

LIÊN KẾT HIĐRO MỘT ELECTRON: TƯƠNG TÁC GIỮA GỐC CH_3 VỚI HCNO VÀ HNCO

Đến Tòa soạn 4-6-2007

NGUYỄN TIẾN TRUNG^{1,2}, TRẦN THÀNH HUẾ², NGUYỄN MINH THỌ³

¹Khoa Hoá học, Đại học Quy Nhơn

²Khoa Hoá học, Đại học Sư phạm Hà Nội

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

SUMMARY

All calculations were carried out using the UB3LYP method with the 6-311++G(2d,2p) and aug-cc-pVTZ basis sets. The methyl radical (CH_3) complexes $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HCNO}$ and $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HNCO}$ are reported to show the existence of a single-electron hydrogen bond. The C_{3v} symmetry is obtained for the $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HCNO}$ complex and the $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HNCO}$ complex has the C_s symmetry. To better understand the intermolecular H-bond interactions, NBO analysis and topological analysis of electron density at bond critical points (BCPs) using Bader's atoms-in-molecules theory were performed. The interaction energies of the $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HCNO}$ and $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HNCO}$ complexes are in turn $-0.329 \text{ kcal.mol}^{-1}$ and $-0.525 \text{ kcal.mol}^{-1}$ at the UB3LYP/aug-cc-pVTZ level with the ZPE and BSSE corrections, respectively. The red shifts have obtained in both the examined complexes.

I - GIỚI THIỆU

Tiếp tục các nghiên cứu vừa rồi [1 - 4], trong bài này chúng tôi trình bày một số kết quả mới thu được về liên kết hidro một electron. Kiểu liên kết hidro cổ điển hình thành khi H trong phân tử cho proton thiếu electron bị hút bởi một hoặc nhiều đôi electron riêng khu trú trên nguyên tử âm điện của phân tử nhận proton. Theo lịch sử nghiên cứu về liên kết hidro, đã có một số công trình công bố về kiểu liên kết hidro không cổ điển như liên kết hidro giữa hai nguyên tử H (gọi là dihydrogen bond), liên kết hidro π , liên kết hidro anion, liên kết hidro một electron kiểu $\text{H}\cdots\text{e}\cdots\text{H}$, vv. Trong nghiên cứu phức giữa những phân tử nước với kim loại nhóm I, các tác giả đã coi sự tương tác giữa electron khu trú và chùm OH như là liên kết hidro một electron [5]. Đó là lí do để tiếp tục nghiên cứu liệu một electron không cặp đôi trong gốc có thể đóng vai trò như phân tử nhận

proton để hình thành liên kết hidro một electron hay không. Gốc CH_3 là một ví dụ điển hình của phân tử nhận proton với một electron riêng. Với một electron không cặp đôi này, nó có thể hút nguyên tử H của phân tử cho proton để hình thành nên liên kết hidro không cổ điển. Một số hệ đã được nghiên cứu chi tiết cả về lí thuyết và thực nghiệm đó là phức giữa CH_3 với HCl , HF , H_2O , HNC , HCN [6 - 10]. Mục đích bài báo này là phát hiện thêm những hệ có liên kết hidro một electron và khảo sát chi tiết những thuộc tính của kiểu liên kết hidro này bằng tính toán hóa học lượng tử; đồng thời làm giàu thêm kiến thức về tương tác liên kết hidro.

II - PHƯƠNG PHÁP TÍNH

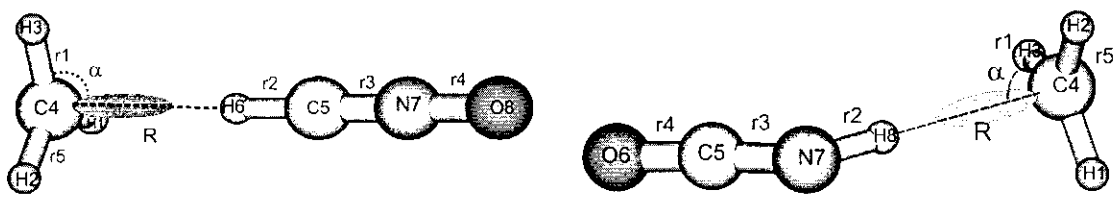
Hình học của monome và hai phức $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HCNO}$ và $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HNCO}$ được tối ưu ở mức lí thuyết cao theo phương pháp UB3LYP với hai bộ hàm cơ sở 6-311++G(2d,2p) và aug-

cc-pVTZ. Năng lượng tương tác được hiệu chỉnh ZPE và BSSE theo phương pháp Counterpoise. Điện tích trên nguyên tử, mật độ electron trên orbital phân tử, hệ số orbital lai hoá được tính dựa vào mô hình sự chiếm orbital liên kết thuần túy NBO (natural bond orbital). Hình học topo của những điểm tới hạn liên kết (BCPs: bond critical points) được tính theo thuyết AIM (atoms in molecule). Tất cả các thông số trên đều được tính bằng phần mềm Gaussian 2003.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Hình học, tần số và năng lượng

Cấu trúc hình học tối ưu của hai phức được chỉ ra ở hình 1, phức H₃C....HCNO thuộc nhóm đối xứng C_{3v} và phức H₃C....HNCO thuộc nhóm đối xứng C_s. Một số thông số hình học của phức và monome được chỉ ra ở bảng 1.



Hình 1: Cấu trúc hình học bền của phức H₃C....HCNO và H₃C....HNCO

Bảng 1: Thông số hình học của hai phức H₃C....HCNO và H₃C....HNCO theo phương pháp UB3LYP

Bộ hàm	CH ₃	HCNO	HNCO	H ₃ C....HCNO	H ₃ C....HNCO
R	aug-cc-pVTZ			2,552	2,366
	6-311++G(2d,2p)			2,564	2,367
r1	aug-cc-pVTZ	1,07763		1,07864	1,07869
	6-311++G(2d,2p)	1,07767		1,07833	1,07838
r2	aug-cc-pVTZ		1,05931	1,06460	1,01175
	6-311++G(2d,2p)		1,05907	1,06447	1,01203
r3	aug-cc-pVTZ		1,15492	1,15511	1,20865
	6-311++G(2d,2p)		1,15518	1,15534	1,20963
r4	aug-cc-pVTZ		1,20053	1,20226	1,16634
	6-311++G(2d,2p)		1,20450	1,20617	1,16646
r5	aug-cc-pVTZ			1,07864	1,07881
	6-311++G(2d,2p)			1,07833	1,07849
alpha	aug-cc-pVTZ			92,3	97,1
	6-311++G(2d,2p)			92,4	97,4

Gốc CH₃ tự do có cấu trúc phẳng bền thuộc nhóm đối xứng D_{3h}. Với hai bộ hàm cơ sở trên, độ dài liên kết C-H khác nhau không nhiều (r1 khoảng 1,0776 Å), giá trị tính được này phù hợp rất tốt với giá trị thực nghiệm là 1,079 Å [6], tốt

hơn so với phương pháp MP2 với bộ hàm aug-cc-pVTZ và aug-cc-pVDZ [7]. Như vậy phương pháp UB3LYP phù hợp cho việc tối ưu hình học của các phức nghiên cứu H₃C....HCNO và H₃C....HNCO. Trong cả hai phức trên gốc CH₃

đều đóng vai trò là phần tử nhận proton. Trong môi trường hợp nguyên tử H của phần tử cho proton đều bị hút đến electron độc thân của gốc CH_3 và liên kết hydro một electron được hình thành.

Trong phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HCNO}$, khoảng cách H6-C4 giữa hai phân tử tương tác bằng 2,564 Å theo 6-311++G(2d,2p) và 2,552 Å theo bộ hàm aug-cc-pVTZ. Liên kết C5-H6 trong $\text{H}_3\text{C}...\text{HCNO}$ được kéo dài khoảng 0,0053 Å theo cả hai bộ hàm. Điều này có nghĩa rằng liên kết C5-H6 trở nên yếu hơn do sự hình thành liên kết hydro một electron. Kết quả bảng 1 cho thấy khi hình thành phức các liên kết C-H trong gốc CH_3 đều dài ra. Liên kết r3, r4 của phức trong cả hai bộ hàm cơ sở đều dài hơn so với trong monome HCNO. Góc α bị bẻ cong nhẹ do tương tác giữa hai phân tử, chỉ khoảng $2,4^\circ$. Tuy nhiên trong phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HNCO}$, góc α bị bẻ cong nhiều hơn, khoảng $7,4^\circ$ theo bộ hàm 6-311++G(2d,2p) và liên kết r3 được rút ngắn trong khi r4 được kéo

dài hơn so với monome HNCO theo cả hai bộ hàm. Khoảng cách R trong phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HNCO}$ ngắn hơn so với trong phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HCNO}$ như được chỉ ra ở bảng 1. Độ dài liên kết r2 (H8-N7) dài hơn so với monome HNCO khoảng 0,0072 Å theo bộ hàm aug-cc-pVTZ và 0,0071 Å theo 6-311++G(2d,2p). Ngoài ra, độ dài liên kết C-H (r5) kéo dài hơn so với khoảng cách r1 trong khi bằng nhau ở phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HCNO}$. Giá trị thu được cho thấy khi tạo liên kết hydro với CH_3 , liên kết H8-N7 trong HNCO kéo dài hơn so với liên kết H6-C5 trong HCNO và sự hình thành liên kết hydro có ảnh hưởng lớn đến phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HNCO}$ hơn so với phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HCNO}$.

Kết quả tính sự thay đổi tần số dao động hóa trị ($\Delta\nu$, cm^{-1}), cường độ hồng ngoại tương ứng (ΔI , kJ/mol^{-1}), năng lượng tương tác được hiệu chỉnh ZPE và BSSE (ΔE , kcal/mol^{-1}) của hai phức với hai bộ hàm cơ sở 6-311++G(2d,2p) và aug-cc-pVTZ theo phương pháp UB3LYP được liệt kê trong bảng 2.

Bảng 2: Giá trị ΔE , $\Delta\nu$, ΔI của hai phức theo phương pháp UB3LYP

Phức	ΔE		$\Delta\nu$, ΔI	
	aug-cc-pVTZ	6-311++G(2d,2p)	Aug-cc-pVTZ	6-311++G(2d,2p)
$\text{H}_3\text{C}...\text{HCNO}$	-0,371 (-0,329)	-0,348 (-0,284)	-86,18 (358,27)	-89,87 (350,74)
$\text{H}_3\text{C}...\text{HNCO}$	-0,611 (-0,525)	-0,582 (-0,538)	-149,25 (419,41)	-150,45 (417,91)

Năng lượng đã được hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE (trong ngoặc).

Dựa vào bảng thấy rằng năng lượng tương tác tương đối nhỏ (nhỏ hơn so với liên kết hydro chuyển dời dơ cổ điển), chỉ khoảng -0,371 đến -0,611 kcal/mol^{-1} khi chỉ hiệu chỉnh ZPE và khoảng -0,284 đến -0,538 kcal/mol^{-1} khi đã hiệu chỉnh cả ZPE và BSSE nghĩa là những phức có liên kết hydro một electron kém bền. Phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HNCO}$ bền hơn so với phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HCNO}$ cả khi hiệu chỉnh và chưa hiệu chỉnh BSSE và ZPE. Phức $\text{H}_3\text{C}...\text{HNCO}$ bền hơn do liên kết N-H phân cực hơn so liên kết C-H trong monome được thể hiện ở năng lượng tách proton trong HCNO và HNCO lần lượt là 758,0 và 753,0 kJ/mol^{-1} [11]. Như vậy nếu liên kết X-H càng phân cực thì khi hình thành phức sự chuyển dời dơ càng mạnh và phức càng bền. Bộ hàm aug-cc-pVTZ cho năng lượng tương tác âm hơn so với bộ hàm 6-311++G(2d,2p).

Sự biến thiên tần số dao động hóa trị, cường độ hồng ngoại của hai liên kết H6-C4 và H8-C4 đều cho giá trị âm và giá trị dương rất lớn tương ứng, kết quả được chỉ ra ở bảng 2. Vậy liên kết hydro kiểu một electron trong hai phức nghiên cứu đều thuộc dạng liên kết hydro chuyển dời về vùng đỏ ứng với sự kéo dài liên kết H6-C4 và H8-C4, sự giảm tần số dao động hóa trị và sự tăng cường độ hồng ngoại trong phức so với monome tương ứng.

2. Phân tích hình học topo theo AIM

Để có cái nhìn rõ hơn về bản chất liên kết hydro, phân tích hình học theo mật độ electron đã được thực hiện tại hai bộ hàm cơ sở 6-311++G(2d,2p), aug-cc-pVTZ. Theo thuyết AIM được đề nghị bởi Bader, đặc trưng hình học của mật độ electron phụ thuộc vào vector

gradient $\nabla\rho(r)$, laplacian của mật độ electron $\nabla^2\rho(r)$. Propelier và cộng sự đã đề nghị 8 tiêu chuẩn cho sự tồn tại của liên kết hidro, 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 ρ và giá trị laplacian của mật độ electron $\nabla^2\rho$ trong khoảng 0,002-0,034 và 0,024-0,139 a.u tương ứng [12]. Những thông số hình học của điểm tới hạn liên kết được liệt kê trong bảng 3.

Bảng 3: Những thông số hình học của điểm tới hạn liên kết theo phương pháp UB3LYP

Bộ hàm	Liên kết	ρ	$\nabla^2\rho$	λ_1	λ_2	λ_3
aug-cc-pVTZ	H6-C4	0,00867	0,02227	-0,00789	-0,00788	0,03804
	H8-C4	0,01254	0,02917	-0,01299	-0,01266	0,05482
6-311++G(2d,2p)	H6-C4	0,00843	0,02082	-0,00719	-0,00719	0,03519
	H8-C4	0,01206	0,02916	-0,01163	-0,01125	0,05204

Bảng 3 cho thấy rằng trong cả hai bộ hàm cơ sở các giá trị mật độ electron ρ và laplacian của mật độ electron $\nabla^2\rho$ đều nằm trong khoảng giá trị cho phép tạo liên kết hidro. Vậy, hai liên kết H6-C4 và H8-C4 đều là liên kết hidro một electron (single-electron hydrogen bond) [5]. Giá trị mật độ electron ρ của liên kết H8-C4 lớn hơn so với H6-C4 nên liên kết hidro H-C trong phức $H_3C....IINCO$ bền hơn so với phức $H_3C....HCNO$ được thể hiện ở giá trị độ dài liên kết hidro R nhỏ hơn (bảng 1). Hai trị riêng λ_1 , λ_2 cho trị số âm và trị riêng λ_3 cho trị số dương nên hai phức $H_3C....HCNO$, $H_3C....HNCO$ chỉ có

điểm tới hạn liên kết (BCP), không có điểm tới hạn vòng (RCP). Từ đó thấy rằng cả hai bộ hàm cơ sở trên đều có thể được sử dụng để nghiên cứu liên kết hidro dạng một electron với phương pháp UB3LYP. Trong đó, bộ hàm aug-cc-pVTZ cho kết quả tốt hơn 6-311++G(2d,2p) vì có bổ sung thêm năng lượng tương quan electron, đặc biệt khi hệ nghiên cứu có electron độc thân.

3. Phân tích NBO

Phân tích NBO được tiến hành theo phương pháp UB3LYP với cả hai bộ hàm cơ sở 6-311++G(2d,2p) và aug-cc-pVTZ cho hai phức, kết quả đưa ra ở bảng 4.

Bảng 4: Phân tích NBO của các monome và phức theo phương pháp UB3LYP

	HCNO		Phức $H_3C....IINCO$	
	aug-cc-pVTZ	6-311++G(2d,2p)	aug-cc-pVTZ	6-311++G(2d,2p)
EDT (e)	-	-	0,01253	0,01224
$\sigma^*(C5-H6)(e)$	0,00219	0,00274	0,00142	0,00174
$\Delta\sigma^*(C5-H6) (e)$	-	-	-0,00077	-0,0010
q(H6) (e)	0,24465	0,24179	0,12270	0,12120
q(C5)(e)	-0,05426	-0,03924	-0,01712	-0,01026
%s(C5)	56,72	57,26	56,95	57,49
sp ⁿ (C5-H6)	sp ^{0,67}	sp ^{0,75}	sp ^{0,75}	sp ^{0,74}
	HNCO		Phức $H_3C....IINCO$	
	aug-cc-pVTZ	6-311++G(2d,2p)	aug-cc-pVTZ	6-311++G(2d,2p)
EDT (e)	-	-	0,01457	0,01424
$\sigma^*(N7-H8) (e)$	0,02234	0,02252	0,01210	0,01216
$\Delta\sigma^*(N7-H8) (e)$	-	-	-0,01024	-0,01036
q(H8) (e)	0,41236	0,41233	0,20816	0,20796
q(N7) (e)	-0,75484	-0,76393	-0,37108	-0,37560
%s(N7)	23,50	23,19	23,94	23,59
sp ⁿ (N7-H8)	sp ^{3,24}	sp ^{3,30}	sp ^{3,16}	sp ^{3,23}

q: điện tích NBO của nguyên tử (e).

Bảng 4 cho thấy rằng trong hai phức trên EDT có giá trị dương và trị số EDT trong phức $H_3C....HNCO$ dương hơn so với phức $H_3C....HCNO$. Như vậy có sự chuyển electron từ gốc CH_3 sang hai monomer và chuyển mạnh hơn từ CH_3 đến $H_3C....HNCO$. Tuy nhiên, liên kết H6-C5 và H8-N7 kéo dài không phải do sự gia tăng mật độ electron ở obitan xích ma phản liên kết tương ứng do sự chuyển electron trực tiếp từ gốc CH_3 sang vì kết quả thu được mật độ electron ở $\sigma^*(C5-H6)$ và $\sigma^*(N7-H8)$ của phức giảm so với monome ứng với giá trị $\Delta\sigma^*(C5-H6)$ và $\Delta\sigma^*(N7-H8)$ âm, mà có thể do sự giảm mật độ electron ở vùng giữa hai nguyên tử liên kết C-H và N-H và tương tác hút giữa nguyên tử H mang điện tích dương với electron độc thân mang điện tích âm của gốc CH_3 . Đối với phức $H_3C....HCNO$, mật độ electron ở obitan phản liên kết $\sigma^*(C5-H6)$ giảm, phần trăm đặc tính s của nguyên tử C tăng nhẹ, sự giảm chỉ số n trong lai hóa sp^n có tác dụng làm cho liên kết C5-H6 rút ngắn lại so với monome HCNO. Tuy nhiên, kết quả thu được thấy rằng liên kết C5-H6 không rút ngắn mà kéo dài ra. Như vậy, sự kéo dài này được quyết định bởi sự giảm điện tích âm của C và sự giảm điện tích dương của H khoảng 30% và 50% tương ứng làm cho độ phân cực liên kết giảm, kết quả như ở bảng 4, phù hợp với quy tắc Bent.

Đối với phức $H_3C....HNCO$, mật độ electron ở obitan $\sigma^*(N7-H8)$ giảm so với monome HNCO một giá trị rất lớn (bằng 0,01024e, 0,01036e theo bộ hàm cơ sở aug-cc-pVTZ và 6-311++G(2d,2p) tương ứng), lớn hơn gấp 10 lần so với sự giảm ở obitan xích ma phản liên kết C5-H6 trong phức của $H_3C....HCNO$; Đồng thời có sự tăng nhẹ phần trăm đặc tính s của nguyên tử N7. Sự thay đổi này đáng lẽ sẽ làm cho liên kết N7-H8 trong phức sẽ rút ngắn rất nhiều so với trong monomer HNCO. Tuy nhiên, liên kết N7-H8 lại kéo dài khi phức hình thành. Vậy, yếu tố quyết định cho sự thay đổi độ dài liên kết N7-H8 là sự giảm điện tích âm trên nguyên tử N7 và sự giảm điện tích dương trên H8 khoảng 50% so với monome tương ứng mặc dù mật độ electron ở $\sigma^*(N7-H8)$ giảm mạnh và phần trăm đặc tính s của N7 tăng. Tóm lại, trong sự hình thành liên kết hydro một electron của hai phức

ngiên cứu, sự giảm điện tích âm của nguyên tử C, N và sự giảm trị số điện tích dương của nguyên tử H đã ảnh hưởng vượt trội so với sự giảm mật độ electron ở $\sigma^*(N7-H8)$, $\sigma^*(C5-H6)$ và sự gia tăng phần trăm đặc tính s của N7 và C5. Kết quả là liên kết C5-H6 và N7-H8 được kéo dài khi phức hình thành thay vì rút ngắn.

IV - KẾT LUẬN

Cấu trúc hình học bền hai phức $H_3C....HCNO$ và $H_3C....HNCO$ được tối ưu theo phương pháp UB3LYP bằng hai bộ hàm cơ sở 6-311++G(2d,2p) và aug-cc-pVTZ như ở hình 1 và năng lượng tương tác hiệu chỉnh ZPE và BSSE trong khoảng -0,329 đến -0,525 kcal.mol⁻¹, cho thấy liên kết hydro dạng một electron khá yếu so với liên kết hydro chuyển dời đôi.

Liên kết hydro một electron có thể được hình thành khi phần tử cho proton bị hút bởi electron riêng của phần tử nhận proton và loại liên kết hydro mới này có nhiều đặc điểm giống với liên kết hydro cổ điển về sự kéo dài liên kết và chuyển dời đôi của tần số dao động hóa trị khi hình thành phức. Yếu tố quyết định cho sự kéo dài liên kết là sự giảm điện tích âm và dương trên nguyên tử C, N và H trong hai phức nghiên cứu.

Từ kết quả thu được cho thấy có thể dùng phương pháp UB3LYP để nghiên cứu những hệ liên kết hydro dạng một electron.

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. Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ, Nguyễn Thị Minh Huệ. Tạp chí Hóa học, T. 45 (2), 162 (2007).
2. Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ Tạp chí Hóa học, T. 45, số 6, 685-690 (2007).
3. Nguyễn Tiến Trung, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ, Nguyễn Phi Hùng. Tạp chí Hóa học, T. 46, số 1, 7 - 12 (2008).

4. Nguyễn Tiến Trung, Vũ Thị Ngân, Nguyễn Thị Thanh Nga, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ, Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, số 4 (64), 35 (2007).
5. Takeshi Tsurusawa and Suehiro Iwata. J. Chem. Phys., 112(13), 5705 (2000).
6. Sonia Hix, Maria B. Kadiiska, Ronald P. Mason. Chem. Res. Toxicol., 13(10), 1056 (2000).
7. Bing-Qiang Wang et al. Chemical Physics Letters, 375, 91 (2003).
8. Yonghua Chen, E. Tschuikow-Roux, Arvi Rauk. J. Phys. Chem., 95(24), 9832 (1991).
9. Kai Tang, Fu Qiang Shi. International Journal of Quantum Chemistry, 107, 665 (2007).
10. Eugeni Ya. Misochko, Victor A. Benderskii, Albert U. Goldschleger, Alexander V. Akimov, Alexander F. Shestakov. J. Am. Chem. Soc., 117(48), 11997 (1995).
11. E. P. Hunter, S. G. Lias. J. Phys. Chem. Ref., 27, 3, 413 (1998).
12. U. Koch, P. L. Poperlier. J. Phys. Chem., 99, 9747 (1995).