

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT TƯƠNG TÁC GIỮA C_2H_6 , CH_3CH_2F , CH_3CHF_2 , CH_2FCHF_2 VÀ CHF_2CHF_2 VỚI H_2O

Đến Tòa soạn 12-5-2006

NGUYỄN TIẾN TRUNG¹, TRẦN THÀNH HUẾ², NGUYỄN MINH THỌ³,
NGUYỄN THỊ MINH HUỆ⁴

¹Khoa Hóa học, Đại học Quy Nhơn

²Khoa Hóa Học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

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

⁴Trường Cao đẳng sư phạm Hà Tĩnh

SUMMARY

The binding energies of some the complexes (corrected by ZPE and BSSE) range between 0.49 kcal.mol⁻¹ and 2.62 kcal.mol⁻¹. There is a contraction of the CH bond bound to oxygen atom, a blue shift. There is a decrease of the occupation of the $\sigma^*(C1H2)$ and $\sigma^*(C1H3)$ antibonding orbitals in the IIA, IIIB, IV respective complexes performed in the figure 1. The NBO analysis indicates that the H-index is not a reason for physical nature of improper blue-shifting hydrogen bond in the complexes examined, but the EDT and the increase of s-character of CH bonding are major reasons for the contraction. The data obtained in this work allow us to establish the following correlations between the frequency shifts of the stretching vibrations and variations of the corresponding bond lengths: $\Delta\nu(C-H) = -12956 \Delta r(C-H) + 2,086 (1)$, $\Delta\nu(O-H) = -13349 \Delta r(O-H) + 10,725$. We also have deduced the correlation: $\Delta r(O-H) = 2.5075 \Delta \sigma^*(O-H) - 0.0026$.

I - GIỚI THIỆU

Liên kết hiđrô đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực như hóa học, vật lý và sinh học. Sự hình thành liên kết hiđrô X-H...Y làm cho liên kết hóa trị X-H yếu đi với tần số dao động hóa trị tương ứng giảm và cường độ hồng ngoại tăng là kiểu liên kết hiđrô cổ điển hay chuyển dời đỏ, đã được nghiên cứu khá đầy đủ. Tuy nhiên, bằng chứng thực nghiệm đầu tiên về độ bền hơn của liên kết X-H (X: C) (liên kết hiđrô chuyển dời xanh) đã được tìm thấy khi đo phổ hồng ngoại của một số floroparafin chứa nhóm -CHF₂ với các phân tử nhận proton khác [Trudeau và cộng sự 1980].

Những nghiên cứu lý thuyết gần đây đã chỉ ra rằng liên kết hiđrô chuyển dời xanh không chỉ

giới hạn trong những hợp chất có liên kết C-H mà còn xuất hiện trong các liên kết SiH, PH, NH, ... [1, 2, 5, 8, 11], cũng đã có nhiều bằng chứng về thực nghiệm công nhận ý kiến này. Tuy nhiên, cơ sở lý thuyết cho kiểu liên kết hiđrô này chưa được nghiên cứu một cách có hệ thống.

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát phức của etan và các dẫn xuất floroeetan với nước nhằm tìm xem có sự chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của các liên kết C-H hay không, đồng thời góp phần tìm hiểu bản chất của sự khác nhau giữa hai loại liên kết hiđrô chuyển dời xanh và đỏ.

II - PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Hình học của các monome và phức được tối

ưu ở mức lý thuyết MP2/6-31+G(d,p). Năng lượng tương tác được hiệu chỉnh ZPE và BSSE. Tần số dao động hóa trị và cường độ hồng ngoại cũng được tính ở mức lý thuyết đó. Điện tích trên nguyên tử, mật độ electron trên orbital phân tử, hệ số orbital lai hóa được tính dựa vào mô hình sự chiếm orbital liên kết thuần túy (NBO: natural bond orbital). Năng lượng tương tác siêu liên hợp được tính theo lý thuyết nhiễu loạn bậc hai. Tất cả các thông số trên đều được tính bằng phần mềm Gaussian 2003.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

I. Cấu trúc phân tử và năng lượng liên kết

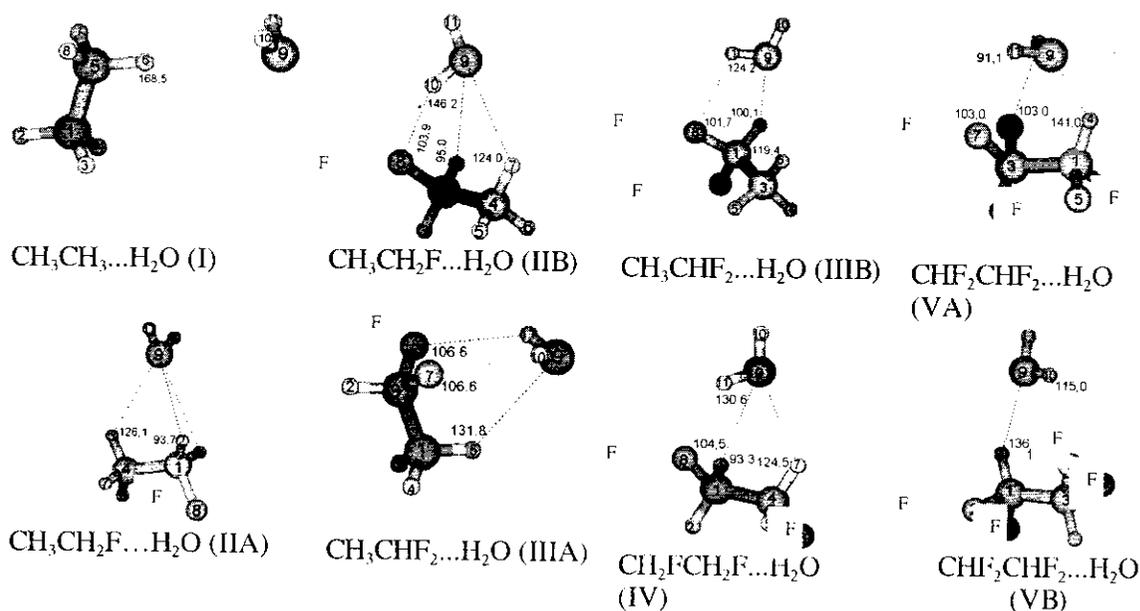
Kết quả tính năng lượng từng cặp cấu dạng của các monome nghiên cứu cho thấy dạng xen kẽ bền hơn dạng che khuất. Do vậy, chúng tôi chỉ khảo sát sự hình thành phức của các monome ở dạng xen kẽ với phân tử nước. Hình học của phức bên được biểu diễn trong hình 1. Phức tạo thành nhờ liên kết hiđrô làm cho 2 monome tham gia tạo phức được giữ chặt với nhau nghĩa là phức bền.

Những thông số hình học đặc trưng của các monome và phức của chúng với nước được

thống kê trong bảng 1.

Từ bảng 1, nhận thấy tất cả các liên kết C-H có H tham gia liên kết hiđrô đều bị rút ngắn khoảng 0,1→2,3 mÅ. Sự rút ngắn nhỏ nhất của liên kết C-H ở IIIA và lớn nhất ở VA, VB. Rút ngắn nhỏ của C3-H5 trong IIIA do liên kết hiđrô F7...H10, F8...H11 rất bền, khoảng cách giữa chúng chỉ bằng 2,442 Å; trong khi đó r(O9...H5) dài hơn và bằng 2,732 Å. Trong phức VA, liên kết C1-H4 rút ngắn nhiều nhất do r(O9...H4) chỉ bằng 2,265 Å, nghĩa là tương tác giữa O và H4 rất mạnh nên liên kết C1-H4 rút ngắn nhiều hơn. Cách giải thích tương tự đối với liên kết C-H trong phức VB. Vậy, nếu tương tác giữa O và H (của C-H) càng mạnh thì mức độ rút ngắn liên kết C-H càng lớn và ngược lại.

Trong các phức, liên kết C-F tạo liên kết hiđrô với H₂O đều dài hơn so monome tương ứng khoảng từ 0,7→14,3 mÅ. Điều này được giải thích: khi hình thành liên kết một phần mật độ electron trên flo chuyển sang H để làm bền liên kết hiđrô nên mật độ electron liên kết C-F giảm (bảng 3). Độ dài O-H tham gia tạo liên kết hiđrô kéo dài từ 1,1→4,0 mÅ, cho thấy liên kết O-H trong phức kém bền hơn liên kết O-H của H₂O ban đầu. Tuy nhiên, mức độ kéo dài lớn



Hình 1: Cấu trúc hình học của các phức

Bảng 1: Sự thay đổi độ dài liên kết (Å) của phức giữa etan, một số fluoroetan, nước và nước

CH ₃ CH ₃ và H ₂ O ban đầu		$\Delta r \cdot 10^{-3}$ (I)	
r(C5H6)			-1,4
r(O11)			0,6
Thông số tương tác giữa 2 phân tử			
r(O9H6)		2,516	
CH ₃ CH ₂ F và H ₂ O ban đầu	$\Delta r \cdot 10^{-3}$ (IIA)	$\Delta r \cdot 10^{-3}$ (IIB)	
r(C1H2)	-1,3		-1,5
r(C1H3)	-1,3		-1,2
r(C1F8)	5,3		14,3
r(C4H5)	-1,8		0,0
r(C4H7)	0,6		-0,6
r(O9H10)	0,9		4,0
r(O9H11)	0,9		-0,6
Thông số tương tác giữa 2 phân tử			
r(O9H5)	2,647	r(O9H2)	2,969
r(O9H3)	2,983	r(F8H10)	1,989
r(O9H2)	2,941	r(O9H7)	2,719
CH ₃ CHF ₂ và H ₂ O ban đầu	$\Delta r \cdot 10^{-3}$ (IIIA)	$\Delta r \cdot 10^{-3}$ (IIIB)	
r(C1H2)	-0,8		-2,0
r(C1F7)	4,9		-1,5
r(C1F8)	4,9		12,3
r(C3H5)	-0,1		0,4
r(C3H6)	0,1		-0,7
r(O9H10)	1,5		0,1
r(O9H11)	1,5		2,4
Thông số tương tác giữa 2 phân tử			
r(O9H5)	2,732	r(O9H6)	2,718
r(F7H10)	2,442	r(O9H2)	2,686
r(F8H11)	2,442	r(F8H11)	2,186

nhất chỉ bằng 62,5% so với sự kéo dài trong phức giữa 2 phân tử H₂O ($\Delta r(O-H) = 6,4$ mÅ). Từ hình 1 ta thấy các góc liên kết đều nhỏ hơn 180°, điều này đúng với nhận định của Eugene Kryachko [7], góc liên kết đó giúp cho các MO của 2 phân tử tương tác xen phủ tốt nhất với nhau để làm tăng độ bền của phức. Năng lượng tương tác của mỗi phức đã được hiệu chỉnh

CH ₂ FCH ₂ F và H ₂ O ban đầu		$\Delta r \cdot 10^{-3}$ (IV)	
r(C1H3)			-1,2
r(C1F8)			10,8
r(C4F6)			1,8
r(C4H7)			-1,7
r(O9H10)			-0,1
r(O9H11)			3,0
Thông số tương tác giữa 2 phân tử			
r(O9H3)	2,909		
r(F8H11)	2,103		
r(O9H7)	2,522		
CHF ₂ CHF ₂ và H ₂ O ban đầu	$\Delta r \cdot 10^{-3}$ (VA)	$\Delta r \cdot 10^{-3}$ (VB)	
r(C1F2)	3,6		3,2
r(C1H4)	-2,3		-2,3
r(C1F5)	3,6		3,3
r(C3F7)	2,1		-1,7
r(C3F8)	2,1		0,7
r(O9H10)	1,1		1,8
r(O9H11)	1,1		0,4
Thông số tương tác giữa 2 phân tử			
r(O9H4)	2,265	r(O9H4)	2,259
r(F7H11)	3,146	r(F8H10)	2,436
r(F8H10)		3,146	
H ₂ O ban đầu	$\Delta r \cdot 10^{-3}$ (Phức)		
r(O1H2)	6,4		
r(O1H3)	-0,8		
Thông số tương tác giữa 2 phân tử			
r(O4H2)	1,947		

BSSE và ZPE, số liệu được đưa ra trong bảng 2.

Kết quả thu được ở bảng 2 chỉ ra độ bền của phức theo thứ tự: (I) < (IIA) < (IIIA) < (IIIB) < (IIB) < (IV). S. Scheiner [7] cho rằng khi thay một H bằng F trong CH₄ năng lượng liên kết tăng khoảng 1 kcal.mol⁻¹, điều này không còn đúng với các dẫn xuất flo của etan. Thật vậy,

chúng tôi đã dự đoán được năng lượng liên kết phức IIB hơi lớn hơn phức IIIA và phức IIIB. Như vậy, sự thay đổi năng lượng liên kết của etan và các dẫn xuất floetan không có mối quan hệ rõ rệt với số nguyên tử flo thay thế hiđrô. Chúng tôi có thể giải thích điều này như sau: Các phức của dẫn xuất floetan với nước đều có cấu trúc vòng và các floetan đóng vai trò chất cho và nhận proton; năng lượng liên kết phụ

thuộc vào 2 yếu tố: khả năng phân cực của C-H tạo liên kết hiđrô và độ âm điện của halogen đóng vai trò như chất nhận proton. Từ bảng 1, độ dài liên kết F8...H10 trong IIB ngắn hơn F8...H11 trong IIIA và IIIB. Như vậy liên kết hiđrô F...H trong phức IIB bền hơn 2 phức sau, trong khi liên kết hiđrô O...H của chúng xấp xỉ nhau. Đây là lí do dẫn tới sự sắp xếp về năng lượng liên kết đã đưa ra ở trên.

Bảng 2: Năng lượng tương tác AE [kcal.mol⁻¹] hiệu chỉnh ZPE, BSSE (trong ngoặc); tần số dao động hóa trị ν [cm⁻¹]; cường độ hồng ngoại A [km.mol⁻¹], khoảng cách r(A) của nhóm C-H và O-H của phức tương ứng

Phức	AE	$\Delta r(\text{C-H}) \cdot 10^{-3}$		$\Delta r(\text{O-H}) \cdot 10^{-3}$		$\Delta \nu(\text{C-H})$	$\Delta A(\text{C-H})$	$\Delta \nu(\text{H-O-H})$	$\Delta A(\text{O-H})$
C ₂ H ₆ ...H ₂ O (I)	-1.03 (-0.49)	C5H6	-1.4	O9H10	0.6	20.56	-26.56	-7.38	78.72
C ₂ H ₅ F...H ₂ O (IIA)	-1.73 (-0.93)	C11I2	-1.3	O9H10	0.9	17.68	-1.8	-9.35	1.82
		C11I3	-1.3	O9H11	0.9	17.68	-1.8	-9.35	1.82
		C4I5	-1.8			24.07	-9.56		
C ₂ H ₄ F ₂ ...H ₂ O (IIB)	-3.65 (-2.54)	C1H2	-1.5	O9H10	4.0	21.54	-15.47	-38.3	60.11
		C4H7	-0.6	O9H11	-0.6	10.21	-10.18	-38.3	60.11
CH ₃ CHF ₂ ...H ₂ O (IIIA)	-3.00 (-2.14)	C3I5	-0.1	O9H10	1.5	2.87	-2.83	-8.65	52.37
				O9H11	1.5			-8.65	52.37
CH ₂ CHF ₂ ...H ₂ O (IIIB)	-3.46 (-2.28)	C1H2	-2.0	O9H10	0.1	29.91	-16.76	-17.76	6.67
		C3I6	-0.7	O9H11	2.4	12.59	-3.12	-17.76	6.67
CH ₂ FCH ₂ F...H ₂ O (IV)	-3.52 (-2.62)	C1I3	-1.2	O9H10	-0.1	17.26	-8.25	-24.28	15.2
		C4I7	-1.7	O9H11	3.0	23.49	-16.44	-24.28	15.2
CHF ₂ CHF ₂ ...H ₂ O (VA)		C1H4	-2.3	O9H10	1.1				
				O9H11	1.1				
CHF ₂ CHF ₂ ...H ₂ O (VB)		C1H4	-2.3	O9H10	1.8				
				O9H11	0.4				
H ₂ O...H ₂ O	-4.01 (-3.45)	O1H2			6.4			-80.06	249.91

2. Tần số dao động hóa trị và cường độ phổ hồng ngoại

Chúng tôi đã thay các nguyên tử H không tạo liên kết hiđrô bằng đồng vị deuteri (D). Tần số dao động hóa trị và cường độ dao động tương ứng của một số kiểu dao động (mode) đặc trưng như trong bảng 2. Xét bảng 2 thấy rằng: tất cả các $\Delta \nu(\text{C-H})$ đều dương và $\Delta A(\text{C-H})$ đều âm nghĩa là có sự gia tăng về tần số dao động hóa trị và có sự giảm về cường độ hồng ngoại của liên kết C-H trong phức so với monome. Từ số liệu trong bảng 2, chúng tôi thiết lập mối quan hệ tuyến tính giữa sự chuyển dời tần số của dao động hóa trị và sự thay đổi độ dài liên kết tương ứng như ở phương trình (1).

$$\Delta \nu(\text{C-H}) = -12956 \Delta r(\text{C-H}) + 2,086$$

với $R^2 = 0,982$ (1)

Chúng tôi nhận thấy khi hình thành liên kết hiđrô F...H-O liên kết H-O đều dài ra, kết quả ở bảng 2. Sự tương quan giữa $\Delta \nu(\text{O-H})$ và $\Delta r(\text{O-H})$ thể hiện ở phương trình:

$$\Delta \nu(\text{O-H}) = -13349 \Delta r(\text{O-H}) + 10,725$$

với $R^2 = 0,959$ (2)

Cả 2 phương trình (1) và (2) đều có hệ số góc âm, như vậy sự thay đổi tần số dao động hóa trị tỉ lệ nghịch với sự thay đổi độ dài liên kết C-H, O-H. Hệ số góc trong phương trình (1) nhỏ hơn trong phương trình (2) chứng tỏ sự thay đổi tần số dao động hóa trị của O-H nhạy cảm với

sự thay đổi độ dài liên kết O-H hơn so với trong liên kết C-H.

3. Phân tích NBO

Kết quả phân tích NBO cho những hệ nghiên cứu được chỉ ra ở bảng 3. EDT nhận những giá trị âm hoặc dương, như vậy có sự chuyển-electron qua lại giữa phân tử cho proton và phân tử nhận proton khi tham gia tạo phức. Giá trị dương của EDT thu được khác với một số bài báo trước đây [5, 6, 8] cho rằng EDT chỉ có giá trị âm do các phức khảo sát là phức vòng (ngoại trừ phức I), cả 2 monome đều có khả năng cho và nhận proton. So sánh phức IIA và IIB thấy rằng trong phức IIB có sự tạo thành liên

kết hiđrô giữa C1-F8 và H10-O9 bền với năng lượng siêu liên hợp LP(F8)→(H10-O9) bằng 6,72 kcal.mol⁻¹, trong khi đó ở phức IIA không có sự tham gia của nguyên tử flo tạo liên kết, do đó EDT trong phức IIB có giá trị dương. Trái lại, ở phức IIA có tương tác siêu liên hợp LP(2)O9→σ*(C4-H5) là 1,04 kcal.mol⁻¹ và LPO9 →σ*(C1-F8) bằng 0,41 kcal.mol⁻¹ nên EDT mang giá trị âm. Đối với phức VA và VB, EDT có giá trị âm vì có sự chuyển electron mạnh từ O9 sang phân tử CHF₂CHF₂ được thể hiện bằng năng lượng siêu liên hợp rất lớn. Với phức I cũng tương tự như vậy, ứng với năng lượng siêu liên hợp LP(2)O9→σ*(C5-H6) bằng 2,30 kcal.mol⁻¹.

Bảng 3: Phân tích NBO của phức

Phức	Liên kết	$\Delta\sigma(X-H)$ $\cdot 10^{-1}$	$\Delta\sigma^*(X-H)$ $\cdot 10^{-1}$	EDT	H_i	$\Delta\%s$	$\Delta q \cdot 10^{-1}$			
							C	H	F	O
C2H6-H2O (I)	C5H6	-0,74	1,78	-0,0023	+0,770	+0,88	-901	27,86		
C2H5F-H2O (IIA)	C1H2	-0,54	-0,29	-0,0021	-0,140	+0,19	+733	+2,54		
	C1H3	-0,54	-0,29		-0,140	+0,19	+733	+2,54		
	C4H5	-0,57	0,99		+0,478	+0,51	2,93	+17,17		
C2H5F-H2O (IIB)	C1H2	-0,31	1,09	+0,0066	+0,166	0,36	-4	13,21		
	C4H7	-0,58	0,23		+0,035	0,52	-4	18,51		
	O9H10	-1,09	8,40			2,31		20,60		
	C1F8	-0,24	2,44			-0,83	-4		-16,02	-296,76
CH3CHF2-H2O (IIIA)	C3H5	-0,67	1,24	+0,0007	+1,699	0,52	-903	17,86		
	C1F7	-0,24	0,75			-0,30	-105		-7,10	
	C1F8	-0,24	0,75			-0,30	-903		-7,10	
	O9H10	-0,37	1,54			0,24		7,21		-15,15
CH3CHF2-H2O (IIIB)	C1H2	-0,31	-0,98	+0,0006	-1,750	0,54	-336	12,28		
	C3H6	-0,76	0,54		+0,964	0,44	-348	16,51		
	O9H11	-1,08	3,21			1,14		17,13		-23,03
	C1F8	-1,07	2,73			-0,68	-336		-17,00	
CH2FCH2F-H2O (IV)	C1H3	-0,05	-0,84	+0,0019	-0,435	0,31	-223	9,83		
	C4H7	-0,07	0,15		+0,078	0,86	7,63	23,99		
	C1F8	-0,06	1,38			-0,58	-223		-15,6	
	O9H11	-1,07	4,83			1,51		18,49		-25,36
CHF2CHF2-H2O (VA)	C1H4	-0,09	2,27	-0,0059	+0,388	1,40	-17,44	32,83		
	C3F7	0,01	0,06			-0,09	-0,88		-3,64	
	C3F8	0,01	0,06			-0,09	-0,88		-3,64	
	O9H10	-0,25	0,26			0,28		11,30		-16,74
CHF2CHF2-H2O (VB)	C1H4	-0,21	1,44	-0,0036	0,395	1,41	-16,46	33,44		
	C3F8	-0,07	1,57			-0,32	-133		-10,63	
	O9H10	-0,61	1,28			0,72		150,27		-21,85
H2O-H2O	O1H2	-0,3	13,12	-0,0135	0,97			26,30		-31,55

Trong đó: H_i là chỉ số hiđrô; $\Delta\%s$ là sự thay đổi về đặc tính s của nguyên tử trong liên kết tương ứng (%). Δq là sự thay đổi điện tích NBO; LP(n(X)): LP là đôi e riêng của X, n là thứ tự của đôi e riêng.

Theo [5] để có liên kết hiđrô chuyển đổi xanh giá trị EDT nhỏ hơn 0,01e. ở đây trị tuyệt đối của tất cả các EDT đều nhỏ hơn rất nhiều so với 0,01e; giá trị tuyệt đối lớn nhất cũng chỉ

0,0066e. EDT của phức $H_2O...H_2O$ bằng 0,0135e nên theo quy tắc trên thì liên kết O-H thuộc loại liên kết hiđrô cổ điển. Như vậy quy tắc EDT có thể được dùng để phân loại liên kết hiđrô. Các tác giả bài báo [4, 6, 8] đã cho rằng: phức có liên kết hiđrô chuyển dời xanh khi chỉ số H_I nhỏ hơn 0,3 và nếu chỉ số này trong khoảng 0,7 đến 1,0 sẽ cho liên kết hiđrô chuyển dời đỏ. Kết quả bảng 3 cho thấy một số liên kết C-H mặc dù tần số dao động hóa trị chuyển về vùng sóng xanh nhưng chỉ số này lại lớn hơn 0,7. Vậy, ít nhất từ những kết quả thu được ở trên tiêu chí về chỉ số hiđrô H_I không phải là cơ sở để phân biệt 2 loại liên kết hiđrô, phù hợp với nhận xét của các tác giả bài báo [3, 6]. Theo bài báo [11] tác giả H. M. T. Nguyen và cộng sự đã đề cập, bản chất thực sự để phân loại liên kết hiđrô là dựa theo mật độ electron ở obitan phản liên kết X-H và phần trăm đặc tính s của nguyên tử X trong X-H.

Từ bảng 3 cho thấy, $\Delta\sigma(C-H)$ đều âm, nghĩa là khi phức được hình thành mật độ electron ở obitan $\sigma(C-H)$ giảm. Hầu hết $\Delta\sigma^*(C-H)$ đều dương trong khoảng từ $0,15 \cdot 10^{-3}e$ đến $2,27 \cdot 10^{-3}e$. Tuy nhiên, $\Delta\sigma^*(C1-H2)$ trong IIA, IIIB và $\Delta\sigma^*(C1-H3)$ trong IV cho giá trị âm. Giá trị dương $\Delta\sigma^*(C-H)$ đồng nghĩa liên kết C-H sẽ kéo dài. Tuy nhiên những liên kết C-H này lại rút ngắn. Như vậy ở đây sự tăng mật độ electron ở $\sigma^*(C-H)$ không đủ mạnh để làm kéo dài liên kết. Vậy yếu tố nào đã gây nên sự rút ngắn liên kết C-H? Chúng ta nhìn tiếp sang cột bên phải của bảng, nhận thấy tất cả các giá trị $\Delta\%s(C-H)$ đều dương, lớn nhất ở C1H4 của VB và nhỏ nhất ở liên kết C1H2, C1H3 của phức IIA. Phần trăm đặc tính s của liên kết C-H tăng đồng nghĩa với sự giảm n trong lai hóa sp^n của nguyên tử C, gây nên sự xen phủ obitan giữa C và H tang nên liên kết bền hơn. Như vậy, ở đây mặc dù mật độ electron ở $\sigma^*(C-H)$ tăng nhưng sự tăng phần trăm đặc tính s đóng vai trò quyết định hơn, điều này làm cho liên kết C-H rút ngắn. Đặc điểm nổi bật cũng được nhìn thấy từ bảng 3 là sự giảm, tăng diện tích electron trên nguyên tử H và C tương ứng trong liên kết hiđrô C-H...O. Điều này dẫn đến liên kết C-H càng phân cực, phù hợp với qui tắc Bent, gắn liền sự rút ngắn liên kết C-H khi phức được hình thành.

Sự kéo dài liên kết C-F mà F là nguyên tử cầu nối trong liên kết hiđrô được quyết định bởi các yếu tố: sự giảm mật độ electron ở obitan liên kết $\sigma^*(C-F)$; sự tăng mật độ electron ở $\sigma^*(C-F)$; sự giảm phần trăm đặc tính s của nguyên tử C như được chỉ ra ở bảng 3. Từ kết quả bảng 3, chúng tôi đã thiết lập phương trình liên hệ giữa sự thay đổi độ dài liên kết O-H và sự thay đổi mật độ electron ở obitan phản liên kết $\sigma^*(O-H)$ như ở phương trình (3).

$\Delta r(O-H) = 2,5075 \Delta \sigma^*(O-H) - 0,0026$ với $R^2 = 0,9871$ (3). Chúng tôi sự thay đổi độ dài liên kết O-H và mật độ electron ở obitan phản liên kết $\sigma^*(O-H)$ tỉ lệ thuận với nhau. Nếu mật độ electron ở obitan phản liên kết $\sigma^*(O-H)$ càng tăng thì liên kết càng bị kéo dài ra và ngược lại.

IV - KẾT LUẬN

Thông qua tính lí thuyết MP2/6-31+G(d,p) đã dự đoán được một số cấu trúc hình học bên của phức như ở hình 1, thấy rằng các phức đều cho liên kết hiđrô chuyển dời xanh. Trong tất cả các phức liên kết C-H mà có H tham gia liên kết hiđrô đều được rút ngắn gắn liền với tần số dao động hóa trị gia tăng và cường độ hồng ngoại suy giảm, trái lại liên kết C-F (C-F...H), O-H (O-H...F) đều được kéo dài ra. Liên kết C-H rút ngắn nhất ở trong phức VA, VB và trong phức IIB thì C-F kéo dài nhất.

Đã thiết lập được phương trình liên hệ giữa sự thay đổi tần số dao động hóa trị O-H, C-H và sự thay đổi khoảng cách giữa hai liên kết này. Ngoài ra còn thiết lập được tương quan giữa sự thay đổi độ dài liên kết O-H và sự biến đổi mật độ electron ở obitan phản liên kết $\sigma^*(O-H)$.

Từ việc phân tích NBO, chúng tôi nhận thấy: yếu tố quyết định đến sự rút ngắn liên kết C-H là sự tăng đặc tính s, EDT vẫn là yếu tố đáng được xem xét để phân loại liên kết hiđrô; tuy nhiên chỉ số hiđrô H_I không phải là yếu tố quyết định đến sự chuyển dời xanh trong hệ chúng tôi đang xét.

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. Benjamin J. Van der ken, Wouter A. Herrebout, Zdenek Havlas. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12290 - 12293 (2001).
2. Xiaosong Li, Leu Liu, and H. Bernhard Schlegel. *J. Chem. Soc.*, 124, 9639 - 9647 (2002).
3. S. Scheniner and T. Kar. *J. Phys. Chem. A*, 102, 1784 - 1789 (2002).
4. P. Hobza, et. al. *Theor. Chem. Acc.*, 108, 325 - 334 (2002).
5. W. Zierkiewicz, D. Michalska, Z. Havlas, and P. Hobza. *ChemPhysChem*, 3, 511 - 518 (2002).
6. W. Zierkiewicz, P. Jurecka, and P. Hobza. *ChemPhysChem.*, 6, 609 - 617 (2005).
7. Eugene Kryachko and Steve Scheiner. *J. Phys. Chem. A*, 108, 2527 - 2535 (2004).
8. P. Hobza and Z. Havlas. *Chem. Rev.*, 100, 4253 - 4264 (2000).
9. Yanliang Gu, Tapas Kar, and Steve Scheiner. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9411 - 9422 (1999).
10. Kersti Hermansson. *J. Phys. Chem. A*, 106, 4695 - 4702 (2002).
11. H. M. T. Nguyen, et. al. *J. Phys. Chem. A*, 108, 11101 - 11108 (2004).