\text{SiH})$, $\Delta\sigma^*(\text{SiH})$, $\Delta\%s(\text{Si})$, Δq_{Si} , Δq_{H} : sự thay đổi tần số dao động hóa trị, cường độ hồng ngoại, mật độ electron ở orbital phản liên kết xích ma, phần trăm đặc tính s của Si trong Si-H, điện tích NBO của Si và điện tích NBO của H tương ứng so với monome; chỉ số n trong $sp^n(\text{Si})$ của monome SiHF₃ là 2,24.

Từ bảng 3 thấy rằng tất cả các giá trị EDT đều dương trong khoảng 0,0002 e đến 0,0038 e, nghĩa là có sự chuyển điện tích từ các phân tử nhận proton sang phân tử cho proton SiF₃H. Theo Hobza [1], để có liên kết hidro chuyển dời xanh giá trị EDT nhỏ hơn 0,01 e. Kết quả thu được thấy rằng giá trị EDT trong 5 phức đều nhỏ hơn 0,01 e và đều cho liên kết Si-H chuyển dời xanh của tần số dao động hóa trị mặc dù các phức không phải là phức liên kết hidro. Như vậy có thể nói rằng chỉ số EDT vẫn được dùng để phân loại sự chuyển dời xanh hay đỏ của tần số dao động hóa trị của liên kết Si-H trong hệ

nghiên cứu này. Điện tích của H và Si trong phân tử cho proton SiF₃H mang giá trị âm và dương tương ứng vì độ âm điện Pauling của H và Si lần lượt 2,1 và 1,8. Do đó, tương tác giữa H và các phân tử nhận proton không phải là tương tác hút tĩnh điện (ngoại trừ F₃SiH...CO) nên ta có thể nghĩ rằng chúng không thể hình thành phức có dạng hình học như hình 1. Tuy nhiên, từ bảng 1 cho thấy giá trị năng lượng tương tác của các phức đều âm khi hiệu chỉnh ZPE, nghĩa là các phức trên tương đối bền. Do vậy có thể nói độ bền của các phức hoàn toàn do tương tác tương tác yếu van der Waals, không

phải do tương tác hút tĩnh điện, ngoại trừ phức $F_3SiH\square CO$ còn có sự đóng góp của tương tác hút tĩnh điện vì C của CO tích điện dương.

Tần số dao động hóa trị Si-H trong các phức đều tăng, được thể hiện bằng giá trị dương $\Delta\nu(SiH)$. Trị số tăng tương đối lớn, trong khoảng 20,8 - 26,7 cm^{-1} đối với 3 phức $F_3SiH\square OCO$, $F_3SiH\square OC$ và $F_3SiH\square NCH$; và tăng với giá trị nhỏ đối với 2 phức $F_3SiH\square NH_3$ và $F_3SiH\square CO$ ứng với trị số 1,4 cm^{-1} và 11,5 cm^{-1} . Tất cả các trị số cường độ dao động hồng ngoại tương ứng của liên kết Si-H trong các phức đều giảm trong khoảng từ -21 đến -55 $km.mol^{-1}$. Như được nhìn thấy từ bảng 3,

các phức khảo sát đều có phần trăm đặc tính s của Si trong liên kết Si-H tăng, giảm chỉ số n trong lai hóa sp^n , tăng mật độ electron ở Si và giảm mật độ electron ở H. Tuy nhiên, hai phức $F_3SiH\square NH_3$ và $F_3SiH\square CO$ có mật độ electron tăng đáng kể ở orbital phản liên kết $\sigma^*(SiH)$ với giá trị 0,0013 e và 0,0019 e tương ứng. Sự gia tăng này do năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử chiếm ưu thế hơn so với sự giảm năng lượng siêu liên hợp nội phân tử như được chỉ ra ở bảng 4. Trái lại mật độ electron ở $\sigma^*(SiH)$ giảm nhẹ trong các phức $F_3SiH\square CO_2$ và $F_3SiH\square OC$ và $F_3SiH\square NCH$ là do sự giảm năng lượng siêu liên hợp nội phân tử chiếm ưu thế hơn so với ngoại phân tử.

Bảng 4: Năng lượng tương tác siêu liên hợp nội và ngoại phân tử ($kcal.mol^{-1}$) của $SiHF_3$ trong các phức với NH_3 , CO_2 , CO , HCN

	$SiHF_3$	NH_3	CO_2	CO	OC	HCN
$E[n(F)\rightarrow\sigma^*(SiH)]$	22,20	20,64	21,60	21,78	21,81	21,00
$\Delta E[n(F)\rightarrow\sigma^*(SiH)]$		-1,56	-0,60	-0,42	-0,39	-1,20
$E[n(Y) \text{ và } \sigma(Y-B)\rightarrow\sigma^*(SiH)]$		2,64	1,18	1,30	0,77	1,70

$E[n(F)\rightarrow\sigma^*(SiH)]$: năng lượng siêu liên hợp nội phân tử, $E[n(Y) \text{ và } \sigma(Y-B)\rightarrow\sigma^*(SiH)]$: năng lượng tương tác siêu liên hợp ngoại phân tử giữa phân tử cho và nhận proton.

Về nguyên tắc, mật độ electron ở $\sigma^*(SiH)$ tăng gây nên sự kéo dài liên kết Si-H, giảm tần số dao động hóa trị tương ứng. Vì vậy, sự rút ngắn và sự chuyển dời xanh tương ứng khá nhỏ của liên kết Si-H trong 2 phức $F_3SiH\square NH_3$ và $F_3SiH\square CO$ được quyết định do sự gia tăng phần trăm đặc tính s (nhờ vào mật độ electron gia tăng trên Si). Từ kết quả bảng 3 thấy rằng cả hai yếu tố đều thuận lợi cho liên kết Si-H rút ngắn, chuyển dời xanh của tần số dao động hóa trị tương ứng trong 3 phức còn lại. Đó là tăng phần trăm đặc tính s trên Si của liên kết Si-H, giảm mật độ electron ở $\sigma^*(SiH)$. Cụ thể, phần trăm đặc tính s tăng trong khoảng 0,22% - 0,73% và mật độ electron ở $\sigma^*(SiH)$ giảm trong khoảng 0,0002 - 0,0004 e. Ở đây ta cần chú ý rằng mặc dù độ phân cực liên kết Si-H giảm nhưng các phức đều có liên kết Si-H rút ngắn và chuyển dời xanh của tần số dao động hóa trị tương ứng. Điều đó cho thấy sự giảm độ phân cực liên kết Si-H khi phức hình thành đồng hành với liên kết

Si-H rút ngắn và tần số dao động hóa trị gia tăng. Chúng tôi còn cho rằng sự rút ngắn liên kết Si-H còn do tương tác đẩy Pauli và tương tác đẩy hạt nhân — hạt nhân khi hai nguyên tử với vùng mật độ electron cao tiến lại gần nhau. Mức độ chuyển dời xanh của liên kết Si-H trong hai phức $F_3SiH\square NH_3$ và $F_3SiH\square CO$ nhỏ hơn so với 3 phức còn lại ứng với trị số EDT lớn hơn, cho thấy khả năng chuyển điện tích từ phân tử nhận proton sang phân tử cho proton càng lớn thì mức độ chuyển dời xanh càng nhỏ và ngược lại.

IV - KẾT LUẬN

Đã dự đoán được hình học bền các phức như ở hình 1 ứng với năng lượng tương tác trong khoảng -0,62 đến -2,13 $kcal.mol^{-1}$ và nhìn chung các phức bền nhờ vào tương tác van der Waals. Sự minh chứng cho tương tác van der Waals nhờ vào trị số nhỏ của năng lượng tương tác và phân tích AIM. Từ việc phân tích NBO thấy rằng sự chuyển dời xanh của 2 phức $F_3SiH\square NH_3$ và

$F_3SiH \square CO$ do phân trăm đặc tính s trên Si của liên kết Si-H tăng chiếm ưu thế hơn so với độ tăng mật độ electron ở $\sigma^*(SiH)$. Đối với 3 phức còn lại, hai yếu tố: tăng phân trăm đặc tính s tại Si và giảm mật độ electron ở $\sigma^*(SiH)$ đều thuận lợi cho liên kết Si-H rút ngắn và tần số dao động hóa trị tăng. Như vậy, mặc dù các phức tạo thành không thuộc loại phức có liên kết hydro nhưng vẫn gây nên chuyển dời xanh của liên kết Si-H. Từ đó cho thấy tương tác yếu kiểu van der Waals vẫn có khả năng làm rút ngắn liên kết Si-H, gia tăng tần số dao động hóa trị và giảm cường độ hồng ngoại Si-H tương ứng.

Cảm ơn Hội đồng Khoa học Tự nhiên Quốc gia đã ủng hộ công trình này thông qua đề tài 5 020 06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. Hobza, V. Spirko, H. L. Selzle, E. W. Schlag. *J. Phys. Chem. A*, 102, 2501 - 2504 (1998).
2. Nguyen Tien Trung, Tran Thanh Hue, Minh Tho Nguyen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 926 - 933 (2009).
3. Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ, Nguyễn Thị Minh Huệ. *Tạp chí Hóa học*, T. 45(2), 162 - 168 (2007).
4. Nguyễn Tiến Trung, Vũ Thị Ngân, Nguyễn Thị Thanh Nga, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ, Nguyễn Phi Hùng. *Tạp chí hóa học và ứng dụng*, T. 64(4), 35 - 39 (2007).
5. Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *Int. J. Quant. Chem.*, 86, 122 - 129 (2002).
6. Karpfen, A. *J. Mol. Struct.*, 710, 85 - 95 (2004).
7. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, J. A. Pople, and et al. Gaussian 03 software (Version D02). Gaussian. Inc., Pittsburgh PA (2004).
8. Friedrich, B. K. AIM 2000 software. University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany (2000).
9. Hibbert, F. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 26, 255 (1990).
10. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules*. Oxford University Press (1990).
11. Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A*, 102, 1873 - 1878 (1998).