

## NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT SỰ TƯƠNG TÁC TẠO PHỨC CỦA HỆ $C_2H_3X$ (X: F, Cl, Br) VỚI $H_2S$

Nguyễn Thị Minh Huệ<sup>1\*</sup>, Vũ Thị Hương<sup>1</sup>, Hoàng Văn Hùng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học và Trung tâm Khoa học Tính toán - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

<sup>2</sup>Trường THPT Trần Nguyễn Hàn Hải Phòng

Đến Tòa soạn 13-10-2011

### Abstract

The existence of C-H...S, S-H...X bonds and red-shifting of C-Cl bond in five cyclic complexes between  $C_2H_3X$  (X: F, Cl, Br) and  $H_2S$  were found and studied using both the MP2/6-311++G(d,p) and MP2/6-311++G(3df,2p) levels of theory. The calculations included the prediction of the geometries, vibrational frequencies and IR intensities of the  $\nu(SH)$  and  $\nu(CH)$  vibrations along with a natural bond orbital (NBO) analysis when  $H_2S$  interacts with  $C_2H_3X$ . Binding energies of complexes are in the range of -8.09 to -9.83 kJ mol<sup>-1</sup>. The obtained results show that the complexes between  $C_2H_3Br$  and  $H_2S$  is the most stable while the  $C_2H_3F...H_2S$  complex is the least stable. Red-shifting hydrogen bond exists in these complexes.

**Keywords:** Complexes between  $C_2H_3X$  (X: F, Cl, Br) and  $H_2S$ . Red-shifting hydrogen bond, MP2/6-311++G(d,p) and MP2/6-311++G(3df,2p).

### 1. MỞ ĐẦU

Liên kết hydro có vai trò rất quan trọng trong lĩnh vực hoá học, sinh học và y học. Đây là loại liên kết có tương tác tương đối yếu nhưng chiếm ưu thế trong việc hình thành cấu trúc phân tử và tính thể, với sự tham gia của một chất cho proton A-H và chất nhận proton B (thông thường A, B là những phân tử có độ âm điện lớn).

Loại liên kết hydro cổ điển đã được nghiên cứu khá đầy đủ cả về mặt lý thuyết và thực nghiệm. Đây là loại liên kết hydro chuyển dời đỏ (Red-shifting) của tần số dao động hoá trị A-H đã được Pauling đưa ra và từ đó được nghiên cứu rộng rãi cả về lý thuyết và thực nghiệm để giải thích cho bản chất của tương tác. Bản chất của chúng là do tương tác tĩnh điện quyết định. Thuộc tính tiêu biểu của loại liên kết hydro này là: Khi liên kết hydro hình thành, độ dài liên kết A-H dài hơn (kém bền hơn), tần số dao động hoá trị liên kết A-H giảm và cường độ hồng ngoại tương ứng tăng so với monome ban đầu.

Năm 1980 Sandorfy [1, 2] là người đầu tiên phát hiện ra loại kết hydro có năng lượng tương đương với liên kết hydro cổ điển, nhưng có những thuộc tính trái ngược, sau này được gọi là liên kết hydro chuyển dời xanh. Khi liên kết hydro hình thành, có sự rút ngắn liên kết A-H, tăng tần số dao động hoá trị và (thường) giảm cường độ hồng ngoại tương ứng so với monome ban đầu. Sự phát hiện này đòi hỏi các nhà hoá học phải đặt lại câu hỏi về vấn đề bản chất của liên kết hydro. Năm 1988, Hobza và

cộng sự đã thực hiện nghiên cứu lý thuyết đầu tiên về loại liên kết hydro mới này [3]. Sau nhiều tranh cãi của các nhà khoa học thuộc các nhóm nghiên cứu khác nhau đã thống nhất gọi loại liên kết này là liên kết hydro chuyển dời xanh (Blue-shifting). Với hàng loạt kết quả nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm cho thấy, bản chất của liên kết hydro chuyển dời xanh không chỉ đơn thuần do yếu tố tĩnh điện quyết định mà còn có các yếu tố quan trọng hơn chi phối. Yếu tố nào chi phối và ảnh hưởng như thế nào đối với liên kết hydro chuyển dời xanh là vấn đề mà các nhà khoa học cần quan tâm và giải quyết.

Để hiểu rõ hơn về hai loại liên kết hydro trên (liên kết hydro chuyển dời xanh và liên kết hydro chuyển dời đỏ) chúng tôi tiến hành nghiên cứu sự tương tác tạo phức giữa dẫn xuất monohalogen của etan với  $H_2S$ .

### 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Việc tối ưu cấu trúc hình học các monome và phức hay tính tần số dao động hoá trị, cường độ phổ hồng ngoại, năng lượng tương tác siêu liên hợp, cũng như 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) theo phương pháp MP2/6-311++G(d,p). Năng lượng tương tác tạo phức được hiệu chỉnh bởi ZPE và BSSE [4] và được tính với bộ hàm cơ sở cao hơn MP2/6-311++G(3df,2p). Tất cả các thông số

trên đều được tính toán bằng phần mềm Gaussian 2003 [5, 6].

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Cấu trúc và năng lượng liên kết

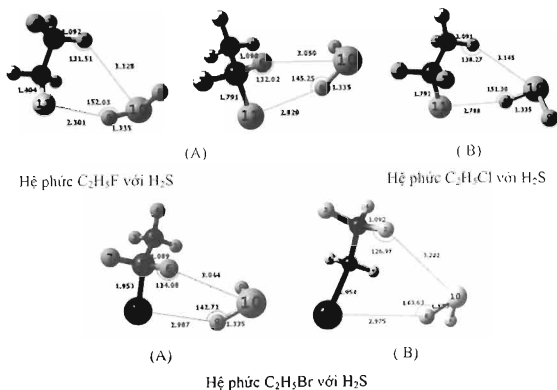
Khi khảo sát sự tương tác của các monome  $C_2H_5X$  ( $X: F, Cl, Br$ ) với  $H_2S$  chúng tôi thu được 5 dạng phức bền có cấu trúc hình học như sau:

Đây là những dạng phức phức tạp, được dự đoán tạo bởi hai loại liên kết hiđro S-H...X và C-H...S. Chất  $C_2H_5X$  vừa là chất cho proton vừa là chất nhận proton khi tương tác với  $H_2S$ . Vai trò là chất nhận proton trong liên kết S-H...X và là chất cho proton trong liên kết C-H...S. Kết quả tính toán cấu trúc ở mức lý thuyết MP2/6-311++G(d,p) của hệ phức  $C_2H_5X$  với  $H_2S$  cho thấy khi hình thành liên kết hiđro có sự thay đổi về độ dài liên kết trong cả hai cấu tử tạo phức.

Độ dài liên kết C-S-X trong cả 3 phức đều tăng. Độ dài S-H đều tăng trong cả 5 phức. Trong đó độ dài của liên kết S10-H8 (có H tham gia vào liên kết hiđro) có độ tăng lớn hơn (từ 1,6 đến 1,9 Å), còn các liên kết S10-H9 có độ tăng nhỏ hơn (0,3 đến 0,5 Å). Điều này chứng tỏ các liên kết S-H trong phức yếu hơn so với trong monome ban đầu. Khi hình

thành phức, do ảnh hưởng của nguyên tử X, các liên kết S-H bị tác động và kéo dài ra, liên kết S10-H8 bị tác động trực tiếp nên dài ra nhiều nhất. Sự dài ra của liên kết S10-H8 này phù hợp với đặc điểm thường thấy của liên kết hiđro chuyển rời đó.

Từ bảng số liệu cho thấy, tương ứng với sự giảm dần độ rút ngắn liên kết theo chiều F, Cl, Br, độ bền liên kết X...H8-S10 cũng giảm dần. Điều này rất phù hợp với chiều giảm dần độ âm điện từ flo đến brom. Liên kết X...H8-S10 càng bền thì liên kết C5-X càng bị kéo dài, sự kéo dài của liên kết C5-X giảm từ phức chứa F (6,6 mÅ) đến phức chứa Br (4,0 mÅ) thì độ bền của liên kết X...H8-S10 cũng giảm dần. Theo kết quả tính toán, các góc liên kết (X11H8S10) lớn hơn  $90^\circ$  và nhỏ hơn  $180^\circ$ . Điều này giúp cho sự xen phủ tốt hơn giữa các orbital tham gia liên kết và làm cho độ bền của phức tăng lên [7]. Năng lượng liên kết càng âm thì phức càng bền. Do đó, theo giá trị năng lượng liên kết thì phức  $C_2H_5Br-H_2S$  (B) là bền nhất phức  $C_2H_5Br-H_2S$  (B) là bền nhất phức  $C_2H_5Br-H_2S$  (B) là kém bền nhất. Chúng tôi đã dự đoán khả năng tương tác của  $ClH_2$  và  $C_5H_6$  có thể sẽ mạnh hơn khi thay thế nguyên tử S trong  $H_2S$  bằng một nguyên tử khác âm điện hơn, đồng thời cũng dự đoán tần số dao động hoá trị của liên kết này sẽ chuyển dời về vùng xanh.



Hình 1: Cấu trúc dạng phức bền của  $C_2H_5X$  với  $H_2S$

#### 3.2. Tần số dao động hoá trị và cường độ phổ hồng ngoại

Vì tần số dao động hoá trị và cường độ phổ hồng ngoại của các

nhóm khác lân cận. Để thuận lợi cho việc so sánh tần số dao động hoá trị của nhóm A-H (có H tham gia tạo liên kết hiđro), chúng tôi thay thế các nguyên tử H khác bằng đồng vị D (Đơteri) ở trong phức và monome ban đầu. Các giá trị số dao động hoá trị và

cường độ phổ hồng ngoại được chỉ ra ở bảng 2.

Kết quả nghiên cứu trên bảng 2 cho thấy, trong cả năm phức, tương ứng với sự kéo dài liên kết S10-H8 là tần số dao động hoá trị của S10-H8 giảm và cường độ phổ hồng ngoại tương ứng tăng. Vậy liên kết hidro S10-H8 X thuộc loại liên kết hidro chuyển rời đó.

Xét mối liên hệ giữa biến thiên tần số dao động hoá trị và biến thiên độ dài liên kết S10-H8 ta có

phương trình:

$$\Delta\nu(S10H8) = -23,185\Delta r(S-H) + 25,814 \quad \text{và} \\ (R^2 = 0,9298) \quad (1)$$

Phương trình (1) có hệ số góc âm chứng tỏ sự thay đổi tần số dao động hoá trị tỉ lệ nghịch với sự thay đổi độ dài liên kết. Lại có hệ số tương quan lớn nên giữa sự thay đổi về tần số dao động hoá trị và sự thay đổi về độ dài liên kết S10-H8 có mối quan hệ tuyến tính tốt.

Bảng 1: Biến thiên độ dài liên kết X...H-S trong các phức và năng lượng liên kết (kJ mol<sup>-1</sup>) được hiệu chỉnh với ZPE và BSSE của các phức

C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> X	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl (A)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl (B)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br (A)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br (B)
X H8-S10 (Å)	2,301	2,820	2,788	2,987	2,975
ΔE + ZPE	-8,090	-9,160	-8,920	-8,810	-9,830
ΔE + ZPE + BSSE	-0,760	-0,620	-0,030	-1,100	-2,250
Δr(C5-X) (mÅ)	6,6	4,0	4,4	4,1	4,5

Bảng 2: Biến thiên độ dài liên kết Δr (mÅ), tần số dao động Δν (cm<sup>-1</sup>) và cường độ phổ hồng ngoại ΔI (km mol<sup>-1</sup>) của các phức hệ C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X với H<sub>2</sub>S

C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> X	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl (A)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl (B)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br (A)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br (B)
Δr (S10-H8)	1,60	1,70	1,60	1,80	1,90
Δν(S10H8)	-10,15	-13,66	-12,82	-16,18	-17,97
ΔI(S10H8)	12,55	3,85	3,82	3,38	3,70

### 3.3. Phân tích số liệu NBO

Để giải thích rõ hơn về sự kéo dài hay rút ngắn của các liên kết khi có quá trình hình thành phức, chúng tôi tiến hành phân tích NBO. Trong phần này, chúng tôi muốn xem xét sự thay đổi các tham số NBO giữa các phức và các monome ban đầu.

Từ kết quả bảng 3 cho thấy, Có sự sắp xếp lại mật độ e trên các nguyên tử của hai cấu tử tạo phức. Điều này thể hiện ở sự thay đổi điện tích của các nguyên tử khi có sự hình thành phức (Δq ≠ 0). Để giải thích sự thay đổi độ dài các liên kết, trong phần này chúng tôi quan tâm chính vào sự thay đổi mật độ e trên obitan phân liên kết và % đặc tính s trên obitan lai hoá của nguyên tử C trong liên kết tương ứng. Khi hình thành phức có sự giảm % đặc tính s trên obitan lai hoá của S trong cả năm phức và mật độ e trên obitan phân liên kết tăng. Sự giảm % đặc tính s và mật độ e trên obitan phân liên kết tăng làm cho liên kết S10-H8 bị kéo dài ra. Kết quả là độ dài liên kết S10-H8 trong cả năm phức đều tăng, tương ứng là sự giảm tần số dao động hoá trị và sự tăng cường độ phổ hồng ngoại. Sự kéo dài của liên kết S10-H8 rất phù hợp với chuyển tần số dao động hoá trị sang vùng đỏ.

Khi hình thành phức C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X-H<sub>2</sub>S, chúng tôi thấy

mật độ electron trên obitan phân liên kết σ\*(S10H8) tăng lên (từ 2,89 đến 3,41 m<sup>-1</sup>) và giảm đặc tính s của S(S10H8). Mức độ tăng mật độ electron trên σ\*(S10H8) nhìn chung là giảm khi đi từ phức C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F-H<sub>2</sub>S đến C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br-H<sub>2</sub>S và mức độ giảm đặc tính s của S tăng khi đi từ phức C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F-H<sub>2</sub>S đến C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br-H<sub>2</sub>S. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với độ dài liên kết S10-H8 giảm dần từ phức C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F-H<sub>2</sub>S đến C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Br-H<sub>2</sub>S. Yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến sự thay đổi số electron trong obitan phân liên kết σ\*(S10H8) là do năng lượng siêu liên hợp ngoại phân tử của cặp đôi chưa chia của X tới obitan phân liên kết σ\*(S10H8). Năng lượng siêu liên hợp của X tới H8-S10 giảm dần khi X đi từ F đến Br, do đó độ dài liên kết S10-H8 cũng giảm dần theo quy luật đó. Xét mối liên hệ giữa biến thiên mật độ electron trên obitan phân liên kết σ\*(S10H8) với năng lượng siêu liên hợp ngoại phân tử của cặp electron chưa chia của X chuyển mật độ sang liên kết S10-H8 và năng lượng siêu liên hợp của cặp electron chưa chia của S chuyển mật độ sang phân tử C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X ta có phương trình:

$$\Delta\sigma^*(S10H8) = -0,61x^2 + 1,52x + 2,42 \quad (2) \\ R^2 = 0,956$$

Trong đó:

$$x = (E: \Sigma LPX \rightarrow \sigma^*(S10H8)) - (E: \Sigma LPS \rightarrow \sigma^*(CH_3))$$

Mật khác do tương tác với phân tử  $H_2S$  đã làm cho các liên kết C-H trong phân tử  $C_2H_5X$  bị rút ngắn và liên kết C-S-X được kéo dài ra. Kết quả nghiên cứu này của chúng tôi hoàn toàn phù hợp với cơ chế NIR.

Theo [8] để có liên kết hydro chuyển dời xanh thì giá trị EDT nhỏ hơn 0,01e, còn nếu giá trị EDT lớn hơn 0,01e thì phức tạo thành thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ. Với số liệu mà chúng tôi tính được ở trên cho thấy các giá trị EDT đều nhỏ hơn 0,01e (10 m $\bar{e}$ ). Do đó giá trị này chưa phải là yếu tố quyết định để có thể xác định loại liên kết hydro chuyển dời xanh hay đỏ như theo quan điểm của Hobza và một số tác giả khác.

Với liên kết C-S-X, trong cả năm phức đều có sự tăng % đặc tính s trên orbital lai hoá của C ở liên kết C-S-X, độ tăng lớn nhất ở  $C_2H_5Br-H_2S$  (B) (0,68%) và nhỏ nhất ở  $C_2H_5F-H_2S$  (0,45%). Mật độ e trên orbital phân liên kết của C-S-X cũng tăng (nhỏ nhất là 0,61 m $\bar{e}$  đối với  $C_2H_5Cl-H_2S$  (A), lớn nhất là 1,16 m $\bar{e}$  đối với phức  $C_2H_5F-H_2S$ ) làm cho liên kết

C-S-X bị kéo dài ra. Kết quả cho thấy các liên kết C-S-X trong phức đều bị kéo dài ra. Như vậy, yếu tố mật độ e trên orbital phân liên kết của C-S-X tăng làm cho độ dài liên kết C-S-X tăng lên, liên kết C-S-F bị kéo dài nhiều nhất (6,6 mÅ), hai liên kết C-S-Cl và C-S-Br có độ dài tương đương nhau (khoảng 4 mÅ).

Sự thay đổi độ dài các liên kết C-H và S-H không tham gia tạo liên kết hydro trong phức cũng được giải thích tương tự như với liên kết C1-H2, C5-H6 và S10-H8. Sự thay đổi độ dài các liên kết này tương đồng với sự thay đổi độ dài của các liên kết C1-H2, C5-H6 và S10-H8 trong phức chất, lí do ở đây là vì điện tích không chỉ được chuyển đến orbital phân liên kết của các liên kết trực tiếp tham gia tạo liên kết hydro mà chuyển đến tất cả các liên kết khác trong phân tử tạo phức.

Qua phân tích trên, chúng tôi kết luận, liên kết hydro X H8-S10 được hình thành trong hệ phức  $C_2H_5X$  (X: F, Cl, Br) với  $H_2S$  là loại liên kết hydro chuyển dời đỏ. Độ bền của phức tăng từ  $C_2H_5F-H_2S$  đến  $C_2H_5Br-H_2S$  (B).

**Bảng 3:** Biến thiên độ dài liên kết S10-H8 (mÅ), mật độ electron trong orbital phân liên kết  $\sigma^*$  (S10-H8)(m $\bar{e}$ ), năng lượng siêu liên hợp(LP: kcal mol $^{-1}$ ), % đặc tính s của nguyên tử S trong liên kết S10-H8 của các hệ phức giữa  $H_2S$  và  $C_2H_5X$

$C_2H_5X$	$C_2H_5F$	$C_2H_5Cl$ (A)	$C_2H_5Cl$ (B)	$C_2H_5Br$ (A)	$C_2H_5Br$ (B)
$\Delta r(S10-H8)$ (mÅ)	1,6	1,7	1,6	1,8	1,9
$\Delta q(X)$ (m $\bar{e}$ )	-10,22	-9,99	-9,04	-11,86	-11,82
$\Delta q(S10)$ (m $\bar{e}$ )	-27,65	-17,68	-20,87	-17,69	-21,86
$\Delta q(H8)$ (m $\bar{e}$ )	27,17	-0,08	16,16	15,45	15,31
$\Delta \sigma^*$ (S10H8) (m $\bar{e}$ )	3,30	2,89	3,41	2,93	3,16
$\Delta \sigma^*$ (CSX)	1,16	0,61	1,02	0,76	1,02
$\Delta \%s(S10H8)$	-1,5	-0,93	-0,97	-0,89	-0,90
$\Delta E \Sigma LPX \rightarrow \sigma^*_{(CH)}$ (kcal.mol $^{-1}$ )	-1,6	-0,77	-1,47	-1,07	-1,13
$E \Sigma LPX \rightarrow \sigma^*_{(S10H8)}$ (kcal.mol $^{-1}$ )	1,74	1,16	1,44	1,12	1,18
$E \Sigma LPS \rightarrow \sigma^*_{(CH)}$	0,21	0,77	0,33	0,76	0,43
$\Delta \nu$ (S10H8) (cm $^{-1}$ )	-10,15	-13,66	-12,82	-16,18	-17,97
$\Delta I$ (SH8)(km mol $^{-1}$ )	12,55	3,85	3,82	3,38	3,70
EDT ( $C_2H_5X \rightarrow H_2S$ ) (m $\bar{e}$ )	2,51	1,78	3,54	1,16	3,06

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp tính toán sử dụng hóa học lượng tử, chúng tôi đã xác định được 5 cấu trúc vòng bền của các phức giữa  $C_2H_5X$  với  $H_2S$  (X: F, Cl, Br) với năng lượng liên kết trong khoảng -8,09 đến -9,83 kJ/mol và có sự tồn tại các liên kết hydro chuyển dời đỏ trong các hệ phức này.

Sự thay đổi độ dài các liên kết C-X và S-H trong các phức được giải thích thông qua sự thay

đổi % đặc tính s và mật độ electron trên orbital phân liên kết  $\sigma^*$ (S-H) và phân liên kết  $\sigma^*$  trên các nguyên tử cacbon của các liên kết này trong các phức so với các monome ban đầu.

Sự chuyển dời đỏ của liên kết hydro phụ thuộc chủ yếu vào độ phân cực của liên kết A-H. Sự thay đổi nguyên tử H trong phân tử etan bằng các nguyên tử của các nguyên tố halogen là cho năng lượng tương tác của chúng với chất nhận proton tăng lên dẫn đến phức tạo thành được bền hoá.

**Lời cảm ơn:** Trân trọng cảm ơn Nafosted Việt Nam tài trợ cho công trình này thông qua đề tài, mã số 104.03.142.09.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. T. Trudeau, J-M. Dumas, P. Dupuis, M. Guerin and C. Sandorfy. *Intermolecular interactions and anesthesia: infrared spectroscopic studies*, Top. Curr. Chem., 93, 91-125 (1980).
2. C. Sandorfy. *Vibrational spectra of hydrogen bonded systems in the gas phase*, Top. Curr. Chem., 120, 41 (1984).
3. P. Hobza, V. Spirko, H. L. Selzle, E. W. Schlang. J. Phys. Chem. A, 102, 2501 (1998).
4. S. F. Boys, F. Bernardi. *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Mol. Phys., 19, 553 (1970).
5. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel and J. A. Pople., *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA (2003).
6. Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*; Second edition, John Wiley & Sons, Ltd (2007).
7. Hue M. T. Nguyen, J. Peeters, T. Z. Huyskens. *Theoretical study of the blue-shifting hydrogen bonds between  $\text{CH}_2\text{X}$  and  $\text{CHX}$ , ( $X = \text{F, Cl, Br}$ ) and hydrogen peroxide*, Journal of Molecular Structure; 16, 792-793 (2006).
8. Đỗ Đình Răng, Đặng Đình Bạch, Nguyễn Thị Thanh Phong. *Hóa học hữu cơ 2*, Nxb. Giáo dục (2007).

**Liên hệ:** Nguyễn Thị Minh Huệ

Bộ môn Hóa lý, khoa Hóa học  
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội  
Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội  
E-mail: Hue.Nguyen@hnue.edu.vn