

PHÁT HIỆN LIÊN KẾT HYDROGEN KHÔNG CỔ ĐIỂN C-H...C TRONG CÁC PHỨC TƯƠNG TÁC GIỮA HALOFORM VÀ CARBON MONOCHALCOGENIDE

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Nguyễn Tuấn Tú¹, Nguyễn Quỳnh Như¹, Lê Công Đức¹, Nguyễn Thị Hồng Chi¹,
Trần Thị Thắm¹, Bùi Đức Ái¹, Lê Thị Tú Quyên¹, Phạm Ngọc Thạch^{1,2},
Nguyễn Tiến Trung^{1,2*}

¹Phòng Thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng, Trường Đại học Quy Nhơn,
170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Việt Nam

²Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Việt Nam

*Email: nguyentientrung@qnu.edu.vn

SUMMARY

FINDING OUT THE NONCONVENTIONAL C-H...C HYDROGEN BOND IN THE COMPLEXES OF HALOFORMS WITH CARBON MONOCHALCOGENIDES

The nonconventional C-H...C hydrogen bonds were discovered and studied in detail in the interaction between CHX_3 ($X = \text{F, Cl, Br}$) and CZ ($Z = \text{O, S, Se, Te}$). The stability of the complexes and C-H...C hydrogen bonds increased along with the rise in proton donor ability of CHX_3 and proton affinity at the C atom of CZ. The C-H...C hydrogen bonds in most complexes were red-shifting hydrogen bonds, with decreasing magnitude in the C-H stretching vibrational frequency reaching 125.7 cm^{-1} , except for the blue-shifting hydrogen bond observed in $\text{CHX}_3 \cdots \text{CO}$ complexes with an increase in the C-H stretching vibrational frequency up to 23.3 cm^{-1} . It was noteworthy that the C-H blue-shift in C-H...C was in general stronger than C-H...N, but weaker than C-H...O. Notably, upon complexation, the C-H stretching vibrational frequency tended to turn from blue-shift to red-shift as X changes from F to Br, and Z went sequentially from O to S, to Se, and then Te. SAPT2+ analysis showed that the stability of the $\text{CHX}_3 \cdots \text{CZ}$ complexes was mainly contributed by the electrostatic component, which was more dominant than the induction and dispersion ones.

Keywords: nonconventional C-H...C hydrogen bonds, haloform, carbon monochalcogenide

1. GIỚI THIỆU

Tương tác không cộng hóa trị đóng vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực khoa học và đời sống, trong đó liên kết hydrogen A-H...B giữ vai trò đặc biệt quan trọng trong các quá trình nhận dạng phân tử, xúc tác enzyme, xây dựng các cấu trúc cao hơn của peptide và nucleic acid [1-3]. Trong mạng lưới tinh thể của các hợp chất hữu cơ, liên kết hydrogen cũng được xem là các yếu tố chính chi phối việc đóng gói

và thiết kế tinh thể, và là một trong các yếu tố đánh giá và phân loại các cấu trúc tinh thể mới được xây dựng [4, 5]. Thêm vào đó, liên kết hydrogen còn có ý nghĩa to lớn đối với việc tạo nên các vật liệu mới [6, 7]. Sự hiện diện của các liên kết hydrogen loại C-H...O, C-H...S, C-H...Se, C-H...Te và C-H...X (với X là halogen) trong các cluster phân tử, cơ chế enzym và quá trình kết tinh nhấn mạnh vai trò quan trọng của chúng. Do đó, việc mở rộng nghiên cứu liên kết hydrogen với

các tác nhân cho và nhận proton khác nhau sẽ góp phần làm sáng tỏ bản chất, đặc trưng và khai thác nhiều hơn các ứng dụng của chúng.

Cho đến nay, liên kết hydrogen được biết đến với hai loại chính là liên kết hydrogen cổ điển và liên kết hydrogen không cổ điển [8]. Các liên kết hydrogen cổ điển được đặc trưng bởi sự kéo dài độ dài của liên kết A-H và sự giảm tần số dao động hóa trị tương ứng, gọi là liên kết hydrogen chuyển dời đỏ [9]. Bản chất sự chuyển dời đỏ do lực hút tĩnh điện mạnh giữa H và B (A và B trong các liên kết hydrogen cổ điển có độ âm điện lớn hoặc là những vùng có giàu mật độ electron) [10]. Trong khi đó, đối với các liên kết hydrogen không cổ điển, cả A và B hoặc A hoặc B là những nguyên tử có độ âm điện nhỏ hoặc trung bình. Vì thế, các liên kết hydrogen không cổ điển có thể mang đặc trưng của sự chuyển dời đỏ hoặc sự chuyển dời xanh (hay còn gọi là liên kết hydrogen chuyển dời xanh) [11, 12]. Khác với liên kết hydrogen chuyển dời đỏ, các liên kết hydrogen chuyển dời xanh được đặc trưng bởi sự rút ngắn độ dài liên kết cùng với sự gia tăng tần số dao động hóa trị của liên kết A-H [13, 14]. Đặc trưng chuyển dời xanh của liên kết hydrogen không cổ điển đã được làm rõ, tuy vậy bản chất loại liên kết hydrogen mới này chưa được sáng tỏ, cần nhiều nghiên cứu chuyên sâu và có hệ thống.

Các haloform (CHX_3 , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) là các phân tử cho proton thuận lợi để khảo sát đặc trưng của các liên kết hydrogen không cổ điển. Một số phức của haloform được làm bền bởi các liên kết hydrogen đã được công bố về thực nghiệm và lý thuyết [15-18]. Chẳng hạn, phức hình thành bởi tương tác của CHCl_3 với acetone- d_6 và H_2O có tần số dao động hóa trị C-H giảm lần lượt 38 cm^{-1} và 14 cm^{-1} . Tương tự sự chuyển dời đỏ của C-H đạt 25 cm^{-1} được tìm thấy ở phức

$\text{CHCl}_3 \cdots \text{CDCN}$ trong môi trường argon tại 20 K [19, 20]. Tần số dao động hóa trị của liên kết C-H chuyển từ chuyển dời xanh sang chuyển dời đỏ với sự thay đổi của phân tử nhận proton, chẳng hạn N_2 , CO , H_2O và CH_3CN . Trong đó, phân tử nhận proton có ái lực proton càng thấp thì sự chuyển dời xanh càng thể hiện rõ rệt, ngược lại ái lực proton càng lớn mức độ chuyển dời đỏ càng mạnh [19]. Trong phức giữa CHCl_3 và fluorobenzene, sự chuyển dời xanh của C-H đạt 14 cm^{-1} ở pha khí đã được quan sát thấy vào năm 1999 bằng cách sử dụng quang phổ giảm ion kép cộng hưởng IR [21]. Một số các nghiên cứu về liên kết hydrogen không cổ điển C-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$ S, C-H $\cdots$ Se, C-H $\cdots$ Te trong các phức cũng đã được công bố [22-30]. Tuy nhiên, có rất ít các nghiên cứu về đặc trưng, độ bền của các liên kết hydrogen không cổ điển C-H $\cdots$ C trong các phức hình thành. Cho đến nay đã có một số mô hình đề xuất để giải thích bản chất của các liên kết hydrogen không cổ điển, mỗi mô hình có ưu, nhược điểm riêng và chủ yếu dựa vào phức hình thành, rất ít dựa vào monomer ban đầu [31-35]. Tuy nhiên, một số nghiên cứu gần đây của chúng tôi đã chỉ ra mối liên hệ giữa sự chuyển dời xanh hoặc đỏ của liên kết hydrogen không cổ điển với ái lực proton (PA) của phân tử nhận proton và enthalpy tách proton (DPE) của phân tử cho proton trong các monomer ban đầu [36-38]. Bên cạnh đó, tỉ số DPE/PA cho mỗi monomer riêng biệt cũng được xem như là một trong các yếu tố để dự đoán loại liên kết hydrogen trong phức [36, 37]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu lý thuyết về các phức tương tác giữa CHX_3 và CZ (với $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) bằng phương pháp tính toán hóa học lượng tử, nhằm đánh giá sự hình thành, độ bền và bản chất của các liên kết hydrogen không cổ điển kiểu C-H $\cdots$ C, vốn ít được nghiên

cứu trước đây. Trong đó, mối tương quan giữa độ phân cực của liên kết C–H trong CHX₃ và ái lực proton của nguyên tử C trong nhóm CZ với độ bền và bản chất của các liên kết hydrogen không cổ điển C–H...C cũng được tập trung làm rõ. Đặc biệt, nghiên cứu này còn đánh giá sự ảnh hưởng của các nhóm thế X và Z khác nhau đến độ bền của phức, độ bền và đặc trưng của các liên kết hydrogen C–H...C. Những phân tích này góp phần cung cấp hiểu biết sâu hơn về đặc trưng liên kết hydrogen không cổ điển và mở rộng phạm vi ứng dụng của các tương tác yếu.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tối ưu cấu trúc hình học và tính toán phổ dao động hồng ngoại cho các phức và các monomer ban đầu tại mức lý thuyết MP2 [39, 40] với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ-PP được dùng cho Te và 6–311++G(3df,2pd) dùng cho các nguyên tố còn lại, được thực hiện bởi phần mềm Gaussian 16 [41]. Để đánh giá độ bền của phức, năng lượng tương tác được tính theo biểu thức:

$$\Delta E^* = [E_{\text{phức CHX}_3 \cdots \text{CZ}} - (E_{\text{CHX}_3} + E_{\text{CZ}})] + [ZPE_{\text{phức CHX}_3 \cdots \text{CZ}} - (ZPE_{\text{CHX}_3} + ZPE_{\text{CZ}})] + \text{BSSE} \quad (1)$$

Trong đó, năng lượng điểm đơn của phức ($E_{\text{phức CHX}_3 \cdots \text{CZ}}$), năng lượng điểm đơn của các monomer (E_{CHX_3} , E_{CZ}), và sai số chồng chất bộ cơ sở (BSSE) [42] được tính toán bằng phương pháp CCSD(T) [43]. Năng lượng điểm không (ZPE) của monomer và phức được tính từ hình học tại mức lý thuyết MP2/6–311++G(3df,2pd). Enthalpy tách proton (DPE) của liên kết C_{sp3}–H và ái lực proton (PA) tại các nguyên tử C, Z trong CZ được xác định ở CCSD(T)/ 6–311++G(3df,2pd)//MP2/6–311++G(3df,2pd) (đối với Te tính tại bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ-PP) nhằm đánh giá độ phân cực của các phần tử cho

proton và ái lực proton của hợp phần nhận proton.

Phân tích QTAIM (Quantum Theory Atom in Molecules) [44, 45] được tính tại mức lý thuyết MP2 với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ-PP cho Te và 6–311++G(3df,2pd) cho các nguyên tố còn lại bằng chương trình AIMAll [46], nhằm đánh giá sự hình thành và độ bền của các liên kết hydrogen. Các thông số về mật độ electron ($\rho(r)$), Laplacian mật độ electron $\nabla^2(\rho(r))$, động năng mật độ electron khu trú ($V(r)$) và tổng năng lượng mật độ electron khu trú $H(r)$ tại các điểm tới hạn liên kết (BCP) cũng được tính toán [47]. Năng lượng riêng của mỗi liên kết hydrogen (E_{HB}) theo công thức bán kinh nghiệm của Espinosa–Mollins–Lecomte: $E_{\text{HB}} = 0,5V(r)$, trong đó $V(r)$ là thể năng mật độ electron [48]. Ngoài ra, phân tích tương tác không cộng hóa trị (NCIPLOT) [49, 50] để đánh giá sự tồn tại và độ bền của liên kết hydrogen không cổ điển được thực hiện thông qua chương trình Multiwfn3.8 [51]. Phân tích NBO (Natural Bond Orbital) [52] được thực hiện bằng chương trình NBO 7.0 [53] sử dụng phương pháp tính ω B97XD với cùng bộ hàm cơ sở tương tự như trong phân tích AIM. Thuyết nhiễu loạn phù hợp đối xứng SAPT2+ (Symmetry–Adapted Perturbation Theory) [54] được thực hiện tại bộ hàm cơ sở def2-TZVPD bằng phần mềm PSI4 [55].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

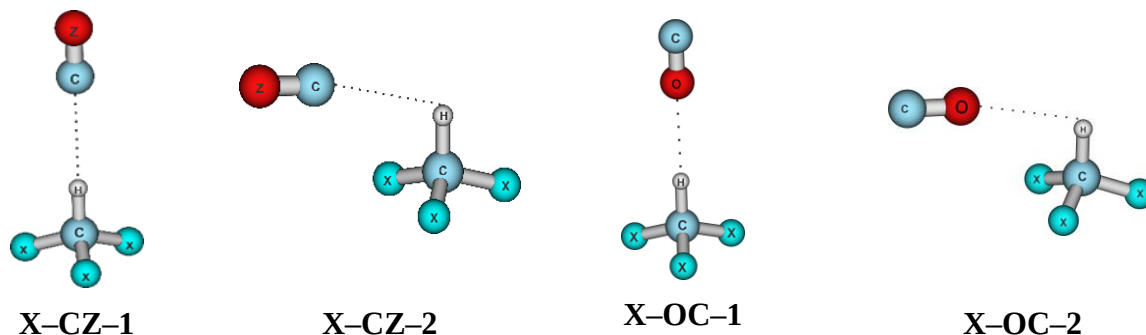
3.1. Cấu trúc hình học, năng lượng tương tác và phân tích SAPT2+

Kết quả tối ưu cấu trúc hình học của các monomer tại phương pháp MP2 với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ-PP được dùng cho Te và 6–311++G(3df,2pd) dùng cho các nguyên tố còn lại (**Bảng S1a** và **S1b** trong Phụ lục) cho thấy độ dài liên kết C–H ($r(\text{C–H})$, Å) của CHF₃ và CHBr₃ thấp

hơn giá trị thực nghiệm lần lượt khoảng 0,006 Å và 0,028 Å. Ngược lại, đối với CHCl_3 giá trị $r(\text{C-H})$ được tính toán lớn hơn so với thực nghiệm khoảng 0,001 Å. Trong khi đó, độ dài liên kết C-X ($r(\text{C-X})$, Å) và các góc liên kết $\angle\text{XCH}$ và $\angle\text{XCX}$ không khác đáng kể với giá trị thực nghiệm, chỉ khoảng từ $0,05^\circ$ - $0,13^\circ$. Ngoài ra, độ dài liên kết C-Z ($r(\text{C=Z})$, Å) ($\text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) trong C=Z cũng khác rất nhỏ so với thực nghiệm tương ứng, với $\Delta r(\text{C=Z})$ trong khoảng $0,002 \div 0,007$ Å. Các kết quả thu được cho thấy mức lý thuyết sử dụng để tối ưu hình học của monomer và phức là đáng tin cậy, phù hợp.

Tối ưu cấu trúc hình học của các phức tương tác giữa CHX_3 và CZ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ và $\text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) thu được 25 phức bền, gồm 21 phức được hình thành bởi tương tác yếu $\text{C-H}\cdots\text{C}$ (kí hiệu là **X-CZ**) và 4 phức được hình thành bởi tương tác

$\text{C-H}\cdots\text{O}$ (kí hiệu là **X-OC**). Cấu trúc hình học của các phức được thể hiện ở 2 dạng hình học tương ứng với 2 nhóm điểm đối xứng gồm C_{3v} và C_s . Trong đó, các cấu trúc bền thuộc nhóm điểm đối xứng C_{3v} được kí hiệu là **X-CZ-1** và **X-OC-1**, trong khi các cấu trúc với nhóm điểm đối xứng C_s được kí hiệu là **X-CZ-2** và **X-OC-2** (**Hình 1**). Đáng chú ý, kết quả tối ưu không thu được các cấu trúc C_s của phức **F-CS-2** và **F-CSe-2**. Điều này có thể do các phức dạng **X-CZ-2** được làm bền bởi tương tác $\text{C-H}\cdots\text{C}$ và $\text{Z}\cdots\text{X}$ hoặc $\text{Z}\cdots\text{C}$, và đối với **F-CS-2**, **F-CSe-2** có tương tác $\text{Z}\cdots\text{F}$ kém nhất so $\text{Z}\cdots\text{Cl}$ và $\text{Z}\cdots\text{Br}$ (tương tác chuyển electron từ $n(\text{X})$ đến $\pi^*(\text{C=Z})$ tăng dần theo chiều này) cũng như tương tác $\text{Te}\cdots\text{C}$ bền hơn $\text{Se}\cdots\text{C}$ và $\text{S}\cdots\text{C}$ (yếu tố chuyển electron từ $n(\text{Te})$ sang $\sigma^*(\text{C-F})$ vượt trội so với từ $n(\text{Se})$ và $n(\text{S})$).



Hình 1. Dạng hình học bền thuộc nhóm điểm đối xứng C_{3v} và C_s của các phức hình thành do tương tác của CHX_3 với CZ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Kết quả thu được còn cho thấy khoảng cách liên phân tử $\text{H}\cdots\text{C}$ và $\text{H}\cdots\text{O}$ lần lượt nằm trong khoảng 2,17-2,68 Å và 2,51-2,73 Å. Các giá trị này đều nhỏ hơn hoặc xấp xỉ tổng bán kính van der Waals của H với C là 2,90 Å và H với O là 2,72 Å. Điều này bước đầu cho thấy sự có mặt liên kết hydrogen $\text{C-H}\cdots\text{C}$ và $\text{C-H}\cdots\text{O}$ trong các phức khảo sát. Với cùng một chất cho proton CHX_3 , khoảng cách liên phân tử $\text{H}\cdots\text{C}$ giảm dần khi đi từ CO, CS, CSe đến CTe. Đối với cùng một chất nhận

proton Z, khoảng cách liên phân tử $\text{H}\cdots\text{C}$ và $\text{H}\cdots\text{O}$ cũng liên tục giảm từ CHF_3 đến CHCl_3 và đến CHBr_3 . Kết quả này cho thấy độ bền của các liên kết hydrogen phụ thuộc vào sự thay đổi của các nhóm thế X và Z.

Năng lượng tương tác các phức được tính toán tại CCSD(T) với bộ hàm cơ sở và 6-311++G(3df,2pd) riêng nguyên tử Te được tính với bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ-PP và kết quả như ở **Bảng 1**. Năng lượng tương tác của các phức **X-CZ** và

X-OC có giá trị âm từ -13,6 đến -1,5 kJ.mol⁻¹, chứng tỏ các phức thu được khá bền. Trong đó, các phức **X-OC** với giá trị ΔE^* trong khoảng -3,5 đến -1,5 kJ.mol⁻¹, kém bền hơn các phức **X-CO** với giá trị ΔE^* từ -5,7 đến -2,8 kJ.mol⁻¹. Đối với các phức **X-CZ**, hầu hết các phức **X-CZ-1** bền hơn các phức **X-CZ-2** (với Z = S, Se, Te), điều này có thể do vai trò chiếm ưu thế hơn của tương tác C-H...C đối với các tương tác yếu khác trong việc làm bền các phức (do điện tích C trong CZ có giá trị từ dương sang âm khi Z từ S đến Te, vì độ âm điện giảm theo thứ tự này). Tuy nhiên, xu hướng ngược lại được quan sát thấy đối với các phức **X-CO**, với năng lượng tương tác **X-CO-2** (-5,7÷-4,2 kJ.mol⁻¹) âm hơn một ít so với **X-CO-1** (-4,3÷-2,8 kJ.mol⁻¹). Kết quả này do phức **X-CO-2** được làm bền bởi tương tác C-H...C và C...X, trong khi **X-CO-1** chỉ được làm bền bởi tương tác C-H...C. Thật vậy, nguyên tử O có độ âm điện lớn dẫn đến C trong CZ trở nên dương điện lớn và gây nên tương tác hút tĩnh điện giữa C của CO với X trong CHX₃. Công bố của Sosulin và cộng sự về hệ phức tương tác giữa CHF₃ và CO tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVTZ cũng cho thấy độ bền lớn hơn của cấu trúc CHF₃...CO dạng đối xứng C_s ($\Delta E^* = -3,8$ kJ.mol⁻¹) so với dạng đối xứng C_{3v} ($\Delta E^* = -3,7$ kJ.mol⁻¹) [56].

Bảng 1: Năng lượng tương tác của các phức X-CZ và X-CZ, với (X = F, Cl, Br; Z = O, S, Se, Te)

Phức X-CZ-1 (C _{3v})	ΔE^* (kJ.mol ⁻¹)	Phức X-CZ-2 (C _s)	ΔE^* (kJ.mol ⁻¹)
F-CO-1	-2,8	F-CO-2	-5,7
F-CS-1	-9,0	F-CS-2	-
F-CSe-1	-9,6	F-CSe-2	-
F-CTe-1	-11,1	F-CTe-2	-7,9
Cl-CO-1	-3,8	Cl-CO-2	-4,2
Cl-CS-1	-10,5	Cl-CS-2	-
Cl-CSe-1	-11,3	Cl-CSe-2	-7,7
Cl-CTe-1	-12,9	Cl-CTe-2	-8,0
Br-CO-1	-4,3	Br-CO-2	-5,0
Br-CS-1	-11,2	Br-CS-2	-10,8
Br-CSe-1	-12,0	Br-CSe-2	-11,4
Br-CTe-1	-13,6	Br-CTe-2	-8,3
Phức	ΔE^*	Phức	ΔE^*

X-OC-1 (C _{3v})	(kJ.mol ⁻¹)	X-OC-2 (C _s)	(kJ.mol ⁻¹)
F-OC-1	-1,5	F-OC-2	-2,6
-	-	Cl-OC-2	-2,8
-	-	Br-OC-2	-3,5

Khi cố định X, năng lượng tương tác của các phức **X-CZ** âm dần khi thay thế O trong CO bằng S, Se và Te. Nói cách khác, độ bền của phức tăng dần khi Z đi từ O đến S, Se và Te. Kết quả này do tương tác liên phân tử của H...C tăng dần theo chiều trên. Thật vậy, ái lực proton (PA) tại C trong các monomer CZ tăng dần từ CO đến CTe. Giá trị PA tại C của CO, CS, CSe, CTe lần lượt là 602,6, 807,8, 841,7, 902,1 kJ.mol⁻¹. Như vậy, khi X trong CHX₃ cố định, độ bền của các phức **X-CZ** tăng cùng với sự tăng ái lực proton của Z.

Khi cố định Z, năng lượng tương tác của phức **X-CZ** và **X-OC** càng âm khi X đi từ F đến Br, cho thấy độ bền của phức càng tăng. Xu hướng độ bền này do độ phân cực liên kết C-H trong CHX₃ tăng dần từ X là F đến Br. Thật vậy, giá trị DPE(C-H) trong CHX₃ giảm dần theo chiều: CHF₃ (1595,7 kJ.mol⁻¹), CHCl₃ (1514,8 kJ.mol⁻¹) và CHBr₃ (1483,8 kJ.mol⁻¹), và tương tự với kết quả của Mận và cộng sự khi nghiên cứu hệ phức CHX₃ và NH₃ (X = F, Cl, Br) tại mức lý thuyết CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd) [57]. Các phức trong nghiên cứu hiện tại có độ bền kém hơn một ít so với phức giữa CHX₃ và NH₃ (năng lượng tương tác trong khoảng từ -12,3 đến 15,9 kJ.mol⁻¹ tại CCSD(T)/6-311++G(3df,2pd)/MP2/6-311++G(3df,2pd). Kết quả này cho thấy liên kết hydrogen không cổ điển C-H...C kém bền hơn một ít so C-H...N. Điều này là hợp lý bởi nguyên tử N có độ âm điện lớn hơn so với C, cùng với đó ái lực proton tính theo thực nghiệm của N trong NH₃ (853,6 kJ.mol⁻¹) cũng vượt trội hơn so với C trong CZ (594,0 – 831,8 kJ.mol⁻¹).

Để hiểu rõ hơn sự đóng góp của các thành

phần năng lượng vào năng lượng tương tác tổng trong các phức, chúng tôi tiến hành phân tích SAPT2+ và kết quả được tập hợp trong **Bảng S2**.

Kết quả **Bảng S2** cho thấy độ bền của các phức được đóng góp chủ yếu bởi hợp phần tĩnh điện (E_{elst}), hợp phần cảm ứng (E_{ind}), hợp phần phân tán (E_{disp}). Năng lượng hợp phần trao đổi (E_{exch}) có giá trị dương, đây là yếu tố làm giảm độ bền của phức. Khi cố định X, năng lượng SAPT2+ của các phức **X-CZ** âm dần khi Z lần lượt là O, S, Se và Te. Xu hướng này hoàn toàn phù hợp với chiều tăng dần độ bền của phức như được thảo luận ở trên. Đối với các phức **X-CZ-1**, hợp phần tĩnh điện có phần trăm đóng góp trong khoảng 45,4 – 60,8%, vượt trội hơn so với các hợp phần phân tán (23,6 – 37,4%) và cảm ứng (14,4 – 22,9%). Đối với các phức **X-CO-1**, phần trăm đóng góp của hợp phần tĩnh điện (45,4 – 54,2%) nhỏ hơn so với các phức **X-CS-1** (48,5 – 59,2%), **X-CSe-1** (48,2 – 58,2%) và **X-CTe-1** (55,4 – 60,8%). Nghiên cứu của Mận và cộng sự đối với phức $\text{CHX}_3 \cdots \text{NH}_2\text{Y}$ (X = F, Cl, Br; Y = H, F, Cl, Br) cũng cho thấy vai trò đóng góp vượt trội hơn của hợp phần tĩnh điện (50-61%) so với hợp phần phân tán và cảm ứng trong việc làm bền phức [58]. Khi cùng Z và thay đổi X, năng lượng SAPT2+ của các phức **X-CZ** âm dần khi X lần lượt là F, Cl và Br, minh chứng độ bền các phức tăng dần. Khuynh hướng này cũng tương tự như đối với hệ phức $\text{CHX}_3 \cdots \text{NH}_2\text{Y}$ (X = F, Cl, Br; Y = H, F, Cl, Br) [58]. Đặc biệt, khi đi từ F đến Br sự đóng góp của hợp phần phân tán đến độ bền của phức **X-CZ** càng tăng dần bởi vì kích thước của phân tử CHX_3 càng lớn.

Đối với các phức **X-CZ-2**, nhìn chung hợp phần tĩnh điện cũng chiếm % đóng góp lớn vào độ bền của phức, ngoại trừ **Cl-CO-2** và **Br-CO-2** có phần trăm đóng góp lớn hơn của hợp phần phân tán (**Bảng**

S2). Khi cố định X, nhìn chung năng lượng SAPT2+ của các phức **Br/Cl-CTe-2** âm hơn so với các phức **Br/Cl-CO-2**, **Br/Cl-CS-2** và **Br/Cl-CSe-2**. Điều này do nguyên tử Te có bán kính lớn và dễ phân cực, tạo điều kiện cho tương tác cảm ứng và phân tán mạnh hơn. Trong khi đó, các phức **F-CO-2** lại bền hơn so với **F-CTe-2**, bởi vì thành phần hút tĩnh điện trong **F-CO** ($-7,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) lớn hơn nhiều so với **F-CTe** ($1,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (**Bảng S2**), mặc dù **F-CTe** có tương tác cảm ứng và phân tán mạnh hơn nhờ nguyên tử Te có độ phân cực cao nhưng không đủ bù lại phần điện tĩnh yếu.

Khác với các phức **X-CZ**, độ bền của các phức **X-OC** được đóng góp chủ yếu bởi hợp phần năng lượng phân tán, với phần trăm đóng góp trong khoảng 47,8-54,4%. Trong khi đó, các hợp phần tĩnh điện và cảm ứng lần lượt chiếm khoảng 26,4-33,4% và 17,1-19,1%. Khi X đi từ F đến Br, mức độ đóng góp của hợp phần năng lượng cảm ứng và phân tán càng tăng dần, dẫn đến sự giảm dần mức độ đóng góp của hợp phần tĩnh điện. Xu hướng này cũng được quan sát thấy trong các phức **X-CZ**.

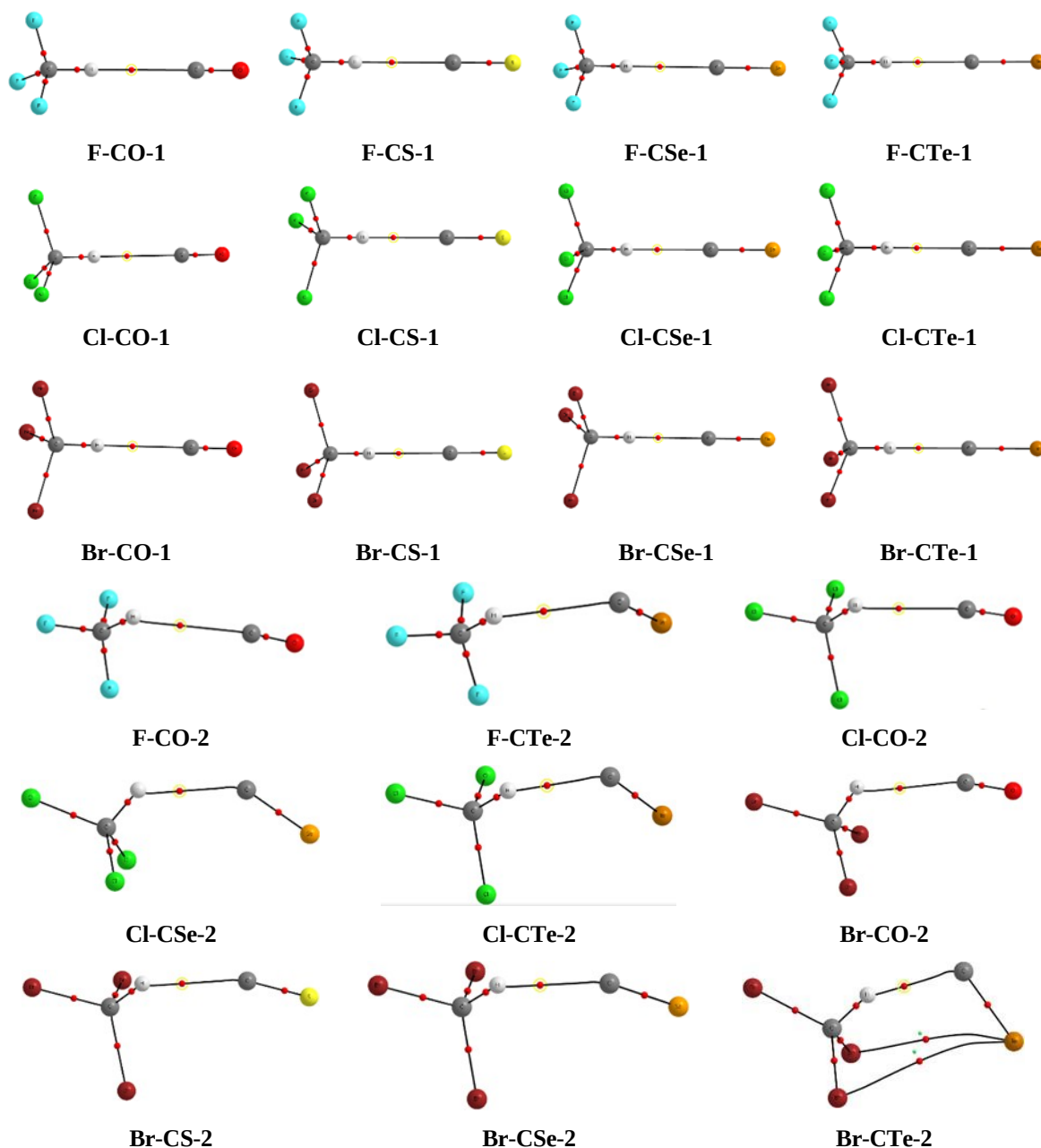
3.2. Đặc trưng và độ bền của liên kết hydrogen không cổ điển C-H $\cdots$ C trong các phức

Để minh chứng rõ hơn cho sự hình thành của liên kết hydrogen không cổ điển C-H $\cdots$ C trong các phức **X-CZ**, phân tích AIM đã được thực hiện và kết quả được trình bày ở **Hình 2** và **Bảng S1** trong Phụ lục. **Hình 2** cho thấy sự xuất hiện của các điểm tới hạn liên kết BCP nằm trên đường nối giữa hai nguyên tử H và C khi hai monome tham gia tương tác, chứng tỏ có sự tạo thành của các tương tác C-H $\cdots$ C trong các cấu trúc khảo sát.

Kết quả **Bảng S1** cho thấy giá trị mật độ electron $\rho(r)$ và Laplacian mật độ electron

$\nabla^2(\rho(r))$ tại các BCP của các tương tác này nằm trong khoảng 0,0062 – 0,0219 au và 0,0021– 0,0544 au, cho thấy đây là các liên kết hydrogen. Bên cạnh đó, giá trị tổng mật độ năng lượng khu trú tại BCP ($H(r)$) của liên kết hydrogen C-H $\cdots$ C hầu hết đều dương, vì vậy chúng thuộc loại liên kết hydrogen không cộng hóa trị. Ngoại trừ, liên kết hydrogen C-H $\cdots$ C trong

các phức **Br-CTe-1** và **Br-CTe-2** có giá trị $H(r)$ lần lượt là -0,0002 au và -0,0001 au ($H(r) < 0$) nên có một phần bản chất cộng hóa trị. Năng lượng riêng (E_{HB}) của liên kết hydrogen không cổ điển C-H $\cdots$ C có giá trị âm trong khoảng -18,3 đến -4,1 kJ.mol⁻¹ (**Bảng S1**), nên chúng là liên kết hydrogen yếu.



Hình 2. Hình học topo của các phức bền X-CZ-1 và X-CZ-2 (X = F, Cl, Br; Z = O, S, Se, Te)

Khi cố định X, giá trị mật độ electron $\rho(r)$ tại các BCP của tương tác $H\cdots C$ trong các phức **X-CZ-1** và **X-CZ-2** giảm theo thứ tự của các CZ như sau **CTe** > **CSe** > **CS** > **CO**, hoàn toàn phù hợp với giá trị năng lượng riêng của liên kết hydrogen $C-H\cdots C$ càng kém âm dần khi Z lần lượt được thay thế bởi Te ($E_{HB} = -18,3 \div -6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$), Se ($E_{HB} = -15,0 \div -7,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$), S ($E_{HB} = -13,8 \div -7,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) và O ($E_{HB} = -8,4 \div -4,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Điều này được giải thích do khi Z đi từ O đến Te ái lực proton (của C trong CZ tăng và điện tích NBO tại C, H trong **X-CZ** càng âm dần và dương dần (**Bảng S4**). Do đó, khi thay O trong CO lần lượt bằng S, Se và Te thì độ bền của liên kết hydrogen không cố điển $C-H\cdots C$ càng tăng dần. Điều này minh chứng một lần nữa độ bền phức **X-CZ-1** tăng theo thứ tự **X-CO-1** < **X-CS-1** < **X-CSe-1** < **X-CTe-1** như đã đề cập ở **Phần 3.1**.

Khi cố định Z, giá trị mật độ electron $\rho(r)$ tại BCP của liên kết hydrogen $C-H\cdots C$ trong các phức **X-CZ-1** và **X-CZ-2** tăng dần theo thứ tự của X là **F** < **Cl** < **Br**. Xu hướng này cũng đã được quan sát thấy đối với các liên kết hydrogen $C-H\cdots N$ và $C-H\cdots O$ trong các hệ phức tương tác giữa $CHX_3\cdots NH_2Y$ (X = F, Cl, Br; Y = H, F, Cl, Br) và $CHX_3\cdots HNO$ [57, 59]. Sự gia tăng độ bền của liên kết hydrogen $C-H\cdots C$ khi X đi từ F đến Br là do giá trị DPE của C-H tăng dần từ $CHBr_3$ ($1483,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) đến $CHCl_3$ ($1514,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) và đến CHF_3 ($1595,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$), minh chứng độ phân cực liên kết C-H tăng dần theo chiều $CHF_3 < CHCl_3 < CHBr_3$.

Nhằm giải thích bản chất của các liên kết hydrogen không cố điển $C-H\cdots C$ trong các phức khảo sát, chúng tôi đã tiến hành tính sự thay đổi độ dài liên kết C-H ($\Delta r(C-H)$, Å) và sự thay đổi tần số dao động hóa trị tương ứng ($\Delta \nu(C-H)$, cm^{-1}) của chúng ở trong phức so với monomer

ban đầu. Kết quả ở **Bảng 3** cho thấy, độ dài liên kết C-H của liên kết hydrogen $C-H\cdots C$ trong các phức X-CO có sự giảm nhẹ so với các monomer ban đầu trong khoảng từ $-0,0011$ đến $-0,0001$ Å. Bên cạnh đó, sự gia tăng tần số dao động hóa trị của liên kết C-H trong $C-H\cdots C$ cũng được quan sát thấy, với giá trị $\Delta \nu = 8,5 - 23,2 \text{ cm}^{-1}$. Do đó, các liên kết hydrogen $C-H\cdots C$ trong các phức X-CO thuộc loại liên kết hydrogen sự chuyển dời xanh. Sự chuyển dời xanh của C-H ($\Delta \nu(C-H) = 23,2 \text{ cm}^{-1}$) trong $C-H\cdots C$ của phức **Cl-CO** lớn hơn so với trong $C-H\cdots O$ của phức $CHCl_3\cdots SO_2$ ($\Delta \nu(C-H) = 7 \text{ cm}^{-1}$) [60]. Đối với phức **F-CO** có sự chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị của C-H ($14,2 \text{ cm}^{-1}$) nhỏ hơn so với sự chuyển dời xanh đạt $20,3 \text{ cm}^{-1}$ của liên kết hydrogen $C-H\cdots O$ trong phức $CHF_3\cdots H_2O$ [59], và nhỏ hơn trong phức $CHF_3\cdots HNO$ (41 cm^{-1}) [59]. Sự chuyển dời xanh tần số dao động hóa trị C-H của liên kết hydrogen $C-H\cdots N$ nhìn chung kém hơn so với $C-H\cdots C$ trong nghiên cứu này. Chẳng hạn, trong điều kiện thực nghiệm không chế nhiệt độ thấp tại 188 K, sự chuyển dời xanh của C-H tham gia liên kết hydrogen trong phức $CHF_3\cdots NH_3$ cũng chỉ đạt ở 5 cm^{-1} [57], và sự chuyển dời đỏ tần số dao động hóa trị của C-H được dự đoán khi tính tại MP2/6-311++G(3df, 2pd).

Khi cố định X và thay đổi Z từ O đến Te, tần số dao động hóa trị của liên kết C-H chuyển dần từ chuyển dời xanh sang chuyển dời đỏ. Thật vậy, giá trị $\Delta \nu(C-H)$ của **X-CS**, **X-CSe** và **X-CTe** lần lượt trong khoảng $-30,1 \div 9,8 \text{ cm}^{-1}$; $-45,3 \div 5,3 \text{ cm}^{-1}$ và $-125,7 \div -5,1 \text{ cm}^{-1}$ (**Bảng 3**). Sự chuyển dời đỏ của C-H trong $C-H\cdots C$ nhìn chung rất đáng kể, thậm chí ở phức **X-CTe** sự chuyển dời đỏ C-H có thể lên đến $-125,7 \text{ cm}^{-1}$, vượt trội hơn so với sự chuyển dời đỏ C-H trong $C-H\cdots N$ của phức $CHX_3\cdots NH_3$, với sự chuyển dời đỏ lớn nhất là $92,6 \text{ cm}^{-1}$ [57]. Đáng chú ý, sự

chuyển dời đỏ C-H càng tăng khi Z đi từ O sang Te, phù hợp với chiều tăng của sự chuyển electron liên phân tử từ $n(C)$ sang $\sigma^*(C-H)$ theo thứ tự của Z là $O < S < Se < Te$ (**Bảng 3**) và ái lực proton của C trong CZ tăng dần. Do đó, sự kéo dài liên kết C-

H và sự giảm tần số dao động hóa trị của nó trong C-H...C của các phức do tương tác chuyển electron đến từ $n(C)$ đến $\sigma^*(C-H)$ và lực hút tĩnh điện giữa H trong CHX_3 và C trong CZ đóng góp khi phức hình thành.

Bảng 3. Sự thay đổi độ dài liên kết (Δr), tần số dao động hóa trị ($\Delta \nu$) của C-H trong liên kết hydrogen C-H...C trong các phức so với monomer

Phức X-CZ-1 (C_{3v})	Δr (Å)	$\Delta \nu$ (cm^{-1})	Phức X-CZ-2 (C_s)	Δr (Å)	$\Delta \nu$ (cm^{-1})
F-CO-1	-0,0003	14,2	F-CO-2	-0,0011	17,0
F-CS-1	-0,0001	9,8			
F-CSe-1	0,0002	5,3			
F-CTe-1	0,0008	-5,1	F-CTe-2	-0,0001	5,1
Cl-CO-1	-0,0009	23,2	Cl-CO-2	-0,0008	16,2
Cl-CS-1	0,0014	-14,3			
Cl-CSe-1	0,0021	-27,0	Cl-CSe-2	0,0011	-11,1
Cl-CTe-1	0,0037	-56,5	Cl-CTe-2	0,0057	-89,1
Br-CO-1	-0,0004	16,0	Br-CO-2	-0,0001	8,5
Br-CS-1	0,0024	-30,1	Br-CS-2	0,0014	-12,2
Br-CSe-1	0,0033	-45,3	Br-CSe-2	0,0022	-26,7
Br-CTe-1	0,0052	-79,3	Br-CTe-2	0,0080	-125,7

Khi cố định Z và thay đổi X từ F đến Br, sự chuyển dời xanh của liên kết hydrogen C-H...C trong các phức X-CZ giảm và sự chuyển dời đỏ càng tăng (**Bảng 3**). Kết quả này phù hợp với độ phân cực liên kết C-H trong CHX_3 tăng dần từ X là F đến Br. Tóm lại, sự chuyển dời đỏ tần số dao động hóa trị của liên kết C-H trong liên kết hydrogen C-H...C càng tăng khi ái lực proton tại C càng mạnh và khả năng cho proton tại C-H càng tốt.

3.3. Phân tích NBO và NCI của các phức

Để hiểu rõ hơn sự hình thành và đặc trưng của liên kết hydrogen C-H...C trong các phức khảo sát, chúng tôi tiến hành phân tích NBO đối với các phức và các monomer ban đầu tại mức lý thuyết wB97XD/6-311++G(3df,2pd) (riêng Te được tính tại wB97XD/aug-cc-pVTZ-PP). Kết quả thu được ở **Bảng 4** cho thấy sự chuyển mật độ electron (EDT) của hợp phần CZ trong tất cả các phức đều có giá trị dương, ngoại trừ phức F-CTe-2 có giá trị âm. Điều này cho thấy khi phức hình

thành có sự chuyển electron từ CZ sang CHX_3 , ngoại trừ sự chuyển electron từ CHF_3 đến CTe trong phức F-CTe-2. Thật vậy đã phát hiện sự chuyển electron mạnh hơn đáng kể từ orbital $\sigma(C-H)$ của CHF_3 đến $\sigma^*(C-Te)$ của CTe (E_{inter} là 7,6 $kJ.mol^{-1}$) so với từ $\sigma(C-Te)$ sang $\sigma^*(C-H)$ (E_{inter} là 1,3 $kJ.mol^{-1}$). Nhìn chung, giá trị E_{inter} của sự chuyển electron liên phân tử từ $n(C)$ sang $\sigma^*(C-H)$ của các phức X-CZ-1 lớn hơn khoảng 2-3 lần so với phức X-CZ-2. Nguyên nhân là bởi ở các phức X-CZ-2 ngoài sự chuyển mật độ electron liên phân tử từ orbital $n(C)$ đến $\sigma^*(C-H)$ còn có sự chuyển electron từ C(CZ) sang $\sigma^*(C-X)$ của CHX_3 (có giá trị trong khoảng $0,59 \div 2,89$ $kJ.mol^{-1}$). Điều này dẫn đến sự chuyển electron liên phân tử từ $n(C)$ đến $\sigma^*(C-H)$ ở phức X-CZ-2 bị giảm so với X-CZ-1.

Đối với các phức X-CZ, khi cố định X, hầu hết giá trị E_{inter} tăng dần khi Z lần lượt là O, S, Se và Te, phù hợp với chiều tăng dần độ bền liên kết hydrogen không cổ điển C-H...C như trên. Đặc biệt, sự

chuyển electron liên phân tử từ $n(C)$ sang $\sigma^*(C-H)$ tăng dần khi Z đi từ O sang Te đã góp phần làm tăng mật độ electron tại $\sigma^*(C-H)$, vì thế dẫn đến sự kéo dài liên kết và giảm tần số dao động hóa trị của C-H tăng dần khi phức hình thành. Khi cùng Z, giá trị E_{inter} của sự chuyển mật độ electron từ orbital $n(C)$ đến $\sigma^*(C-H)$ càng tăng mạnh theo chiều thay đổi của nhóm thế X: F ($15,5 \div 22,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) < Cl ($21,6 \div 44,6$

kJ.mol^{-1}) < Br ($20,9 \div 48,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Như vậy, xu hướng độ bền của các liên kết hydrogen C-H...C cũng tăng dần khi X trong CHX_3 từ F đến Cl và đến Br như trong phân tích AIM. Do đó, sự gia tăng sự chuyển electron liên phân tử từ $n(C)$ sang $\sigma^*(C-H)$ ảnh hưởng quyết định đến sự tăng dần độ bền và sự chuyển dời đỏ của các liên kết hydrogen không cổ điển C-H...C trong các phức khảo sát.

Bảng 4. Sự chuyển mật độ electron (EDT) và năng lượng tương tác siêu liên hợp liên phân tử (E_{inter}) của các phức X-CZ ($X = F, Cl, Br; Z = O, S, Se, Te$)

Phức X-CZ-1 (C_{3v})	EDT ^a (e)	E_{inter}^b (kJ.mol^{-1})	Phức X-CZ-2 (C_s)	EDT ^a (e)	E_{inter}^b (kJ.mol^{-1})
F-CO-1	0,008	15,5	F-CO-2	0,001	3,9
F-CS-1	0,009	20,4	-	-	-
F-CSe-1	0,009	20,3	-	-	-
F-CTe-1	0,010	22,5	F-CTe-2	-0,003	7,5
Cl-CO-1	0,011	21,6	Cl-CO-2	0,002	6,3
Cl-CS-1	0,018	37,1	-	-	-
Cl-CSe-1	0,019	38,1	Cl-CSe-2	0,001	13,8
Cl-CTe-1	0,022	44,6	Cl-CTe-2	0,004	21,9
Br-CO-1	0,011	20,9	Br-CO-2	0,001	6,4
Br-CS-1	0,020	38,8	Br-CS-2	0,002	14,5
Br-CSe-1	0,022	40,0	Br-CSe-2	0,002	15,7
Br-CTe-1	0,026	48,6	Br-CTe-2	0,006	24,8

^a) Sự chuyển mật độ electron tổng giữa CZ và CHX_3

^b) Năng lượng tương tác siêu liên hợp của sự chuyển electron liên phân tử từ $n(C)$ sang $\sigma^*(C-H)$

Để tiếp tục hiểu rõ hơn sự tồn tại và độ bền của liên kết hydrogen không cổ điển C-H...C trong các phức, phân tích NCI được thực hiện nhằm chỉ ra mối tương quan giữa gradient mật độ rút gọn (RDG) và mật độ electron $\rho(r)$, từ đó giúp xác định và mô tả đặc trưng của liên kết hydrogen trên cơ sở cường độ khác nhau của RDG và $\text{sign}(\lambda_2).\rho(r)$. Kết quả phân tích NCI đối với các phức X-CZ với $X = F, Cl, Br; Z = O, S, Se, Te$ được thể hiện như trong Hình S1a và S1b. Số lượng peak rơi vào cùng $\text{sign}(\lambda_2).\rho(r)$ có giá trị âm tương ứng với số tương tác yếu được hình thành, và peak rơi vào vùng $\text{sign}(\lambda_2).\rho(r)$ càng âm và màu sắc càng chuyển sang màu xanh tới màu sẽ liên kết càng bền.

Kết quả NCI cho thấy các phức X-CZ đều có một peak xanh lục nhạt rơi vào vùng $\text{sign}(\lambda_2).\rho(r)$ có giá trị âm, qua đó một lần nữa khẳng định có sự hình thành các liên kết hydrogen yếu không cộng hóa trị của C-H...C trong các phức khảo sát. Ngoại trừ, các phức X-CZ-2 đều xuất hiện hai peak trong vùng âm của $\text{sign}(\lambda_2).\rho(r)$, trong đó peak rơi vào vùng âm hơn là của liên kết hydrogen C-H...C và peak còn lại là của tương tác yếu $X...C$. Quan sát này đã góp phần lí giải sự hình thành cấu trúc kiểu đối xứng C_s của các phức X-CZ-2.

Khi cùng X và Z khác nhau, các phức X-CZ có giá trị $\text{sign}(\lambda_2).\rho(r)$ càng âm khi Z đi từ O đến S, Se và Te, chứng tỏ rằng độ bền của các liên kết hydrogen C-H...C

càng tăng theo chiều thay đổi của Z. Khi cố định Z, các peak càng dời về phía bên trái của $\text{sign}(\lambda^2) \cdot \rho(r)$ khi X đi từ F đến Br. Như vậy, kết quả phân tích NCI cũng cho thấy xu hướng độ bền của các liên kết hydrogen C-H...C hoàn toàn phù hợp với kết quả từ phân tích AIM và NBO.

4. KẾT LUẬN

Tương tác của haloform và carbon monochalcogenide thu được 25 phức bền, trong đó kết quả đạt được có 21 phức được làm bền bởi liên kết hydrogen C-H...C (**X-CZ**) và 4 phức được làm bền bởi liên kết hydrogen C-H...O (**X-OC**). Độ bền các phức chủ yếu do liên kết hydrogen không cổ điển C-H...C (ít được phát hiện trước đây), với năng lượng của liên kết khoảng -18,3 đến -4,1 kJ.mol⁻¹. Hợp phần tĩnh điện đóng góp chính vào độ bền các phức **X-CZ**, trong khi ảnh hưởng vượt trội hơn của hợp phần phân tán được quan sát thấy đối với phức **X-OC**.

Độ bền của liên kết hydrogen C-H...C trong các phức tăng dần khi Z trong CZ lần lượt là O, S, Se và Te, và X trong CHX₃ đi từ F đến Cl và đến Br. Tần số dao động hóa trị của liên kết C-H trong các liên kết hydrogen C-H...C của các phức **X-CZ** nhìn chung có xu hướng chuyển dần từ chuyển dời xanh sang chuyển dời đỏ khi Z lần lượt đi từ O đến Te và X chuyển từ F sang Br, phù hợp với khả năng nhận proton tại nguyên tử C của CZ và khả năng cho proton của CHX₃ càng mạnh. Đặc biệt, sự chuyển dời xanh của liên kết C-H trong liên kết hydrogen C-H...C ở nghiên cứu này là khá đáng kể, lớn hơn so với liên kết hydrogen C-H...N, nhưng kém hơn so với C-H...O.

Lời cảm ơn:

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2023.49.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Desiraju, G. R., & Steiner, T. *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology*, Oxford University Press, 2001.
- [2] Mundlapati, V. R., Gautam, S., Sahoo, D. K., Ghosh, A., & Biswal, H. S. (2017). Thioamide, a hydrogen bond acceptor in proteins and nucleic acids. *The journal of physical chemistry letters*, **8**(18), 4573-4579.
- [3] Graham, J. D., Buytendyk, A. M., Wang, D., Bowen, K. H., & Collins, K. D. (2014). Strong, low-barrier hydrogen bonds may be available to enzymes. *Biochemistry*, **53**(2), 344-349.
- [4] McKiernan, R. L., Heintz, A. M., Hsu, S. L., Atkins, E. D., Penelle, J., & Gido, S. P. (2002). Influence of hydrogen bonding on the crystallization behavior of semicrystalline polyurethanes. *Macromolecules*, **35**(18), 6970-6974.
- [5] Johnson, C. A., Berryman, O. B., Sather, A. C., Zakharov, L. N., Haley, M. M., & Johnson, D. W. (2009). Anion Binding Induces Helicity in a Hydrogen-Bonding Receptor: Crystal Structure of a 2, 6-Bis (anilinoethynyl) pyridinium Chloride. *Crystal growth & design*, **9**(10), 4247-4249.
- [6] Waluk, J. (Ed.). (2000). *Conformational analysis of molecules in excited states*. John Wiley & Sons.
- [7] Carpenella, V., Fasolato, C., Di Girolamo, D., Barichello, J., Matteocci, F., Petrillo, C., ... & Nucara, A. (2023). Signatures of polaron dynamics in photoexcited MAPbBr₃ by infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, **127**(45), 22097-22104.
- [8] Sobczyk, L., Grabowski, S. J., & Krygowski, T. M. (2005). Interrelation between H-bond and Pi-electron delocalization. *Chemical reviews*, **105**(10), 3513-3560.
- [9] Grabowski, S. J. (Ed.). (2006). *Hydrogen bonding: new insights* (Vol. 3). Dordrecht: Springer.

- [10] Pauling, L., & Wheland, G. W. (1933). The nature of the chemical bond. V. The quantum-mechanical calculation of the resonance energy of benzene and naphthalene and the hydrocarbon free radicals. *The Journal of Chemical Physics*, **1**(6), 362-374.
- [11] Sobczyk, L., Grabowski, S. J., & Krygowski, T. M. (2005). Interrelation between H-bond and π -electron delocalization. *Chemical reviews*, **105**(10), 3513-3560.
- [12] Chang, X., Zhang, Y., Weng, X., Su, P., Wu, W., & Mo, Y. (2016). Red-shifting versus blue-shifting hydrogen bonds: perspective from ab initio valence bond theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, **120**(17), 2749-2756.
- [13] Hobza, P., & Havlas, Z. (2000). Blue-shifting hydrogen bonds. *Chemical reviews*, **100**(11), 4253-4264.
- [14] van der Veken, B. J., Herrebout, W. A., Szostak, R., Shchepkin, D. N., Havlas, Z., & Hobza, P. (2001). The nature of improper, blue-shifting hydrogen bonding verified experimentally. *Journal of the American Chemical Society*, **123**(49), 12290-12293.
- [15] Hippler, M., Hesse, S., & Suhm, M. A. (2010). Quantum-chemical study and FTIR jet spectroscopy of $\text{CHCl}_3\text{-NH}_3$ association in the gas phase. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**(41), 13555-13565.
- [16] Shirhatti, P. R., Maity, D. K., Bhattacharyya, S., & Wategaonkar, S. (2014). C-H $\cdots$ N Hydrogen-Bonding Interaction in 7-Azaindole: CHX_3 (X= F, Cl) Complexes. *ChemPhysChem*, **15**(1), 109-117.
- [17] Rutkowski, K. S., Melikova, S. M., Asfin, R. E., Czarnik-Matusiewicz, B., & Rospenk, M. (2014). The gas phase FTIR studies of chloroform+ B and halothane+ B (B= TMA, FCD_3) mixtures. *Journal of Molecular Structure*, **1072**, 32-37.
- [18] Behera, B., & Das, P. K. (2018). Blue- and red-shifting hydrogen bonding: A gas phase FTIR and Ab initio study of $\text{RR}'\text{CO}\cdots\text{DCCl}_3$ and $\text{RR}'\text{S}\cdots\text{DCCl}_3$ complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, **122**(18), 4481-4489.
- [19] Ito, F. (2012). Matrix-isolation infrared studies of 1: 1 molecular complexes containing chloroform (CHCl_3) and Lewis bases: Seamless transition from blue-shifted to red-shifted hydrogen bonds. *The Journal of chemical physics*, **137**(1).
- [20] Hnat, M. W., & Ratajczak, H. (1988). Matrix isolation infrared studies of trichloromethane-base complexes. *Journal of Molecular Structure*, **177**, 487-493.
- [21] Hobza, P., Špirko, V., Havlas, Z., Buchhold, K., Reimann, B., Barth, H. D., & Brutschy, B. (1999). Anti-hydrogen bond between chloroform and fluorobenzene. *Chemical physics letters*, **299**(2), 180-186.
- [22] Desiraju, G. R. (1991). The CH $\cdots$ O hydrogen bond in crystals: what is it?. *Accounts of Chemical Research*, **24**(10), 290-296.
- [23] Mishra, K. K., Borish, K., Singh, G., Panwaria, P., Metya, S., Madhusudhan, M. S., & Das, A. (2021). Observation of an unusually large IR red-shift in an unconventional S-H $\cdots$ S hydrogen-bond. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**(4), 1228-1235.
- [24] Ghosh, M., Panwaria, P., Tothadi, S., Das, A., & Khan, S. (2020). Bis (Silanetellurone) with C-H $\cdots$ Te Interaction. *Inorganic Chemistry*, **59**(23), 17811-17821.
- [25] Palazzolo, A., Naret, T., Daniel-Bertrand, M., Buisson, D. A., Tricard, S., Lesot, P., ... & Pieters, G. (2020). Tuning the Reactivity of a Heterogeneous Catalyst using N-Heterocyclic Carbene Ligands for C-H Activation Reactions. *Angewandte Chemie*, **132**(47), 21065-21070.
- [26] Hatch, D. M., Wacholtz, W. F., & Mague, J. T. (2003). A dimeric heteroleptic five-coordinate zinc (II) complex containing a non-motionally

- restricted N, N'-heterocyclic ligand. *Crystal Structure Communications*, **59(11)**, 452-453.
- [27] Chand, A., & Biswal, H. S. (2020). Hydrogen bonds with chalcogens: Looking beyond the second row of the periodic table. *Journal of the Indian Institute of Science*, **100(1)**, 77-100.
- [28] Gagrai, A. A., Mundlapati, V. R., Sahoo, D. K., Satapathy, H., & Biswal, H. S. (2016). The role of molecular polarizability in designing organic piezoelectric materials. *ChemistrySelect*, **1(14)**, 4326-4331.
- [29] Singh, A., Sahoo, D. K., Sethi, S. K., Jena, S., & Biswal, H. S. (2017). Nature and Strength of the Inner-Core H... H Interactions in Porphyrinoids. *ChemPhysChem*, **18(24)**, 3625-3633.
- [30] Tulsian, K. D., Jena, S., Dutta, J., & Biswal, H. S. (2022). Hydrogen bonding with polonium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **24(28)**, 17185-17194.
- [31] Hobza, P., & Špirko, V. (2003). Why is the N 1-H stretch vibration frequency of guanine shifted upon dimerization to the red and the amino N-H stretch vibration frequency to the blue?. *Physical chemistry chemical physics*, **5(6)**, 1290-1294.
- [32] Chandra, A. K., Parveen, S., & Zeegers-Huyskens, T. (2007). Anomeric effects in the symmetrical and asymmetrical structures of triethylamine. Blue-shifts of the C-H stretching vibrations in complexed and protonated triethylamine. *The Journal of Physical Chemistry A*, **111(36)**, 8884-8891.
- [33] Gu, Y., Kar, T., & Scheiner, S. (1999). Fundamental properties of the CH... O interaction: is it a true hydrogen bond?. *Journal of the American Chemical Society*, **121(40)**, 9411-9422.
- [34] Hermansson, K. (2002). Blue-shifting hydrogen bonds. *The Journal of Physical Chemistry A*, **106(18)**, 4695-4702.
- [35] Sinnwell, M. A., Ingenthron, B. J., Groeneman, R. H., & MacGillivray, L. R. (2016). Stereoselective and Quantitative [2+ 2] Photodimerization of a Symmetrical Octafluoro Stilbene in the Solid State: Face-to-Face Stacking of the Fluorinated Rings in trans-1, 2-bis (2, 3, 5, 6-tetrafluorophenyl) ethylene. *Journal of Fluorine Chemistry*, **188**, 5-9.
- [36] Masunov, A., Dannenberg, J. J., & Contreras, R. H. (2001). C-H bond-shortening upon hydrogen bond formation: Influence of an electric field. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105(19)**, 4737-4740.
- [37] Trung, N. T., Trang, N. T. T., Ngan, V. T., Quang, D. T., & Nguyen, M. T. (2016). Complexes of carbon dioxide with dihalogenated ethylenes: structure, stability and interaction. *RSC Advances*, **6(37)**, 31401-31409.
- [38] Tri, N. N., Man, N. T. H., Le Tuan, N., Trang, N. T. T., Quang, D. T., & Trung, N. T. (2017). Structure, stability and interactions in the complexes of carbonyls with cyanides. *Theoretical Chemistry Accounts*, **136**, 1-12.
- [39] Head-Gordon, M., Pople, J. A., & Frisch, M. J. (1988). MP2 energy evaluation by direct methods. *Chemical physics letters*, **153(6)**, 503-506.
- [40] Riley, K. E., Pitonák, M., Jurecka, P., & Hobza, P. (2010). Stabilization and structure calculations for noncovalent interactions in extended molecular systems based on wave function and density functional theories. *Chemical Reviews*, **110(9)**, 5023-5063.
- [41] M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian 16 (Revision B.01), 2016.
- [42] Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A., & Head-Gordon, M. (1989). A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chemical Physics Letters*, **157(6)**, 479-483.
- [43] Mentel, L. M., & Baerends, E. J. (2014). Can the counterpoise correction for basis

- set superposition effect be justified?. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **10**(1), 252-267.
- [44] Bader, R. F. (1991). A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, **91**(5), 893-928.
- [45] Ziółkowski, M., Grabowski, S. J., & Leszczynski, J. (2006). Cooperativity in hydrogen-bonded interactions: ab initio and “atoms in molecules” analyses. *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**(20), 6514-6521.
- [46] Bader, R. F. (1985). Atoms in molecules. *Accounts of chemical research*, **18**(1), 9-15.
- [47] Bader, R. F. W. (1990). Atoms in molecules: a quantum theory.
- [48] Espinosa, E., Molins, E., & Lecomte, C. (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical physics letters*, **285**(3-4), 170-173.
- [49] Contreras-García, J., Johnson, E. R., Keinan, S., Chaudret, R., Piquemal, J. P., Beratan, D. N., & Yang, W. (2011). NCIPLOT: a program for plotting noncovalent interaction regions. *Journal of chemical theory and computation*, **7**(3), 625-632.
- [50] Saleh, G., Lo Presti, L., Gatti, C., & Ceresoli, D. (2013). NCImilano: an electron-density-based code for the study of noncovalent interactions. *Applied Crystallography*, **46**(5), 1513-1517.
- [51] Lu, T. (2024). A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn. *The Journal of Chemical Physics*, **161**(8).
- [52] Glendening, E. D., Landis, C. R., & Weinhold, F. (2012). Wiley Interdiscip. Rev.: *Comput. Mol. Sci*, **2**(1), 1-42.
- [53] Glendening, E. D., Landis, C. R., & Weinhold, F. (2019). NBO 7.0: New vistas in localized and delocalized chemical bonding theory. *Journal of computational chemistry*, **40**(25), 2234-2241.
- [54] Jeziorski, B., Moszynski, R., & Szalewicz, K. (1994). Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes. *Chemical Reviews*, **94**(7), 1887-1930.
- [55] Turney, J. M., Simmonett, A. C., Parrish, R. M., Hohenstein, E. G., Evangelista, F. A., Fermann, J. T., ... & Crawford, T. D. (2012). Psi4: an open-source ab initio electronic structure program. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2**(4), 556-565.
- [56] Sosulin, I. S., Shiryaeva, E. S., Tyurin, D. A., & Feldman, V. I. (2018). Matrix isolation and ab initio study on the $\text{CHF}_3 \cdots \text{CO}$ complex. *The Journal of Physical Chemistry A*, **122**(16), 4042-4047.
- [57] Herrebout, W. A., Melikova, S. M., Delanoye, S. N., Rutkowski, K. S., Shchepkin, D. N., & van der Veken, B. J. (2005). A Cryosolution Infrared Study of the Complexes of Fluoroform with Ammonia and Pyridine: Evidence for a C-H $\cdots$ N Pseudo Blue-Shifting Hydrogen Bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**(13), 3038-3044.
- [58] Thi Hong Man, N., Le Nhan, P., Vo, V., Tuan Quang, D., & Tien Trung, N. (2017). An insight into C- H $\cdots$ N hydrogen bond and stability of the complexes formed by trihalomethanes with ammonia and its monohalogenated derivatives. *International Journal of Quantum Chemistry*, **117**(6), e25338.
- [59] Gopi, R., Ramanathan, N., & Sundararajan, K. (2016). Blue-shift of the CH stretching vibration in $\text{CHF}_3\text{-H}_2\text{O}$ complex: Matrix isolation infrared spectroscopy and ab initio computations. *Chemical Physics*, **476**, 36-45.
- [60] Trung, N. T., Huế, T. T., & Thọ, N. M. (2007). Nghiên cứu lý thuyết hóa học lượng tử liên kết hidro chuyển dời xanh của phức giữa CHCl_3 và CDCl_3 với SO_2 trong pha khí. *Vietnam Journal of Chemistry*, **45**(6), 685-685.