# NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT SỰ TƯƠNG TÁC TẠO PHỨC GIỮA MONOHALOGEN CỦA ETAN VỚI NƯỚC VÀ HIĐRO PEROXIT

**Phạm Ngọc Diệp[1], Nguyễn Thị Minh Huệ[2]**

*[1]Trường THPT Ngô Quyền Hải Phòng*

*[2]Khoa Hoá học và Trung tâm Khoa học Tính toán Trường ĐHSP Hà Nội*

Đến Tòa soạn 8-3-2010

**Abstract**

The complexes between monohalogenated ethanes $C_2H_5X$ (X = H, F, Cl, Br) with water and hydrogen peroxide have been studied theoretically at both the MP2/6-311++G(d,p) and MP2/6-311++G(3df,2p) levels. The calculations were included the optimization of the geometries, the vibrational frequencies and IR intensities of the ν(OH) and ν(CH) vibrations along with a natural bond orbital (NBO) analysis. The complexes are formed by OH...X and CH...O hydrogen bonds. Blue shifts and red shifts are predicted for the ν(CH) vibrations of the CH...O bonds and the ν(OH) vibrations of the OH...X bonds respectively. The NBO parameters are also discussed.

## 1. GIỚI THIỆU

Liên kết hidro có vai trò rất quan trọng trong lĩnh vực hoá học, sinh học và y học. Loại liên kết hiđro cổ điển đã được nghiên cứu khá đầy đủ cả về mặt lý thuyết và thực nghiệm. Năm 1984 Sandorfy [1] là người đầu tiên phát hiện ra loại kết hiđro có năng lượng tương đương với liên kết hiđro cổ điển, nhưng có những thuộc tính trái ngược, sau này được gọi là liên kết hiđro chuyển dời xanh. Cho đến nay bản chất loại liên kết hiđro này vẫn còn là vấn đề có nhiều tranh cãi. Với mục đích nghiên cứu một cách hệ thống dạng liên kết hiđro CH...O mà nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp, $sp^2$, $sp^3$ [2 7] và quan trọng hơn nữa là để hiểu rõ thêm về bản chất liên kết hiđro đặc biệt là loại liên kết hiđro chuyển dời xanh, chúng tôi tiếp tục tiến hành nghiên cứu lí thuyết liên kết hiđro đối với hệ phức chất của $C_2H_5X$ (X: F, Cl, Br) với $H_2O$ và $H_2O_2$.

## 2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Việc tối ưu hóa cấu trúc hình học các monome và phức, giá trị tần số dao động hoá trị, cường độ hồng ngoại, năng lượng tương tác siêu liên hợp, cũng như điện tích trên nguyên tử, mật độ electron trên obitan phân tử, hệ số obitan lai hoá được tính dựa vào mô hình sự chiếm obitan liên kết thuần tuý (NBO) ở mức lí thuyết MP2/6-311++G(d,p). Năng lượng liên kết có hiệu chỉnh với ZPE và BSSE được tính với bộ hàm cơ sở cao hơn MP2/6-311++g (3df,2p). Chúng tôi áp dụng phần mềm Gaussian 03 [8] để tính cho các thông số trên.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Cấu trúc phân tử

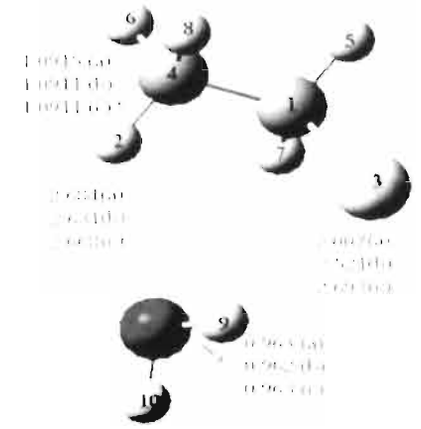
Chúng tôi đã xác định được hai dạng cấu trúc bền (A, C) cho mỗi hệ $C_2H_5X$–$H_2O$ và $C_2H_5X$–$H_2O_2$. Hình 1 biểu diễn hình ảnh, khoảng cách hai nguyên tử của cấu trúc.

Các phức trên được tạo ra bởi các liên kết hiđro X...H và các liên kết O...H. Khoảng cách của các liên kết này đều nhỏ thua tổng bán kính Van der Waals của hai nguyên tử. Các cấu trúc đều có các góc liên kết liên phân tử nhỏ thua $180^0$, điều này chứng tỏ có sự tương tác xen phủ tốt giữa hai phân tử và phức thu được là các phức bền. Xem xét phức tạo thành của $C_2H_6$ với $H_2O$ và $H_2O_2$ cho thấy khoảng cách H3 của $C_2H_6$ đến O trong phức với $H_2O$ nhỏ hơn khoảng cách này trong phức với $H_2O_2$. Khi thay một nguyên tử H trong phân tử $C_2H_6$ bằng nguyên tố halogen X thì các phức tạo thành A-I, A-II đều được làm bền hơn bởi tạo thêm liên kết liên phân tử X...H và khoảng cách liên kết tăng dần từ phức chứa flo đến phức chứa brom, điều này hoàn toàn phù hợp với sự tăng bán kính nguyên tử và sự giảm điện tích âm từ F đến Br. Khoảng cách X...H trong các phức với $H_2O$ lớn hơn trong phức với $H_2O_2$ tương ứng. Ví dụ, đối với phức A-I của $C_2H_5F$ khoảng cách F ...H là 2,007 Å, với phức A-II thì khoảng cách này lại là 1.900 Å. Các phức C được hình thành nhờ các liên kết hiđro O...H. Đối với phức C-I, khoảng cách O (OH)...H(CH3) trong phức C-I giảm dần từ phức flo đến phức brom và khoảng cách liên kết O (OH)...H (CH2X) tăng dần từ phức chứa F đến phức chứa Br. Tuy nhiên, trong phức C-II thì Liên kết O (OH)...H (CH3) tăng dần và

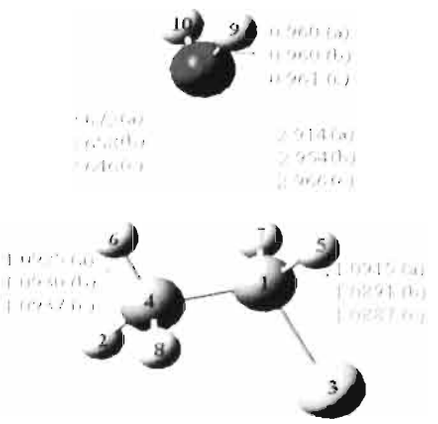
ngược lại khoảng cách liên kết O (OH)...H(CH2X) lại giảm. Như vậy kết quả thu được có thể nói rằng khả năng cho proton của $H_2O$ nhỏ thua so với $H_2O_2$ và nhận xét này hoàn toàn phù hợp với kết quả chúng tôi đã công bố trước đây trước đây [4- 7].

## 2. Năng lượng liên kết

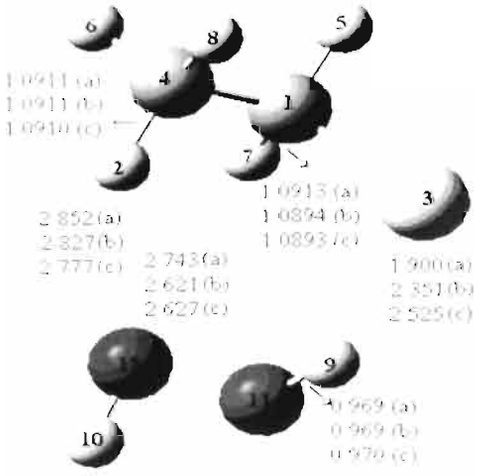
Kết quả năng lượng liên kết tạo phức (kJ/mol) tính theo mức lý thuyết MP2/6-311++G(3df,2p), hiệu chỉnh với ZPE và BSSE của hệ $C_2H_5X$ với $H_2O$ và $H_2O_2$ được đưa ra ở bảng 1.



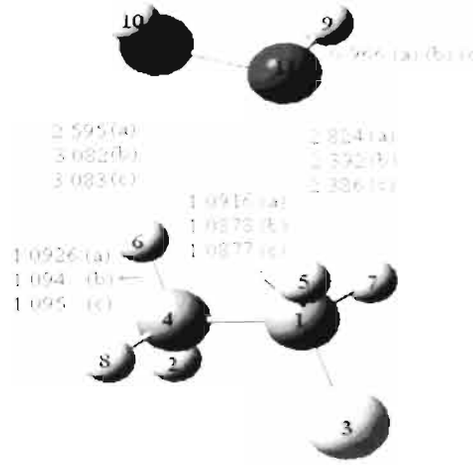
$C_2H_5X - H_2O$ (A-I)



$C_2H_5X - H_2O$ (C-I)



**$C_2H_5X - H_2O_2$ (A-II)**



**$C_2H_5X - H_2O_2$ (C-II)**

*Hình 1:* Các dạng phức bền của $C_2H_5X$ với $H_2O$ và $H_2O_2$

* (a) với nguyên tử số 3 là (F); (b) 3 là (Cl); (c) 3 là (Br)

*Bảng 1*: Năng lượng liên kết (kJ/mol) được hiệu chỉnh với ZPE và BSSE (trong ngoặc)

| ΔE | $C_2H_5F$–$H_2O$ | $C_2H_5Cl$–$H_2O$ | $C_2H_5Br$–$H_2O$ | $C_2H_5F$–$H_2O_2$ | $C_2H_5Cl$–$H_2O_2$ | $C_2H_5Br$–$H_2O_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A-I | -14,2(-11,3) | -13,5(-10,3) | -13,1(-10,5) | $C_2H_6$-$H_2O$: -0,01(0,89) | | |
| A-II | $C_2H_6$-$H_2O_2$: -6,2 (-3,8) | | | 21,2 (-16,5) | -20,6 (-15,5) | -19,9 (-15,8) |
| C-I | -5,5(-3,8) | -6,3(-4,5) | -6,3(-4,5) | | | |
| C-II | | | | -7,8 (-5,2) | -8,8 (-5,7) | -8,9 (-6,0) |

Kết quả ở bảng 1 cho thấy năng lượng tương tác tạo phức bền có giá trị giảm theo trật tự: A-II > A-I > C-II > C-I và giảm dần từ phức chứa F đến Br, trong đó các phức dạng A luôn bền hơn các phức dạng C. Phức A-I và C-I được tạo từ các monome ban đầu như nhau nhưng năng lượng liên kết của phức A-I lớn hơn C-I khoảng 6,8 đến 8,7 kJ/mol. Mức độ chênh lệch này trong các phức A-II và C-II nhiều hơn, từ 13,4 đến 11,8 kJ/mol. Bên cạnh đó, khi xem xét các phức A-II thì năng lượng tương tác tạo phức của $C_2H_5F$ với $H_2O_2$ lớn nhất (-21,2 kJ/mol), và phức của $C_2H_5Br$ với $H_2O_2$ là nhỏ nhất (-19,9 kJ/mol). Ta có thể nói rằng khi hình thành phức thì khả năng nhận proton của F lớn hơn

Br. Như vậy, mối liên hệ về khoảng cách liên kết liên phân tử trong phức càng rút ngắn thì năng lượng tương tác phân tử tạo phức càng lớn, tương quan này được thể hiện qua phương trình (1):

$$-\Delta E = 4.6461.e^{0.131r(H...O)(H...X)} \quad (R^2 = 0{,}943) \qquad (1)$$

### 3. Biến thiên độ dài liên kết, tần số dao động

Để thu được kết quả chính xác hơn khi tính tần số dao động hóa trị và cường độ phổ hồng ngoại cho các liên kết CH, chúng tôi thay các nguyên tử H lân cận bằng các đồng vị Đơteri. Kết quả cho thấy đối với các phức A-II, độ dài liên kết C1H7, C4H2 (H2, H7 trực tiếp tham gia liên kết hiđro) đều bị rút ngắn và rút ngắn nhiều nhất là C1H7 của phức flo (1,7 mÅ). Các liên kết CX, OH9 bị kéo dài, liên kết CX kéo dài từ 9,7 (Br) -16 mÅ (F) và OH9 (H9 cũng là nguyên tử trực tiếp tham gia liên kết hiđro) từ 4,6 mÅ (F) đến 5,0 mÅ (Br). Như vậy khi hình thành phức, do ảnh hưởng của nguyên tử X, liên kết OH và CH(X) bị tác động nhiều hơn so với hai liên kết CH còn lại. Theo quan điểm của Karpfen and Kryachko [11, 12], nếu như liên kết lân cận bị kéo dài (trong trường hợp này là liên kết CX, OH) thì ảnh hưởng trái chiều sẽ làm rút ngắn liên kết C1H7, C4H2. Liên kết C1H7 (phức của F) rút ngắn nhiều nhất thì tần số dao động hoá trị tăng lớn nhất (27 $cm^{-1}$). Ngoài ra liên kết C1H5 (H5 không trực tiếp tham gia liên kết hiđro) của các phức A-II cũng rút ngắn đáng kể so với C1H7 và C4H2. Kết quả cũng tương tự như các hệ mà chúng tôi đã nghiên cứu trước đây [4 7]. Theo Hobza [13] đây là sự khác biệt của liên kết chuyển dời xanh so với liên kết hiđro tiêu chuẩn. Ngoài ta, kết quả cũng cho thấy liên kết O-H có những biến đổi về độ dài và tần số dao động tương tự nhưng theo chiều hướng ngược lại.

Tiếp tục phân tích số liệu cho các phức A-I, C-I và C-II chúng tôi cũng nhận thấy có sự biến đổi tương tự như trên với phức A-II. Trong phức C-II (H5 trực tiếp tham gia liên kết hiđro), khi độ dài liên kết rút ngắn từ 1,4 mÅ đến 2,5 mÅ thì tần số dao động hoá trị tăng từ 16 $cm^{-1}$ đến 38 $cm^{-1}$ và cường độ hồng ngoại giảm trong khoảng 3-13 km/mol. Sự tương quan giữa các biến thiên $\Delta\nu$ và $\Delta r$ của liên kết CH và OH9 (OH9 của cả 4 dạng phức) được đưa ra ở các phương trình sau:

$$\Delta\nu(O\text{-}H9) = -19{,}528\ \Delta r(O\text{-}H9) + 9{,}214 \quad R^2 = 0{,}9801 \qquad (2)$$

$$\Delta\nu(CH)(A\text{-}I,A\text{-}II) = -15{,}754\ \Delta r(CH) + 1{,}9826 \quad R^2 = 0{,}9365 \qquad (3)$$

$$\Delta\nu(CH)(C\text{-}I,C\text{-}II) = -20{,}714\ \Delta r(CH5) - 12{,}548 \quad R^2 = 0{,}9872 \qquad (4)$$

### 4. Phân tích số liệu NBO

Khi xét độ dài liên kết C4H2, C1H7, C1H5 và OH9 của các phức A-II cho kết quả có sự thay đổi mật độ điện tích âm trên nguyên tử C4 ($\Delta q < 0$) và H2 ($\Delta q > 0$) dẫn đến độ phân cực liên kết C4H2 tăng và giá trị này tăng dần từ phức chứa flo đến phức chứa brom. Mật độ electron trên obitan phản liên kết $\sigma^*$(C4H2) tăng từ 0,1 me đến 0,3 me và điều này không thuận lợi cho việc rút ngắn liên kết C4H2 và tần số dao động hoá trị chuyển dời xanh. ở đây, chúng tôi cho rằng nguyên nhân rút ngắn liên kết C4H2 phụ thuộc vào hai yếu tố: Sự tăng % đặc tính s của nguyên tử C4 (0,3%) và độ phân cực liên kết C4H2. Mặt khác năng lượng siêu liên hợp LP(O)→(C4H2) có giá trị từ 0,9 kcal.$mol^{-1}$ đến 1 kcal/mol đã góp phần làm bền phức tạo thành. Mật độ electron trên obitan phản liên kết $\sigma^*$(C1H7) giảm dần từ 1,7 đến 0,6 me, và giá trị % đặc tính s tăng 0,4 0,6% từ phức flo đến phức brom, cả hai yếu tố này đều thuận lợi cho việc rút ngắn độ dài liên kết và tần số dao động chuyển dời xanh. Liên kết C1H5 cũng cho kết quả tương tự như với C1H7. Kết quả phân tích này hoàn toàn phù hợp với quan điểm của Hobza [13, 14], cụ thể sự phân bố lại mật độ electron đến các nguyên tử ở xa hơn cũng là nguyên nhân dẫn đến sự rút ngắn liên kết C-H. Đối với liên kết OH9, sự kéo dài của liên kết OH9 kèm theo là sự giảm tần số dao động hoá trị và cường độ phổ tăng. Phân tích kết quả cho thấy mật độ electron trên obitan phản liên kết $\sigma^*$(O11H9) tăng mạnh từ 9,1 me đến 11 me và là nguyên nhân làm cho liên kết OH có tần số dao động chuyển đỏ.

Độ dài liên kết C4H6 và C1H5 trong phức C-II đều rút ngắn với tần số dao động hoá trị tăng và cường độ phổ hồng ngoại giảm. Kết quả thu được cho thấy yếu tố mật độ electron trên obitan phản liên kết $\sigma^*$(C4H6), cũng không thuận lợi cho việc rút ngắn liên kết, đồng thời % đặc tính s của C4 tăng không đáng kể khoảng 0,5% (phức flo), 0,2% (phức clo) và đặc biệt phức của brom thì giá trị này gần như không thay đổi. Chúng tôi cho rằng sự thay đổi mật độ điện tích âm trên nguyên tử C4 ($\Delta q < 0$) và H6, H5 ($\Delta q > 0$) lại là nguyên nhân chính dẫn đến sự co lại của liên kết, điều này hoàn toàn phù hợp với qui tắc Bent [15] và ngoài ra giá trị % đặc tính s cũng thuận lợi cho sự thay đổi này. So sánh phức A-II với C-II thì phức A-II bền hơn. Cụ thể, năng lượng tương tác siêu liên hợp LP(X)→(H9-O11) trong phức A-II trong khoảng 26,3 - 29,9 kcal/mol và năng lượng siêu liên hợp LP(O)→(CH) trong phức C-II chỉ vào khoảng 3,8 đến 7,7 kcal/mol. Các phức đều có giá trị EDT < 0,01 me, phù hợp với kết luận của Hobza cho loại liên kết hiđro chuyển dời xanh.

Kết quả thu được đối với phức A-I và C-I cũng tương tự như phức A-II và C-II nhưng các biến thiên ít hơn. Ví dụ: sự giảm mật độ electron trên obitan

phản liên kết của C1H5, C1H7 ở phức flo với $H_2O_2$ là -1,5 me và -1,7 me thì ở phức với $H_2O$ là 1,3 me. Giá trị % đặc tính s trong phức với $H_2O_2$ là 0,2% và 0,4% thì phức với $H_2O$ là 0,2%. Để làm rõ hơn mối liên hệ giữa độ dài liên kết với giữa phần trăm đặc tính s và mật độ electron trên obitan phản liên kết, chúng tôi thiết lập được một số phương trình đặc trưng sau:

$$\Delta r(OH9)_{(A,C)} = 0{,}4912\% \, \Delta s(O\text{-}H9) - 0{,}4889 \quad R^2 = 0{,}9525 \quad (5)$$

$$\Delta r(CH)_{(C\text{-}I,C\text{-}II)} = -1{,}3619\% \, \Delta s\,(CH) - 1{,}1836 \quad R^2 = 0{,}9563 \quad (6)$$

$$\Delta r(CH)_{(A\text{-}I,A\text{-}II)} = -0{,}1051\% \, \Delta s\,(CH) + 0{,}0878 \quad R^2 = 0{,}9723 \quad (7)$$

$$\Delta r(CH)_{(A\text{-}I)} = 1{,}2917 \, \Delta \sigma^*\,(CH) + 0{,}625 \quad R^2 = 9{,}17 \quad (8)$$

## 4. KẾT LUẬN

Độ dài liên kết CH trong cả 4 dạng phức đều bị rút ngắn và làm tăng tần số dao động hóa trị tương ứng (liên kết hiđro chuyển dời xanh).

- Độ dài liên kết OH9 trong cả 4 dạng phức đều bị kéo dài và làm giảm tần số dao

động hoá trị tương ứng (liên kết hiđro chuyển dời đỏ).

- Năng lượng liên kết giảm dần theo trật tự: A-II > A-I > C-II > C-I.

- Đã thiết lập được phương trình chỉ mối liên hệ giữa biến thiên độ dài liên kết O-H, C-H với sự thay đổi tần số dao động hóa trị tương ứng với các liên kết này. Ngoài ra còn thiết lập được tương quan giữa biến thiên độ dài liên kết C-H, O-H và sự thay đổi mật độ electron ở obitan phản liên kết σ* cũng như % đặc tính s trên nguyên tử cacbon trong các dạng phức.

Kết quả phân tích NBO cho thấy yếu tố quyết định cho liên kết hiđro chuyển dời xanh của hệ này chủ yếu do sự tăng phần trăm đặc tính s và sự giảm mật độ electron trên oitan phản liên kết (ngoại trừ đối với σ*(C4H2) của phức A-II). Các giá trị EDT đều < 0,01e phù hợp với kết luận của Hobza khi xem đây là một trong các yếu tố dùng phân loại liên kết hiđro.

Ngoài ra ảnh hưởng tác động trái chiều theo cơ chế NIR, sự thay đổi độ dài của liên kết lân cận (CX) làm cho liên kết CH rút ngắn cũng hoàn toàn phù hợp.

*Trân trọng cảm ơn Bộ khoa học và Công nghệ môi trường và Nafosted Việt Nam tài trợ cho công trình này thông qua đề tài, mã số B2009–17–193 và 104.03.142.09.*

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Sandorfy, C. Top. Curr. Chem, 120, 41 (1984).
2. H. M. T. Nguyen, M. T. Nguyen, Jozef Peeters, and T. Z. Huyskens. J. Phys. Chem. A, 108, 11101-11108 (2004).
3. Hue M. T. Nguyen, J. Peeters, T. Z. Huyskens. Journal of Molecular Structure, 792-793, 16 22 (2006).
4. Nguyen, H. M. T, Diep, P. N.; Zeegers-Huyskens Th. Journal of Molecular Structure, 897, 48 - 54, (2009).
5. Phạm Ngọc Diệp, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Thành Huế. Tạp chí Hoá học, T. 47 (2A), 496 - 501, (2009).
6. Phạm Ngọc Diệp, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trần Thành Huế. Tạp chí Hoá học, T. 47 (6A), 376 381 (2009).
7. Nguyen, H. M. T.; Diep, P N.; Hue, T. T.; Zeegers-Huyskens, Th; Journal of Molecular Structure (in press) (2010).
8. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, ..., J. A. Pople. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
9. V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold. J. Am. Chem. Soc.: 125, 5973 (2003).
10. Xiaosong Li, Leu Liu, and H. Benrhard schlegel. J. Chem. Soc, 124, 9639 - 9647 (2002).
11. A. K. Karpfen, E. S. Kryachko. Chem. Phys., 310, 77 (2005).
12. A. K. Karpfen, E. S. Kryachko. Chem. Phys. Lett., 431, 428 (2006).
13. P. Hobza, Z. Havlas. Chem. Rev; 100, 4253 - 4264 (2000).
14. Wiktor Zierkiewicz, Danuta Michalska, Zdenek Havlas, và Pavel Hobza. Chem. Phys. Chem., 3, 511-518 (2002).
15. H. A. Bent. Chem. Rev., 61, 275 (1961).

*Liên hệ:* **Nguyễn Thị Minh Huệ**
Khoa Hóa học
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
136 Xuân Thủy, Quan Hoa, Cầu Giấy, Hà Nội.