

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HCM  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

NGUYỄN HOÀNG LÂM

NGHIÊN CỨU SỰ HÌNH THÀNH LIÊN KẾT CỘNG HÓA TRỊ MỘT PHẦN  
TRONG CHẤT HỮU CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA TÍNH TOÁN

Ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số ngành: 9440119

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

TP. Hồ Chí Minh – Năm 2024

Công trình được hoàn thành tại: Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,  
Đại học Quốc gia TP.HCM

Người hướng dẫn khoa học

1. GS.TS. Trương Nguyễn Thành
2. PGS.TS. Phạm Trần Nguyên Nguyên

Phản biện 1: GS.TS. Phạm Văn Tất

Phản biện 2: PGS.TS. Đỗ Ngọc Sơn

Phản biện 3: PGS.TS Huỳnh Kim Lâm

Phản biện độc lập 1: miễn

Phản biện độc lập 2: miễn

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp cơ sở đào tạo họp tại  
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, vào hồi 9 giờ 00, ngày 07 tháng 9 năm 2024

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- Thư viện Khoa học Tổng hợp TP.HCM
- Thư viện Đại học Quốc gia TP.HCM
- Thư viện Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

## CHƯƠNG 1. MỞ ĐẦU

Trong luận án này, có ba nội dung nghiên cứu cơ bản được trình bày:

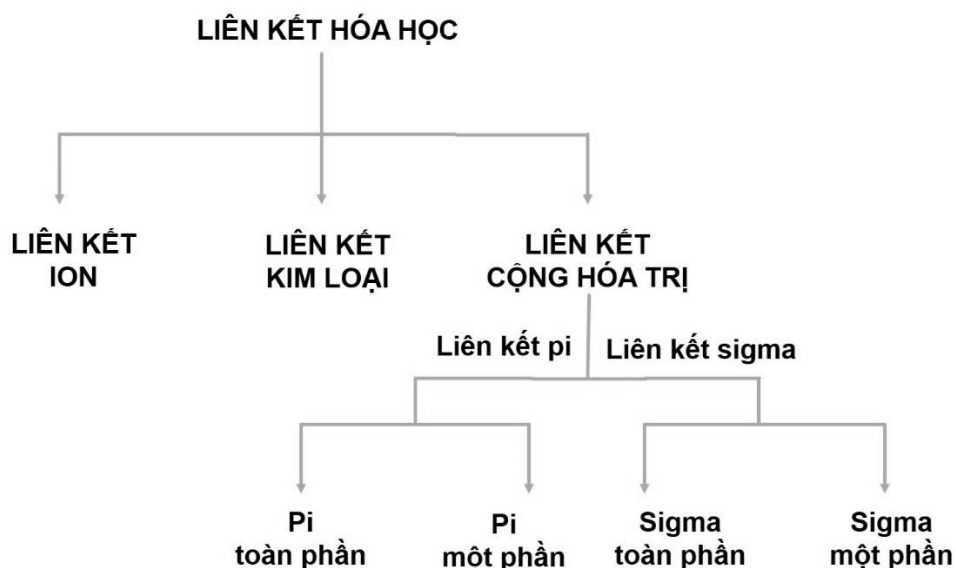
Đầu tiên, đó là các phát hiện quan trọng về liên kết sigma một phần trong các cấu trúc lồng hữu cơ. Cụ thể, nghiên cứu đã trình bày đặc trưng của liên kết sigma một phần: mối liên hệ giữa chiều dài liên kết và bậc liên kết, mối quan hệ giữa đặc tính orbital biên với kích thước cấu trúc lồng, sự biểu hiện của điện tử trong liên kết sigma một phần, và giải thích độ bền của liên kết sigma một phần bằng hiệu ứng siêu liên hợp.

Thứ hai, nghiên cứu góp phần bổ sung vào định nghĩa liên kết sigma một phần bằng cách phân biệt rõ khái niệm này với khái niệm “liên kết một phần” trong phức chất kim loại chuyển tiếp. Điều này được chứng minh thông qua sự so sánh với sự hình thành liên kết trong phức chất ion bạc ( $\text{Ag}^+$ ) với các phối tử chứa tâm liên kết nitrogen.

Thứ ba, nghiên cứu làm rõ vai trò của hiệu ứng siêu liên hợp trong việc bền hóa các cấu trúc carbanion alkyl và alkyl fluorine hóa. Dựa trên quá trình định lượng vai trò của các orbital sigma phản liên kết ở vị trí alpha ( $\sigma^*_{\text{C}\alpha\text{-H}/\text{C}\alpha\text{-F}}$ ), luận án đã liên hệ chúng với các orbital tương tự nằm ở vị trí alpha trong sự hình thành liên kết sigma một phần ở cấu trúc lồng. Ngoài ra, nghiên cứu còn làm rõ việc sử dụng lý thuyết Cộng hưởng tự nhiên (Natural Resonance Theory) đã cung cấp những kiến thức góp phần mô tả hiệu ứng siêu liên hợp âm điển ra ở các carbanion từ bậc 1 đến bậc 3.

Từ những kết quả nghiên cứu trong luận án, chúng tôi hi vọng rằng những nội dung này sẽ đóng góp những hiểu biết mới về liên kết sigma một phần trong các phân tử hữu cơ lồng. Đặc biệt, đó là góp phần làm rõ hơn về bức tranh của những phân loại liên kết hóa học dựa trên quá trình xen phủ của các orbital,

**Hình 1.1.**

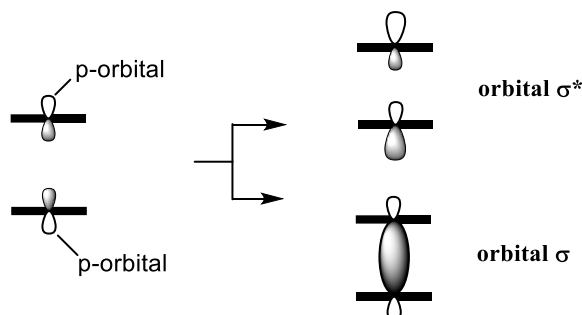


**Hình 1.1** Phân loại liên kết hóa học

## CHƯƠNG 2. TỔNG QUAN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đánh giá liên kết sigma một phần trong các cấu trúc lồng phổ biến của carbon. Các cấu trúc lồng trong nghiên cứu của chúng tôi là những cấu trúc từ hợp chất hữu cơ đã được tổng hợp thông qua Hóa học thực nghiệm và là các cấu trúc đã được nghiên cứu bằng tính toán trong một thời gian dài. Nghiên cứu của chúng tôi về liên kết sigma một phần dựa vào các cấu trúc lồng này để tạo ra các biradical thông qua quá trình khử hydrogen/khử fluorine.

Mô tả đơn giản về sự hình thành liên kết sigma một phần được minh họa trong **Hình 2.1**.



**Hình 2.1.** Quá trình hình thành liên kết sigma một phần từ xen phủ trực giữa hai orbital  $p$ .

Tuy nhiên, khái niệm liên kết sigma một phần (partial sigma bond) chưa được phổ biến. Thay vào đó, từ khóa “partial bond/bonding” phần lớn được tìm thấy là kiểu liên kết có bậc liên kết nhỏ hơn 1.0 với đặc điểm liên kết có phần trăm nhất định về tính ion và tính cộng hóa trị. Do đó, việc sử dụng cụm từ liên kết một phần – “partial bond/bonding” sẽ được làm rõ thông qua các nghiên cứu đi từ luận án này. Vì vậy, để đánh giá một cách toàn diện về thuật ngữ “liên kết một phần” được sử dụng, chúng tôi tiến hành nghiên cứu về khía cạnh mà thuật ngữ này được xuất hiện phổ biến nhất trong các công bố khoa học gần đây. Đối tượng được tiến hành khảo sát đó là ion bạc (I) với các phối tử chứa nitrogen liên kết như ammonia, azomethine, pyridine và hydrogen cyanide.

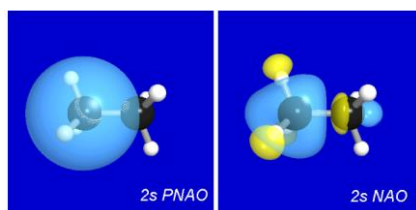
Và cuối cùng, khi nghiên cứu về điều kiện hình thành của liên kết sigma một phần, chúng tôi cho rằng sự tham gia của hiệu ứng siêu liên hợp (hyperconjugation) đóng vai trò quan trọng trong sự ổn định của các điện tử trong loại liên kết này.

## CHƯƠNG 3. PHƯƠNG PHÁP VÀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

### 3.1 Phương pháp và đối tượng nghiên cứu về liên kết sigma một phần

#### 3.1.1. Phương pháp Orbital liên kết tự nhiên

Phương pháp Orbital liên kết tự nhiên (Natural Bonding Orbital-NBO) dựa trên các thuật toán của Toán học nhằm mục đích sử dụng các hàm sóng điện tử để mô tả những cấu trúc hóa học được biểu diễn bằng mô hình Lewis cục bộ (localized Lewis model). Phương pháp NBO được thiết lập từ việc xây dựng các tổ hợp các Orbital nguyên tử tự nhiên (Natural Atomic Orbital - NAO) là một tập hợp đầy đủ các orbital trực giao chuẩn được sử dụng để mô tả hiệu quả các thành phần giống như nguyên tử trong môi trường phân tử. NAO thích nghi với bối cảnh Hóa học cụ thể mà chúng đang chịu ảnh hưởng, phản ánh các tương tác và áp lực từ các nguyên tử xung quanh, ví dụ được minh họa trong **Hình 3.1**.



**Hình 3.1** Hình ảnh 3D của orbital tự nhiên nguyên tử (ANO hoặc PNAO bên trái) và orbital nguyên tử tự nhiên (NAO, bên phải).

Ngoài ra, có những khía cạnh Hóa học khác có thể được khai thác từ Lý thuyết nhiễu loạn bậc hai trong phân tích NBO, ví dụ như việc thiết kế thuốc, nghiên cứu chất xúc tác và vật liệu, và các quá trình cơ bản trong Hóa học như sự hình thành liên kết, cơ chế phản ứng, và v.v..

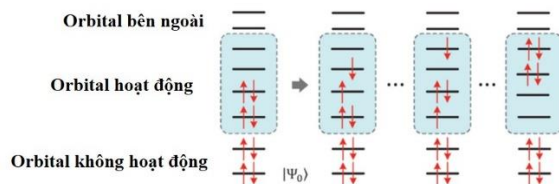
SECOND ORDER PERTURBATION THEORY ANALYSIS OF FOCK MATRIX IN NBO BASIS					
Threshold for printing: 0.50 kcal/mol					
Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	E(2)	E(j)-E(i)	F(i,j)	
		kcal/mol	a.u.	a.u.	
10. LP (1) O 3	85. BD*(1) C 2- O 3	59.58	0.29	0.117	
11. LP (1) O 3	30. RY*(1) C 2	13.32	1.83	0.139	
11. LP (1) O 3	31. RY*(2) C 2	1.32	1.88	0.044	
11. LP (1) O 3	45. RY*(16) C 2	1.34	2.75	0.054	
11. LP (1) O 3	50. RY*(4) O 3	0.53	1.84	0.028	
11. LP (1) O 3	53. RY*(7) O 3	0.50	1.80	0.027	
11. LP (1) O 3	82. BD*(1) N 1- C 2	1.29	1.14	0.035	
11. LP (1) O 3	87. BD*(1) C 2- H 6	0.99	1.04	0.029	
12. LP (2) O 3	31. RY*(2) C 2	3.65	1.44	0.067	
12. LP (2) O 3	34. RY*(5) C 2	0.54	2.56	0.035	
12. LP (2) O 3	82. BD*(1) N 1- C 2	23.52	0.71	0.117	
12. LP (2) O 3	87. BD*(1) C 2- H 6	22.03	0.60	0.105	

**Hình 3.2.** Dữ liệu đầu ra của Lý thuyết nhiễu loạn bậc hai của orbital liên kết tự nhiên (NBO) cho các tương tác cho - nhận giữa cặp điện tử trên nguyên tử nitrogen với orbital  $\pi^*_{C=O}$  và cặp điện tử trên nguyên tử oxygen với orbital  $\pi^*_{C=N}$  trong phân tử formamide.

#### 3.1.2 Phương pháp Trường tự hợp có không gian hoạt động chọn lọc toàn phần

Phương pháp Trường tự hợp có không gian hoạt động chọn lọc toàn phần (Complete Active Space Self-Consistent Field, CASSCF) là một mô hình hóa học lượng tử tiên tiến dựa trên một hàm sóng đa cấu hình (multiconfiguration), trong đó hàm sóng điện tử toàn phần là một tổ hợp tuyến tính của tất cả các cấu hình thỏa mãn các yêu cầu đối xứng spin và không gian cụ thể. Mô hình này bao gồm sự *chia nhỏ không gian orbital phân tử* thành ba không gian phụ: orbital không hoạt động (inactive), orbital hoạt động (active) và orbital bên ngoài (virtual hoặc external). **Hình 3.3**, mô tả các cấu hình điện tử được mô tả trong phương pháp CASSCF, một ví dụ trong hình là CAS(4,4).

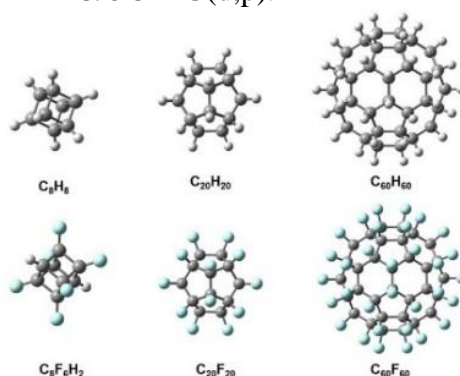
$$|\Phi\rangle_{\text{CASSCF}} = c_0|\Psi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle + \dots$$



**Hình 3.3** Mô tả quá trình tổ hợp các hàm sóng ứng với các cấu hình điện tử ở các trạng thái cơ bản và kích thích. Trong đó,  $|\Psi_0\rangle$  là hàm sóng ứng với cấu hình điện tử ở trạng thái cơ bản (ground state),  $|S\rangle$  là hàm sóng ứng với cấu hình kích thích một điện tử (single excitation),  $|D\rangle$  là hàm sóng ứng với cấu hình kích thích hai điện tử (double excitation).

### 3.1.3 Đối tượng nghiên cứu liên kết sigma một phần

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tạo ra các biradical trong pha khí một cách hệ thống bằng quá trình khử hydrogen hoặc khử fluorine trong các cấu trúc lồng, được mô tả trong **Hình 3.4**. Các cấu trúc được tối ưu hóa ở cấp độ lý thuyết B3LYP-D3/6-31+G(d,p).

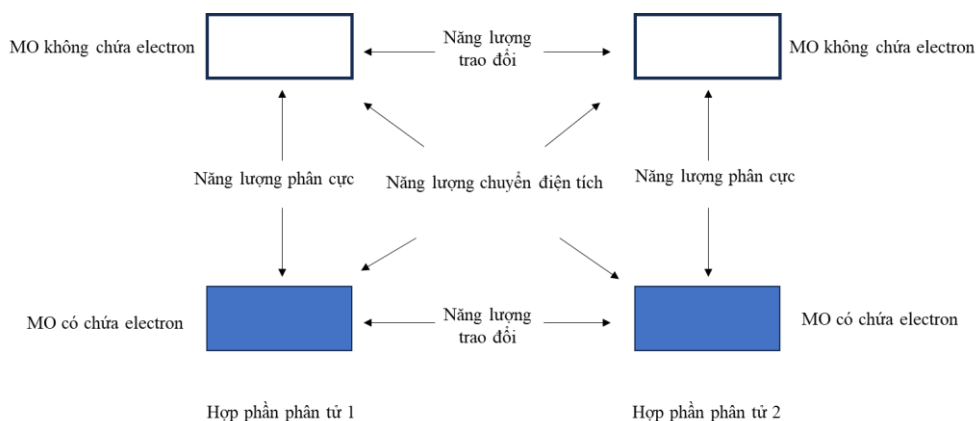


**Hình 3.4.** Sáu cấu trúc lồng gốc để tạo ra các biradical nhằm nghiên cứu bản chất của liên kết sigma một phần.

## 3.2 Phương pháp và đối tượng nghiên cứu liên kết cho-nhận trong phức chất ion bạc

### 3.2.1 Phương pháp Phân tích phân tách năng lượng tự nhiên

Phương pháp Phân tích phân tách năng lượng tự nhiên (Natural Energy Decomposition Analysis-NEDA) là năng lượng tổng cộng của một cấu trúc được cấu tạo từ nhiều hợp phần sẽ được phân chia thành các năng lượng thành phần như sau, được biểu diễn bằng **Hình 3.5**.



**Hình 3.5** Mô tả tương tác giữa các orbital phân tử (MO) dẫn đến hợp phần năng lượng tương tác cấu thành nên năng lượng tổng cộng của cấu trúc phân tử (được cấu thành từ hợp phần phân tử 1 và hợp phần phân tử 2).

### 3.2.2 Đối tượng nghiên cứu liên kết cho-nhận trong phức chất ion bạc

Các phức chất giữa ion bạc và các phối tử ammonia, azomethine, pyridine, và hydrogen cyanide được tối ưu hóa cấu trúc ở pha khí dùng phần mềm Gaussian16 bằng phương pháp phiếm hàm mật độ B97-1/DFT (Density Functional Theory). Tổ hợp hai hàm cơ sở được sử dụng để thực hiện tính toán: cc-pVTZ-*pp* cho nguyên tử ion Ag và cc-pVTZ các nguyên tử còn lại. **Bảng 3.1** là tóm tắt công thức cấu tạo và cấu trúc 3D của các phức chất được thực hiện trong nghiên cứu.

**Bảng 3.1** Các phức chất được quan tâm trong nghiên cứu  $[AgL_n]^+$ .

Số phối trí	NH <sub>3</sub> (ammonia)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (pyridine)	CH <sub>3</sub> N (azomethine)	HCN (hydrogencyanide)
n = 1	N1	Py1	AM1	CN1
n = 2	N2	Py2	AM2	CN2
n = 3	N3	Py3	AM3	CN3
n = 4	N4	Py4	AM4	CN4

Trong đó, màu xanh nhạt là nguyên tử bạc (Ag), xanh đậm là nguyên tử nitrogen (N); xám là nguyên tử carbon (C) và trắng là nguyên tử hydrogen (H).

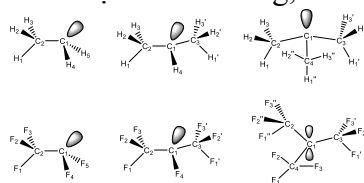
### 3.3 Phương pháp và đối tượng nghiên cứu hiệu ứng siêu liên hợp âm trong đánh giá độ bền của các carbanion

#### 3.3.1 Những lưu ý khi nghiên cứu anion

Việc nghiên cứu các anion gặp phải nhiều thách thức đặc biệt cả về mặt thực nghiệm và lý thuyết. Dưới đây là những khó khăn chính trong việc nghiên cứu các anion phân tử. Ví dụ như: Mật độ điện tử khuếch tán theo bán kính do ái lực điện tử nhỏ, mật độ điện tử trong các anion phân tán hơn. Điều này đòi hỏi sử dụng các tập hợp orbital đặc biệt có thể mô tả chính xác các mật độ khuếch tán như vậy.

#### 3.3.2 Đối tượng nghiên cứu hiệu ứng siêu liên hợp âm trong đánh giá độ bền của các carbanion

Các cấu trúc của carbanion alkyl và alkyl fluorine hóa, **Hình 3.6**, được chuẩn hóa sẽ là dữ liệu vào của phương pháp NBO bằng phương pháp DFT với phiếm hàm: B3LYP/6-31++G(d,p); sự tham gia của hàm khuếch tán giúp tính toán tốt hơn các hệ có ion dương, ion âm.

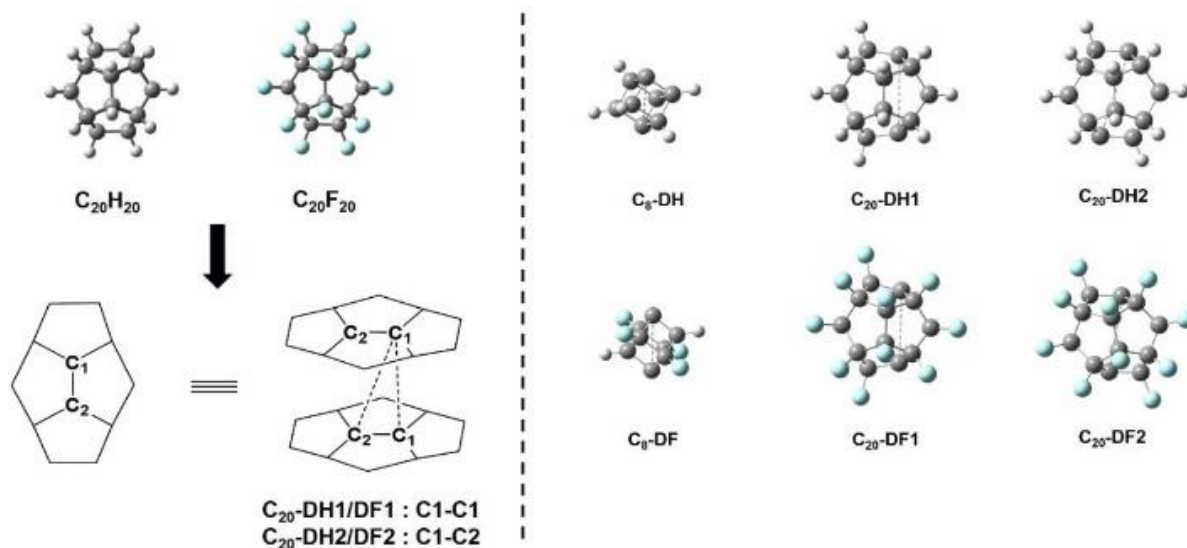


**Hình 3.6** Các carbanion được nghiên cứu về hiệu ứng siêu liên hợp âm.

## CHƯƠNG 4. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### 4.1 Sự hình thành liên kết sigma một phần

#### 4.1.1 Quá trình hình thành liên kết sigma một phần trong các phân tử lồng nhỏ



**Hình 4.1** Liên kết sigma một phần trong khung cubane/dodecahedrane đã khử hydrogen và khử fluorine.

Trong **Hình 4.1**, chúng tôi trình bày các biradical được tối ưu hóa ở cấp độ lý thuyết B3LYP-D3/6-31+G(d,p), liên kết sigma một phần được biểu diễn bằng các đường nét đứt. **Bảng 4.1** cung cấp thông tin về sự ổn định tương đối của các biradical này trong trạng thái triplet và singlet.

Đáng chú ý, đối với  $C_8-DH$ ,  $C_8-DF$  và  $C_{20}-DH2$ , liên kết sigma một phần thể hiện mức độ chiếm dụng điện tử cao hơn trong orbital phản liên kết so với orbital liên kết, phù hợp với tính chất phản liên kết của HOMO và tính chất liên kết của LUMO (được trình bày trong **Hình 4.2**). Tuy nhiên, xu hướng ngược lại được quan sát ở các biradical  $C_{20}-DH1$ ,  $C_{20}-DF1$  và  $C_{20}-DF2$ . Một cái nhìn chi tiết được cung cấp trong **Bảng 4.2**, gồm có các hệ số cụ thể cho các orbital  $p_z$  cấu thành nên các HOMO và LUMO.

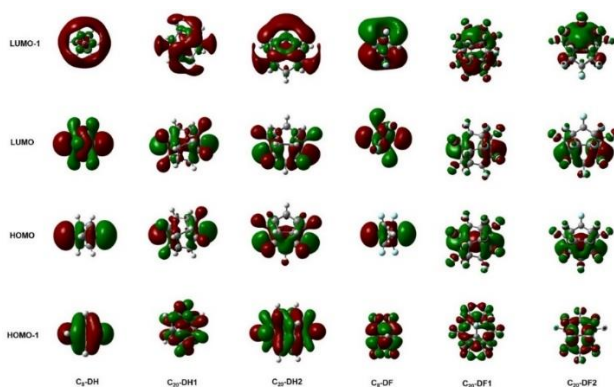
**Bảng 4.1** Đặc tính vật lý của liên kết sigma một phần trong biradicals ( $\sigma_{PSB}$  = orbital sigma một phần liên kết và  $\sigma^*_{PSB}$  = orbital sigma một phần phản liên kết).

Biradical	Trạng thái	Khoảng cách liên kết		Bậc liên kết		Chiếm dụng điện tử			Năng lượng (kcal.mol <sup>-1</sup> )
		(Å) <sup>(a)</sup>	(%) <sup>(b)</sup>	WBI	NRT	$\sigma_{PSB}$	$\sigma^*_{PSB}$	$\Delta_{ON}$ <sup>(c)</sup>	
$C_8-DH$	Singlet	2.62 (2.72)	-4	0.48	0.61	0.47	1.86	1.39	-11.87
	Triplet	2.56 (2.72)	-6						
$C_8-DF$	Singlet	2.71 (2.72)	-0.4	0.44	0.50	0.50	1.82	1.32	-4.01
	Triplet	2.59 (2.72)	-5						



C <sub>20</sub> -DH1	Singlet	3.55 (4.07)	-13	0.46	0.55	1.70	0.35	1.35	17.25
	Triplet	3.75 (4.07)	-8						
C <sub>20</sub> -DF1	Singlet	3.39 (4.09)	-17	0.38	-	(d)	(d)	-	11.28
	Triplet	3.65 (4.09)	-11						
C <sub>20</sub> -DH2	Singlet	4.00 (4.36)	-8	0.48	0.56	0.37	1.75	1.38	25.88
	Triplet	4.00 (4.36)	-8						
C <sub>20</sub> -DF2	Singlet	3.56 (4.38)	-19	0.42	-	(d)	(d)	-	19.32
	Triplet	3.89 (4,38)	-12						

- (a) Giá trị trong ngoặc đơn là độ dài liên kết giữa hai tâm liên kết carbon trong các cấu trúc lồng gốc C<sub>8</sub> và C<sub>20</sub> tương ứng.
- (b) Sự khác biệt phần trăm (%) về khoảng cách giữa hai tâm carbon trong các biradical và trong các cấu trúc lồng gốc tương ứng.
- (c) Δ<sub>ON</sub> là sự khác biệt trong số lượng điện tử chiếm giữ giữa các orbital liên kết và phản liên kết liên quan đến liên kết σ một phần cho cấu trúc C<sub>8</sub> và C<sub>20</sub>. ON là viết tắt của occupation number.
- (d) Phân tích NBO không xuất giá trị cho những trường hợp này.



**Hình 4.2** Hình dạng của HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1 của các cấu trúc singlet đã khử hydrogen và fluorine của cấu trúc lồng C<sub>8</sub> và C<sub>20</sub>, (giá trị iso = 0.018).

**Bảng 4.2** Phương trình orbital phân tử HOMO và LUMO của các singlet biradical đã khử hydrogen và khử fluorine.

Biradical	Orbital	Phương trình MO	Đặc tính orbital
C <sub>8</sub> -DH	LUMO	$\psi = 0.34\phi_{pz} - 0.34\phi_{pz}$	Liên kết
	HOMO	$\psi = 0.38\phi_{pz} + 0.38\phi_{pz}$	Phản liên kết
C <sub>8</sub> -DF	LUMO	$\psi = 0.32\phi_{pz} - 0.32\phi_{pz}$	Liên kết
	HOMO	$\psi = -0.34\phi_{pz} - 0.34\phi_{pz}$	Phản liên kết

C <sub>20</sub> -DH1	LUMO	$\psi = 0.35\phi_{pz} + 0.35\phi_{pz}$	Phản liên kết
	HOMO	$\psi = 0.33\phi_{pz} - 0.33\phi_{pz}$	Liên kết
C <sub>20</sub> -DF1	LUMO	$\psi = 0.36\phi_{pz} + 0.36\phi_{pz}$	Phản liên kết
	HOMO	$\psi = 0.31\phi_{pz} - 0.31\phi_{pz}$	Liên kết
C <sub>20</sub> -DH2	LUMO	$\psi = 0.34\phi_{pz} - 0.34\phi_{pz}$	Liên kết
	HOMO	$\psi = 0.37\phi_{pz} + 0.37\phi_{pz}$	Phản liên kết
C <sub>20</sub> -DF2	LUMO	$\psi = -0.39\phi_{pz} - 0.39\phi_{pz}$	Phản liên kết
	HOMO	$\psi = 0.32\phi_{pz} - 0.32\phi_{pz}$	Liên kết

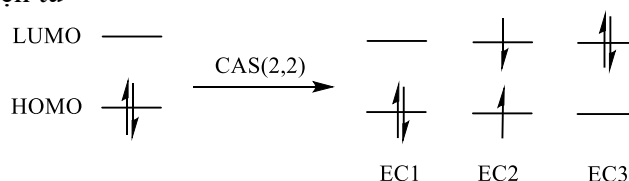
Tuy nhiên, trong **Bảng 4.3**, **C<sub>20</sub>-DH1** và **C<sub>20</sub>-DF2** có HOMO có tính chất liên kết, được đặc trưng bởi tính chất *p* lớn hơn và tính chất *s* nhỏ hơn so với HOMO có tính chất phản liên kết trong **C<sub>20</sub>-DH2**. Điều này cho thấy tính chất phản liên kết/liên kết của HOMO và LUMO có thể không chỉ được xác định duy nhất bởi sự chuyển điện tử từ orbital *s* sang *p*.

**Bảng 4.3** Các thành phần lai hóa của orbital liên kết và phản liên kết của liên kết sigma một phần của các singlet biradical.

Biradical	C <sub>8</sub> -DH	C <sub>20</sub> -DH1	C <sub>20</sub> -DH2	C <sub>8</sub> -DF	C <sub>20</sub> -DF1	C <sub>20</sub> -DF2
% s	5.55	1.33	2.80	6.94	0.45	0.43
% p	94.38	98.66	97.19	92.99	99.53	99.53

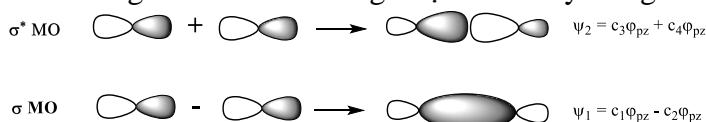
Bên cạnh đó, để hiểu rõ trạng thái của cặp điện tử ứng với liên kết sigma một phần, chúng tôi thực hiện các tính toán bằng phương pháp phân tích đa cấu hình CASSCF(2,2). Kết quả của đó được trình bày trong **Bảng 4.4** cho các cấu trúc **C<sub>8</sub>-DH**, **C<sub>8</sub>-DF**, **C<sub>20</sub>-DH1**, **C<sub>20</sub>-DF1** và **C<sub>20</sub>-DF2** ở trạng thái singlet.

**Bảng 4.4** Tính toán CASSCF(2,2)/6-31+G(d,p) cho các biradical ở trạng thái singlet. EC: electron configuration, cấu hình điện tử



Biradical	C <sub>8</sub> -DH	C <sub>8</sub> -DF	C <sub>20</sub> -DH1	C <sub>20</sub> -DF1	C <sub>20</sub> -DF2
EC1 (%)	77	78	59	65	62
EC3 (%)	23	22	41	35	38

Phân tích đa cấu hình CASSCF chỉ ra rằng cấu hình điện tử tương ứng với các trạng thái kích thích dao động từ 22% đến 41%, điều này cho thấy các điện tử trong liên kết sigma một phần linh hoạt giữa các orbital liên kết và phản liên kết, phù hợp với phân tích mức độ chiếm dụng điện tử trên các orbital liên kết/phản liên kết từ phương pháp NBO. Chúng tôi cũng xem xét ảnh hưởng của kích thước lồng và mật độ điện tử đối với tính chất liên kết/phản liên kết của HOMO và LUMO, **Hình 4.3** và giá trị khoảng cách năng lượng giữa các orbital cùng tính chất đối xứng được trình bày trong **Bảng 4.5**.



**Hình 4.3** Hình dạng của các orbital phân tử liên kết và phản liên kết từ sự xen phủ giữa *p<sub>z</sub>*-*p<sub>z</sub>*.

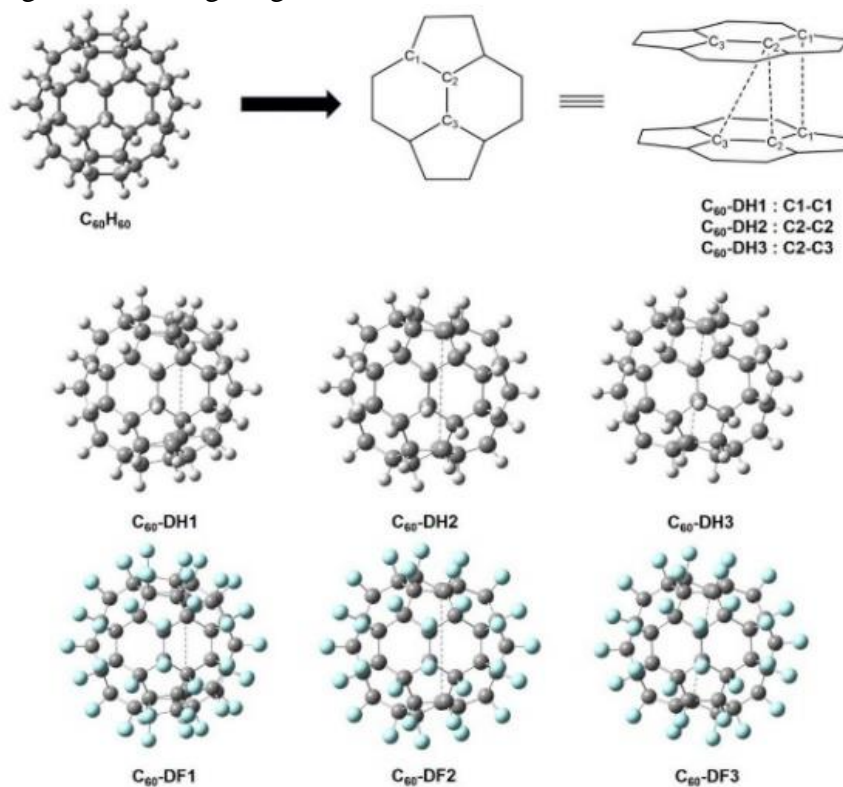
**Bảng 4.5** Năng lượng orbital biên (eV) của các singlet biradical C<sub>8</sub> và C<sub>20</sub>.

Biradical	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$	$\Delta E_3$
C <sub>8</sub> -DH	-7.72	-5.51	-2.56	0.11	2.21	2.95	2.67
C <sub>8</sub> -DF	-8.34	-7.00	-4.12	-0.52	1.34	2.88	3.60
C <sub>20</sub> -DH1	-7.60	-3.77	-2.35	-0.18	3.83	1.42	2.17
C <sub>20</sub> -DF1	-10.21	-9.11	-7.34	-3.22	1.10	1.77	4.12
C <sub>20</sub> -DH2	-7.49	-3.63	-2.66	-0.17	3.86	0.98	2.48
C <sub>20</sub> -DF2	-10.14	-8.73	-7.91	-3.15	1.16	1.46	4.81

Trong đó,  $\Delta E$ : là khoảng cách giữa các mức năng lượng kế tiếp nhau, với  $\Delta E_1$  là giữa HOMO và HOMO-1;  $\Delta E_2$  là giữa HOMO và LUMO,  $\Delta E_3$  là giữa LUMO và LUMO -1.

#### 4.1.2 Đánh giá các phân tử cho sự hình thành liên kết sigma một phần

Chúng tôi đã mở rộng phạm vi nghiên cứu để tạo ra các liên kết sigma một phần trong các lồng lớn hơn bằng cách khử hydrogen và khử fluorine ở các dẫn xuất C<sub>60</sub>, **Hình 4.4** và chi tiết các thông số liên kết được trình bày trong **Bảng 4.6**. Kích thước của lồng có thể là yếu tố bổ sung ảnh hưởng đến biểu hiện của HOMO trong hình dạng liên kết, một yêu cầu đòi hỏi nhiều không gian hơn cho sự phân bố của các điện tử bên trong cấu trúc. Quan điểm này nhận được sự hỗ trợ thêm trong hình dạng của orbital liên kết, có các phần thùy lớn hơn giữa hai nguyên tử carbon, giống như sự xen phủ lý tưởng giữa hai orbital *p* thuần túy, **Hình 4.5**, và xu hướng đẩy nhau dẫn đến có khoảng cách lớn giữa các mức năng lượng này, được biểu diễn trong giản đồ năng lượng orbital **Hình 4.6**. Ngoài ra, mật độ spin, được thể hiện trong **Hình 4.7**, chủ yếu hướng vào bên trong lồng.

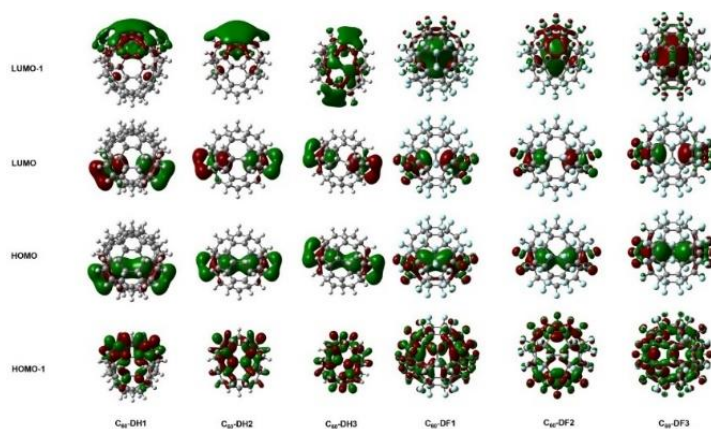


**Hình 4.4.** Liên kết sigma một phần trong C<sub>60</sub>-fullerene đã bị khử hydrogen và khử fluorine ở trạng thái singlet.

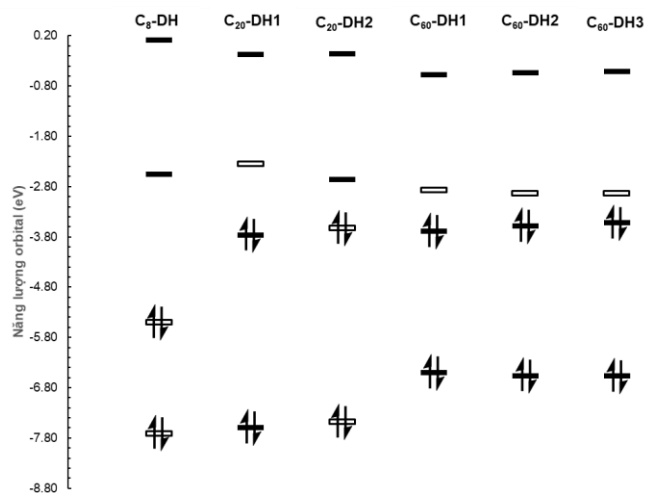
**Bảng 4.6** Đặc tính liên kết và năng lượng orbital của C<sub>60</sub>-fullerane đã bị khử hydrogen và khử fluorine ở trạng thái singlet.

Biradical		C <sub>60</sub> -DH1	C <sub>60</sub> -DF1	C <sub>60</sub> -DH2	C <sub>60</sub> -DF2	C <sub>60</sub> -DH3	C <sub>60</sub> -DF3
<b>Năng lượng orbital (eV)</b>	HOMO-1	-6.50	-10.67	-6.56	-10.69	-6.56	-10.66
	HOMO	-3.69	-9.44	-3.58	-9.36	-3.52	-9.31
	LUMO	-2.87	-8.65	-2.94	-8.72	-2.94	-8.71
	LUMO+1	-0.57	-5.29	-0.54	-5.17	-0.51	-5.08
	$\Delta E_1^{(a)}$	2.81	1.23	2.98	1.33	3.04	1.35
	$\Delta E_2^{(a)}$	0.82	0.79	0.64	0.64	0.58	0.60
	$\Delta E_3^{(a)}$	2.30	3.36	2.40	3.55	2.43	3.63
<b>Khoảng cách C-C (Å)</b>	Singlet	4.82(6.62) <sup>(b)</sup>	5.02(6.85)	5.56(7.60)	5.77(7.85)	5.78(7.75)	5.93(8.01)
	% <sup>(c)</sup>	-27	-27	-27	-26	-25	-26
	Triplet	4.84(6.62) <sup>(b)</sup>	5.04(6.85)	5.55(7.60)	5.76(7.85)	5.67(7.75)	5.88(8.01)
	% <sup>(c)</sup>	-27	-26	-27	-27	-27	-27
<b>WBI</b>		0.38	0.48	0.38	0.48	0.39	0.48
<b>Chiếm dụng điện tử</b>	$\sigma_{PSB}$	1.59	1.69	1.58	1.69	1.60	1.69
	$\sigma^*_{PSB}$	0.36	0.30	0.36	0.31	0.36	0.31
	$\Delta_{ON}^{(d)}$	1.23	1.39	1.22	1.38	1.24	1.38
<b><math>\Delta E = E_S - E_T</math> (kcal.mol<sup>-1</sup>)</b>		24.38	28.04	27.18	30.38	28.06	30.83

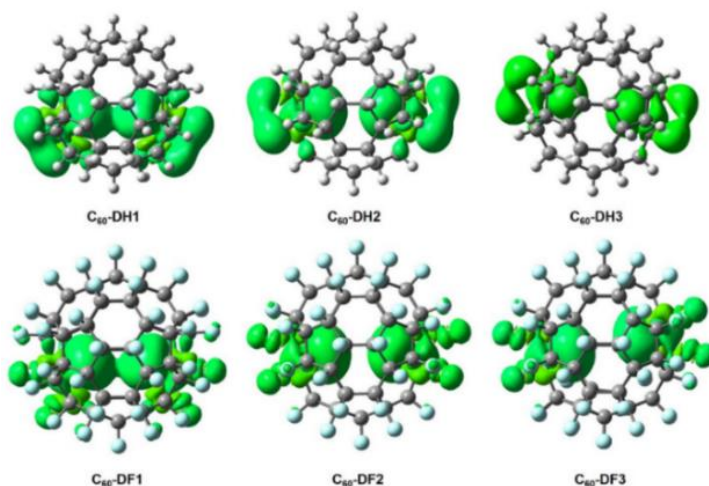
- (a) Trong đó,  $\Delta E$ : là khoảng cách giữa các mức năng lượng kế tiếp nhau:  $\Delta E_1$  là giữa HOMO và HOMO-1;  $\Delta E_2$  là giữa HOMO và LUMO,  $\Delta E_3$  là giữa LUMO và LUMO -1.
- (b) Giá trị trong ngoặc đơn là độ dài liên kết giữa hai tâm liên kết carbon trong các cấu trúc lồng góc C<sub>60</sub> tương ứng.
- (c) Sự khác biệt phần trăm (%) về khoảng cách giữa hai tâm carbon trong các biradical và trong các cấu trúc lồng C<sub>60</sub> tương ứng.
- (d)  $\Delta_{ON}$  là sự khác biệt trong số lượng điện tử chiếm giữ giữa các orbital liên kết và phản liên kết liên quan đến liên kết sigma một phần cho các cấu trúc C<sub>60</sub>. ON là viết tắt của occupation number.



**Hình 4.5** Hình dạng orbital biên cho C<sub>60</sub>-fullerane đã bị khử hydrogen và fluorine ở trạng thái singlet (giá trị iso = 0.018).



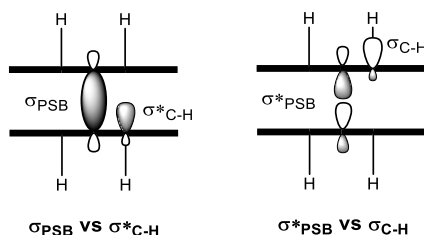
**Hình 4.6.** Biểu đồ năng lượng orbital của HOMO-1, HOMO, LUMO, và LUMO+1 để hỗ trợ sự đẩy lẫn nhau giữa các orbital của các biradical ở trạng thái singlet. Trong đó, vạch đen cho đối xứng gerade và vạch trắng cho đối xứng ungerade.



**Hình 4.7.** Mật độ spin cho C<sub>60</sub>-fullerene đã bị khử hydrogen và khử fluorine ở trạng thái triplet (giá trị iso = 0.0004).

#### 4.1.3 Tương tác siêu liên hợp trung hòa trong việc hình thành liên kết sigma một phần dựa trên phân tích NBO

Chúng tôi đề xuất giới thiệu thuật ngữ “siêu liên hợp” (hyperconjugation)- cụ thể hơn là “siêu liên hợp trung hòa” (neutral hyperconjugation) để làm rõ việc hình thành liên kết sigma một phần, được minh họa trong **Hình 4.8**. Hơn nữa, các tần số dao động của liên kết C-H liền kề (2743-2797 cm<sup>-1</sup>) thấp hơn so với các tần số dao động của liên kết C-H thông thường (2963-3105 cm<sup>-1</sup>) trong alkane tương đương, trong **Bảng 4.7**.



**Hình 4.8** Mô hình đơn giản để mô tả sự tương tác siêu liên hợp giữa các orbital của liên kết sigma một phần ( $\sigma_{PSB}/\sigma^*_{PSB}$ ) và các orbital của liên kết C <sub>$\alpha$</sub> -H ( $\sigma_{C\alpha-H}/\sigma^*_{C\alpha-H}$ )

**Bảng 4.7** Năng lượng nhiễu loạn bậc hai cho hiệu ứng siêu liên hợp giữa các orbital sigma một phần liên kết/phần liên kết – ( $\sigma_{\text{PSB}}/\sigma^*_{\text{PSB}}$ ) và các orbital sigma liên kết/phần liên kết C-H ( $\sigma_{\text{C}\alpha\text{-H}}/\sigma^*_{\text{C}\alpha\text{-H}}$ ).

Biradical	Orbital cho	Orbital nhận	Energy (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Dao động		Độ dài liên kết (Å)
				Liên kết	Tần số (cm <sup>-1</sup> )	
C <sub>60</sub> -DH1	$\sigma_{\text{PSB}}$	$\sigma^*_{\text{C}\alpha\text{-H}}$	5.47(4) <sup>a</sup>	C $\alpha$ -H	2771	1.12 (1.09) <sup>b</sup>
	$\sigma_{\text{C}\alpha\text{-H}}$	$\sigma^*_{\text{PSB}}$	8.97(4)		2797	

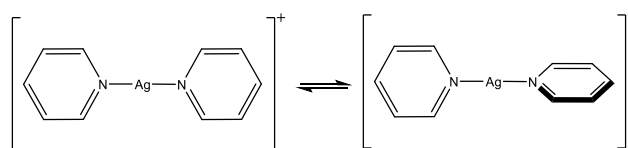
(a) Trong dấu ngoặc số là số lượng tương tác.

(b) Trong dấu ngoặc đơn là độ dài liên kết C-H trong cấu trúc C<sub>60</sub> fullerane chưa khử hydrogen.

## 4.2 Liên kết một phần trong phức chất ion kim loại bạc

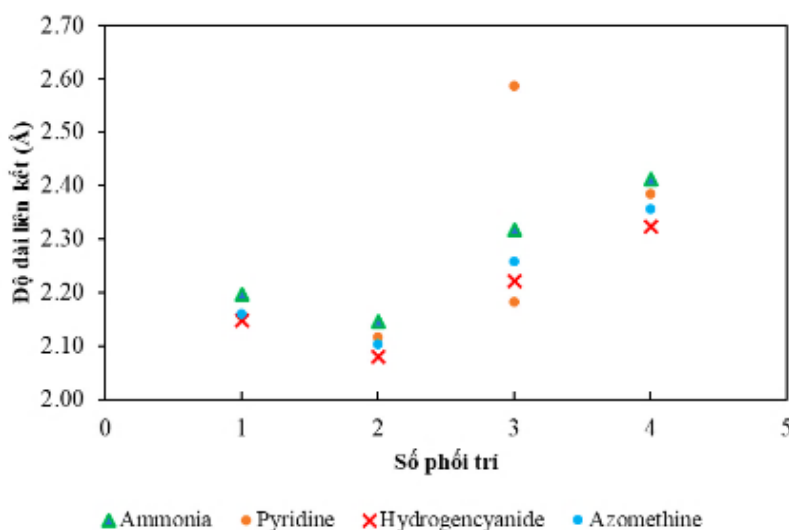
### 4.2.1 Đặc điểm hình học và tín hiệu dao động IR của các cấu trúc phức chất

Trong **Bảng 4.8**, phức bạc hai phối trí có hình học đường thẳng. Đáng chú ý hơn là phức chất với pyridine, như **Hình 4.9**.



**Hình 4.9.** Hai cấu dạng có năng lượng xấp xỉ nhau của phức hai phối trí giữa ion bạc và phối tử pyridine.

**Bảng 4.8** liệt kê các thông tin về độ dài liên kết Ag<sup>+</sup>-N trong các loại phức chất và tần số dao động tương ứng từ kết quả thực nghiệm. Trong **Hình 4.10** và **Bảng 4.8**, khi đánh giá dựa trên số phối trí, chúng tôi nhận thấy phức hai phối trí có độ dài liên kết Ag<sup>+</sup>-N nhỏ nhất, ứng với tần số dao động kéo dài liên kết Ag<sup>+</sup>-N lớn nhất.



**Hình 4.10** Xu hướng thay đổi độ dài liên kết Ag<sup>+</sup>-N so với các số phối trí khác nhau với bốn loại phối tử riêng biệt: ammonia (tam giác xanh), azomethine (chấm tròn xanh dương), pyridine (chấm tròn cam) và hydrogen cyanide (dấu × đỏ).

**Bảng 4.8** Giá trị tính toán lý thuyết và giá trị thực nghiệm được thu thập của các thông số độ dài liên kết Ag<sup>+</sup>-N (Å) và tần số dao động kéo dẫn (cm<sup>-1</sup>) của phức ion bạc với bốn loại phối tử ammonia, azomethine, pyridine và hydrogen cyanide, và số phối trí từ 1 đến 4.

Phức chất		Độ dài liên kết Ag-N		Tần số dao động			
		D <sub>Ag-N</sub> (Å)		ν <sub>Ag-N</sub> (cm <sup>-1</sup> )			
		Thực nghiệm	Trong nghiên cứu này	Thực nghiệm		Trong nghiên cứu này	
				V <sub>a</sub>	V <sub>s</sub>	V <sub>a</sub>	V <sub>s</sub>
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	N1	-	2.196	-	-	372	-
	N2	2.110- 2.165 <sup>(a)</sup>	2.145	430- 476 <sup>(a)</sup>	369- 400 <sup>(a)</sup>	423	348
	N3	2.265 <sup>(b)</sup>	2.317	-	-	261	274
	N4	-	2.412	-	-	254	226
[Ag(AM) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	AM1	-	2.160	-	-	368	-
	AM2	-	2.104	-	-	410	215
	AM3	-	2.258	-	-	311	160
	AM4	-	2.356	-	-	273	256
[Ag(Py) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	Py1	-	2.155	-	-	203	-
	Py2	2.128- 2.180 <sup>(c)</sup>	2.115	226- 230 <sup>(c)</sup>	157- 166 <sup>(c)</sup>	252	156
	Py3	2.245; 2.587 <sup>(d)</sup>	2.181; 2.585	190 <sup>(d)</sup>	145 <sup>(d)</sup>	228	142
	Py4	2.322 <sup>(c)</sup>	2.384	122 <sup>(e)</sup>	88 <sup>(e)</sup>	122	117
[Ag(NCH) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	CN1	-	2.148	-	-	273	-
	CN2	2.130 <sup>(f)</sup>	2.080	-	-	348	267
	CN3	-	2.222	-	-	242	224
	CN4	-	2.323	-	-	172	171

(a) [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>; [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>; (b) [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub>; (c) [Ag(Py)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, [Ag(Py)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>; (d) [Ag(Py)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>; (e) [Ag(Py)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>; (f) [Ag(HCN)<sub>2</sub>]SbF<sub>6</sub>.

#### 4.2.2 Phân tích đặc tính liên kết giữa phối tử và nguyên tử trung tâm bằng phương pháp NBO

**Bảng 4.9** tóm tắt kết quả phân tích phân bố điện tích bằng phương pháp NBO của tất cả các phức trong nghiên cứu này.

**Bảng 4.9** Điện tích nguyên tử bạc  $Q_{Ag}$  từ phương pháp phân tích NBO. Chú ý sự thay đổi điện tích được tính theo công thức sau:  $\Delta Q_{Ag} = \frac{1 - Q_{Ag}}{n}$ , trong đó  $n$  là số phối trí.

Phức chất		$Q_{Ag}$	$\Delta Q_{Ag}$	WBI	Đặc tính liên kết	
					Ion (%)	Cộng hóa trị (%)
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	N1	0.89	0.12	0.26	87	13
	N2	0.68	0.16	0.29	81	19
	N3	0.74	0.08	0.18	90	10
	N4	0.75	0.06	0.13	91	9
[Ag(NHCH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	AM1	0.89	0.11	0.24	88	12
	AM2	0.71	0.15	0.28	82	18
	AM3	0.80	0.07	0.17	91	9
	AM4	0.81	0.05	0.12	96	4
[Ag(NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	Py1	0.86	0.14	0.26	86	14
	Py2	0.70	0.15	0.27	83	17
	Py3	0.75	0.08	0.22	88	12
	Py4	0.82	0.04	0.10	0	0
[Ag(NCH) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	CN1	0.96	0.04	0.15	94	6
	CN2	0.82	0.09	0.24	88	12
	CN3	0.89	0.04	0.15	94	6
	CN4	0.89	0.03	0.11	96	4

**Bảng 4.10** liệt kê các orbital tham gia quá trình hình thành liên kết với mức năng lượng tối thiểu 1.0 kcal.mol<sup>-1</sup>. Cụ thể là, liên kết cho-nhận sigma đóng vai trò chính trong sự hình thành liên kết giữa phối tử và nguyên tử trung tâm, với độ lớn năng lượng vượt xa độ lớn năng lượng của quá trình cho nhận ngược.

**Bảng 4.10** Giá trị trung bình của năng lượng tương tác giữa “orbital cho-orbital nhận” (kcal.mol<sup>-1</sup>) trong phức bạc với phối tử: ammonia, azomethine, pyridine, và hydrogen cyanide.

Phức chất		Orbital cho	Orbital nhận	Năng lượng trung bình (kcal.mol <sup>-1</sup> )
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	N1	N: sp <sup>3</sup> cặp điện tử	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup>	43.32 (1)
	N2	N: sp <sup>3</sup> cặp điện tử	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup>	81.05 (2)
	N3	N: sp <sup>3</sup> cặp điện tử	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup>	56.80 (3)
	N4	N: sp <sup>3</sup> cặp điện tử	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup>	54.97 (4)



[Ag(NHCH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	AM1	N: sp <sup>2</sup> cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	36.28 (1) 1.930 (2)
	AM2	N: sp <sup>2</sup> cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	68.84 (2) 1.390 (4)
	AM3	N: sp <sup>2</sup> cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	44.62 (3) 1.230 (3)
	AM4	N: sp <sup>2</sup> cặp điện tử	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup>	40.44 (4)
[Ag(NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	Py1	N: sp <sup>2</sup> cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	37.27 (1) 1.560 (1)
	Py2	N: sp <sup>2</sup> cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	63.86 (2) 2.190 (2)
	Py3	N: sp <sup>2</sup> cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	50.34 (2) 13.24 (1) 1.580 (2)
	Py4	N: sp <sup>2</sup> cặp điện tử	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup>	26.48 (4)
[Ag(NCH) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup>	CN1	N: sp cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	22.87 (1) 2.340 (2)
	CN2	N: sp cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	55.69 (1) 3.460 (4)
	CN3	N: sp cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	36.45 (3) 1.860 (6)
	CN4	N: sp cặp điện tử Ag <sup>+</sup> : 4d <sup>10</sup>	Ag <sup>+</sup> : 5s <sup>0</sup> π* <sub>C=N</sub>	34.24 (4) 1.018 (8)

Trong đó, các giá trị trong dấu ngoặc là số lượng tương tác, và các tương tác được liệt kê có giá trị năng lượng từ 1.00 kcal.mol<sup>-1</sup> trở lên.

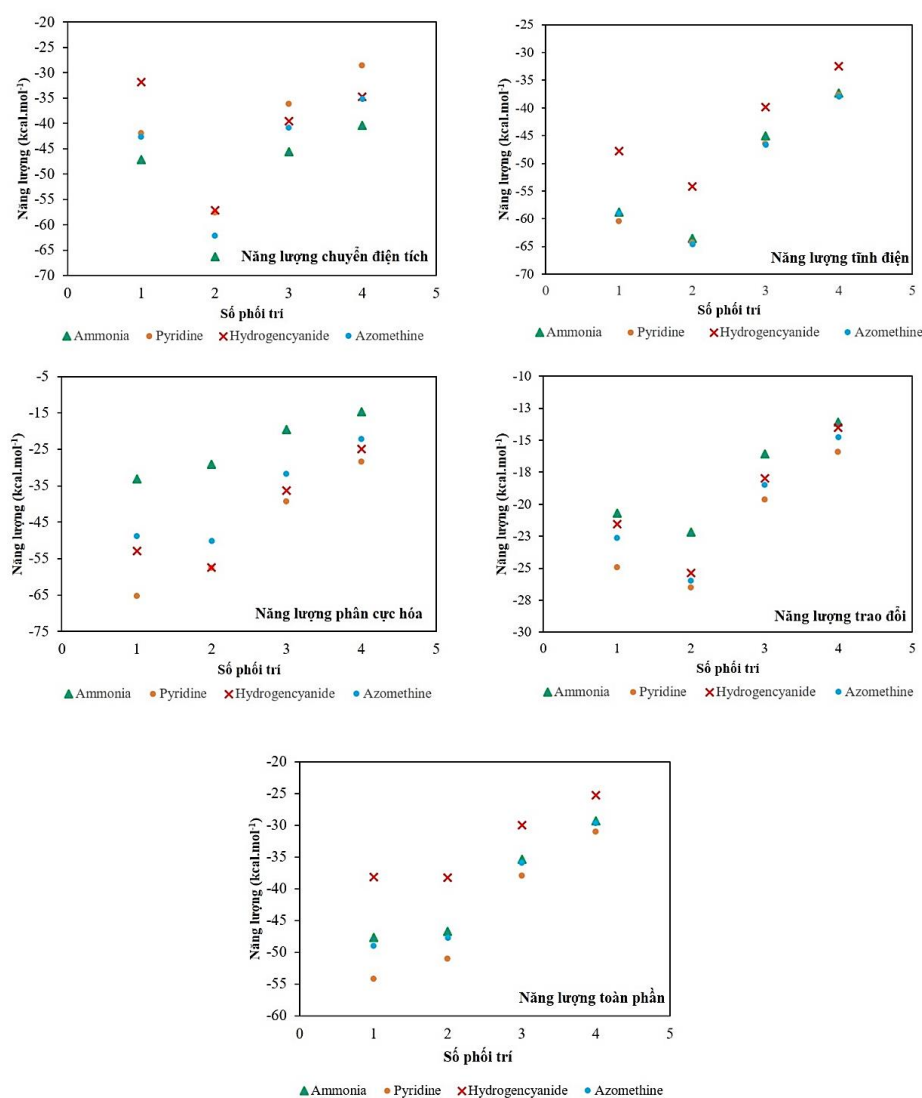
#### 4.2.3 Phân tích đặc tính liên kết giữa phối tử và nguyên tử trung tâm bằng phương pháp NEDA

Các giá trị năng lượng tương tác tính theo phương pháp NEDA được chia cho số phối tử, điều này làm rõ được sự thay đổi tương tác năng lượng theo số phối trí, **Hình 4.11**. Nhìn chung, giá trị năng lượng tổng cộng của phức một phối trí và phức hai phối trí âm hơn nhiều so với phức ba và bốn phối trí, trong **Bảng 4.11** và **Hình 4.11**.

**Bảng 4.11** Giá trị năng lượng tương tác (kcal.mol<sup>-1</sup>) giữa ion bạc và phối tử được tính theo phương pháp NEDA: ammonia, azomethine, pyridine, và hydrogen cyanide. (CT: chuyển điện tích, ES: tĩnh điện, XC: trao đổi, Năng lượng tổng cộng: E<sub>tổng</sub>).

Phức chất	CT	ES	POL	XC	E <sub>tổng</sub>
N1	-47.12	-58.79	-33.12	-20.71	-47.66
N2	-66.22	-63.52	-29.06	-22.18	-46.74
N3	-45.54	-45.02	-19.62	-16.06	-35.40
N4	-40.40	-37.16	-14.74	-13.61	-29.26

AM1	-42.62	-59.00	-48.82	-22.65	-48.95
AM2	-62.11	-64.57	-50.20	-25.98	-47.72
AM3	-40.78	-46.64	-31.68	-18.45	-35.88
AM4	-35.16	-38.12	-22.43	-14.96	-29.64
Py1	-41.94	-60.52	-65.34	-24.94	-54.19
Py2	-57.00	-64.11	-58.77	-26.77	-50.82
Py3	-36.10	-46.47	-39.25	-19.67	-37.93
Py4	-28.48	-37.60	-28.39	-15.92	-31.03
CN1	-31.72	-47.84	-52.88	-21.58	-38.16
CN2	-57.14	-54.10	-57.42	-25.37	-38.25
CN3	-39.51	-39.78	-36.30	-17.98	-29.97
CN4	-34.62	-32.33	-24.92	-14.01	-25.22



**Hình 4.11.** Đồ thị sự thay đổi năng lượng tương tác tổng cộng và năng lượng tương tác thành phần giữa ion bạc và các phối tử. Trong đó, hình tam giác xanh là phức bạc-NH<sub>3</sub>, chấm xanh là phức bạc-NH=CH<sub>2</sub>, bạc-azomethine, chấm cam là phức bạc-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, và chấm đỏ là phức bạc-HCN.

### 4.3 Hiệu ứng siêu liên hợp âm trong bền hóa các carbanion

#### 4.3.1 Phân tích nhóm alkyl carbanion

Trong **Bảng 4.12** và **Bảng 4.13**, độ dài liên kết C-C trong carbanion bậc 1 nhỏ hơn so với liên kết C-C trong phân tử ethane, trong khi đó liên kết C-C trong carbanion bậc 2 và bậc 3 thì nhỏ hơn nhiều so với alkane tương ứng. Cùng với đó là sự tăng phần trăm của các công thức cộng hưởng ứng với mô hình “liên kết đôi-không liên kết” so với công thức cộng hưởng mà cặp điện tử đang khu trú trên nguyên tử carbon C<sub>1</sub>, **Hình 4.12**. Ngoài ra, **Bảng 4.14** cho thấy sự tăng dần độ lớn và số lượng của tương tác giữa cặp điện tử độc thân trên C<sub>1</sub> với các  $\sigma^*_{\text{C-H}}$  kế cận từ carbanion bậc 1 đến carbanion bậc 3. **Hình 4.13** biểu diễn mô hình MO cho sự xen phủ của cặp điện tử trên carbon C<sub>1</sub> với các orbital  $\sigma^*_{\text{C-H}}$  trong các cấu trúc carbanion bậc 1 đến bậc 3.

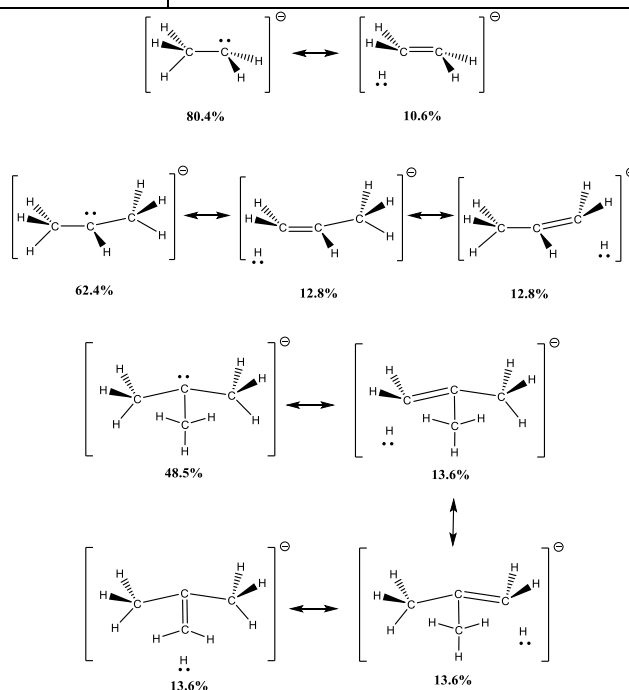
**Bảng 4.12** Độ dài liên kết và góc nhị diện của các alkyl carbanion được chuẩn hóa. Giá trị trong ngoặc là của alkane tương ứng với carbanion: ethane với carbanion bậc 1, propane ứng với carbanion bậc 2, và isobutane ứng với carbanion bậc 3.

Độ dài liên kết (Å)	Bậc 1	Bậc 2	Bậc 3
C-C	1.528 (1.533)	1.511 (1.533)	1.508 (1.536)
C-H <sub>1</sub>	1.137 (1.096)	1.142 (1.097)	1.140 (1.098)
C-H <sub>2</sub>	1.102 (1.096)	1.100 (1.096)	1.100 (1.096)
C-H <sub>3</sub>	1.102 (1.096)	1.102 (1.097)	1.100 (1.096)
C-H <sub>4</sub>	1.105 (1.096)	1.102 (1.098)	- -
C-H <sub>5</sub>	1.105 (1.096)	- -	- -

**Bảng 4.13** Bậc liên kết tính theo Wiberg Bond Index (WBI) và Natural Resonance Theory (NRT) và phân bố điện tích tính theo NPA, Mulliken và CHELPG của các alkyl carbanion bậc 1 đến bậc 3.

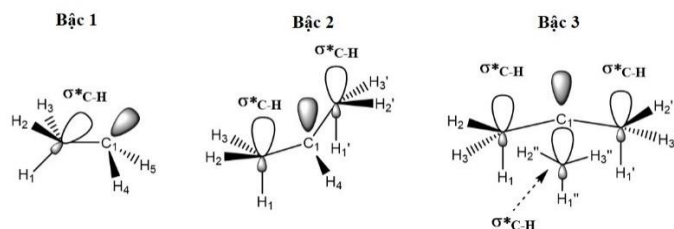
Tính chất	Bậc 1			Bậc 2			Bậc 3		
	WBI	NRT	Tính ion (%)	WBI	NRT	Tính ion (%)	WBI	NRT	Tính ion (%)
Bậc liên kết (Å)									
C-C	1.10	1.20	17.0	1.10	1.16	16.3	1.08	1.14	13.5
C-H <sub>1</sub>	0.90	0.89	16.4	0.88	0.87	17.7	0.87	0.86	19.1
C-H <sub>2</sub>	0.94	0.95	19.3	0.95	0.97	20.1	0.94	0.98	20.4
C-H <sub>3</sub>	0.94	0.95	19.3	0.94	0.97	20.1	0.94	0.98	20.4
C-H <sub>4</sub>	0.96	0.95	14.9	0.97	0.93	15.6	-	-	-
C-H <sub>5</sub>	0.96	0.95	14.9	-	-	-	-	-	-

Phân bố điện tích	Methoxy			Methyl			Methoxy		
	NPA	Mulliken	CHELPG	NPA	Mulliken	CHELPG	NPA	Mulliken	CHELPG
C <sub>1</sub>	-0.69	-0.76	-1.77	-0.69	-0.08	-1.87	-0.44	+0.43	-1.55
C <sub>2</sub>	-1.04	-0.36	+1.87	-0.69	-0.46	+1.66	-0.69	-0.52	-1.09
C <sub>3</sub>	-	-	-	-0.69	-0.46	+1.66	-0.69	-0.52	-1.09
C <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-0.69	-0.52	-1.09
H <sub>1</sub>	+0.09	-0.08	-0.56	+0.09	-0.22	-0.53	+0.11	-0.20	-0.39
H <sub>2</sub>	+0.18	+0.07	-0.47	+0.18	+0.08	-0.43	+0.20	+0.12	-0.26
H <sub>3</sub>	+0.18	+0.07	-0.47	+0.18	+0.13	-0.40	+0.20	+0.12	-0.26
H <sub>4</sub>	+0.15	+0.03	+0.21	+0.14	+0.05	+0.26	-	-	-
H <sub>5</sub>	+0.15	+0.03	+0.21	-	-	-	-	-	-



**Hình 4.12.** Phần trăm đóng góp của các công thức cộng hưởng được tính theo phương pháp NRT  
**Bảng 4.14** Thông số hình học (góc nhị diện), phân tích lai hóa nguyên tử carbon chứa cặp điện tử, và tương tác giữa cặp điện tử của nguyên tử carbon với các orbital phản liên kết C-H lân cận. Giá trị trong dấu ngoặc là số tương tác giữa cặp điện tử-orbital phản liên kết.

Tính chất	Bậc 1	Bậc 2	Bậc 3
Góc nhị diện (°)	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>H<sub>5</sub>C<sub>1</sub></b> 36.8	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>3</sub>C<sub>1</sub></b> 35.9	<b>C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>C<sub>3</sub>C<sub>1</sub></b> 33.8
Lai hóa của cặp điện tử trên C <sub>1</sub>	sp <sup>4.06</sup>	sp <sup>3.44</sup>	sp <sup>3.62</sup>
Tương tác σ* <sub>C-H</sub> – cặp điện tử trên C <sub>1</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )	11.1 (1)	13.7 (2)	17.1 (3)



**Hình 4.13** Giản đồ mô tả sự xen phủ giữa orbital  $\sigma^*_{C-H}$  và cặp điện tử từ carbanion bậc 1 đến bậc 3.

### 4.3.2 Phân tích nhóm carbanion fluorine hóa

Trong **Bảng 4.15**, độ dài liên kết C-C trong các carbanion fluorine hóa nhìn chung đều ngắn hơn so các alkane fluorine hóa tương ứng, điều này củng cố cho mô hình thuyết VB. Tuy nhiên, C-F<sub>1</sub> có tính ion nhỏ nhất, trong **Bảng 4.16**. Trong khi đó, trong **Bảng 4.17** cho thấy, hiệu ứng siêu hợp âm được thể hiện một cách rõ ràng hơn dựa trên mô hình VB nếu như carbon chứa cặp điện tử độc thân liên kết với hai nguyên tử hydrogen thay cho hai nguyên tử fluorine. Đối với trường hợp của carbanion fluorine hóa bậc 3, cặp điện tử không tham gia liên kết không được giải tỏa nhờ hiệu ứng siêu liên hợp, **Hình 4.14**. Tương tự dựa trên lý thuyết NRT, **Hình 4.15** cho thấy hiệu ứng siêu liên hợp âm vẫn diễn ra trong cấu trúc carbanion fluorine hóa bậc 2 và carbanion fluorine hóa một phần bậc 2 để giải tỏa điện tích âm trên nguyên tử carbon chứa cặp điện tử. Điều đặc biệt ở đây đó là vị trí xen phủ không hoàn toàn (C<sub>3h</sub>) giữa cặp điện tử không liên kết với các orbital  $\sigma^*_{C-F}$  không có độ mạnh bằng sự xen phủ hoàn toàn (C<sub>3</sub>) nhưng lại có nhiều hơn về số lượng tương tác hiệu quả, được mô tả trong **Hình 4.16**. **Bảng 4.18** đã mô tả xu hướng ổn định cấu trúc của phân tử được diễn ra khi có sự chi phối ngược nhau giữa hiệu ứng điện tử và hiệu ứng lập thể.

**Bảng 4.15** Độ dài liên kết và góc nhị diện của các carbanion fluorine hóa được tối ưu hóa. Giá trị trong ngoặc đơn là giá trị của các alkane fluorine hóa toàn phần tương ứng.

Độ dài liên kết (Å)	Bậc 1	Bậc 2	Bậc 3
C-C	1.525 (1.556)	1.461 (1.559)	1.453 (1.566)
C-F <sub>1</sub>	1.390 (1.341)	1.417 (1.342)	1.396 (1.344)
C-F <sub>2</sub>	1.368 (1.341)	1.378 (1.341)	1.396 (1.339)
C-F <sub>3</sub>	1.368 (1.341)	1.367 (1.342)	1.367 (1.343)
C-F <sub>4</sub>	1.446 (1.341)	1.433 (1.354)	- -
C-F <sub>5</sub>	1.446 (1.341)	- -	- -

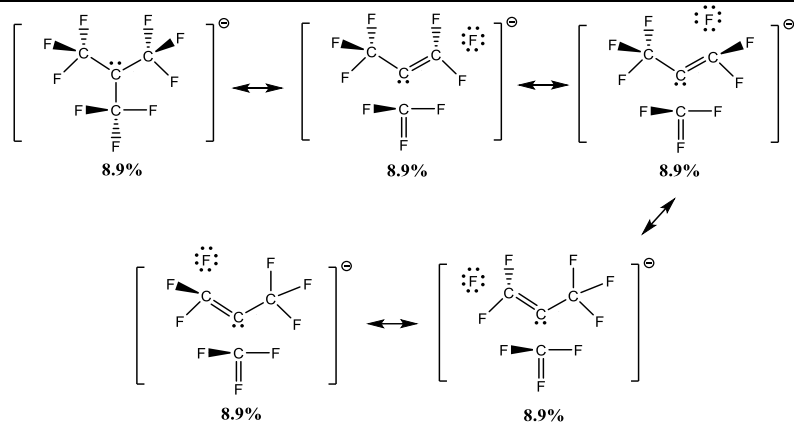
**Bảng 4.16** Bậc liên kết tính theo Wiberg Bond Index (WBI) và Natural Resonance Theory (NRT) và phân bố điện tích tính theo NPA, Mulliken và CHELPG của các carbanion fluorine hóa bậc 1 đến bậc 3.

Tính chất	Bậc 1			Bậc 2			Bậc 3		
	Bậc liên kết (Å)	WBI	NRT	Tính ion (%)	WBI	NRT	Tính ion (%)	WBI	NRT
C-C	1.04	1.18	21.1	1.15	1.22	17.8	1.13	1.31	20.3
C-F <sub>1</sub>	0.81	0.88	50.9	0.77	0.76	48.6	0.81	0.87	50.3
C-F <sub>2</sub>	0.85	0.94	51.9	0.84	0.98	51.6	0.81	0.87	50.3
C-F <sub>3</sub>	0.85	0.94	51.9	0.85	0.95	51.8	0.86	0.90	48.1
C-F <sub>4</sub>	0.77	0.98	57.6	0.79	1.08	53.0	-	-	-
C-F <sub>5</sub>	0.77	0.98	57.6	-	-	-	-	-	-
Phân bố điện tích	NPA	Mulliken	CHELPG	NPA	Mulliken	CHELPG	NPA	Mulliken	CHELPG
C <sub>1</sub>	+0.16	-0.10	-0.63	-0.17	-0.33	-0.76	-0.65	-0.81	-0.71
C <sub>2</sub>	+0.97	+0.98	+0.83	+1.00	+0.93	+0.83	+1.07	+1.00	-0.77
C <sub>3</sub>	-	-	-	+1.00	+0.93	+0.83	+1.07	+1.00	-0.77
C <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	+1.07	+1.00	-0.80
F <sub>1</sub>	-0.41	-0.38	-0.28	-0.43	-0.38	-0.31	-0.40	-0.35	-0.31
F <sub>2</sub>	-0.40	-0.36	-0.29	-0.39	-0.36	-0.29	-0.40	-0.35	-0.31
F <sub>3</sub>	-0.40	-0.36	-0.29	-0.39	-0.34	-0.28	-0.38	-0.36	-0.25
F <sub>4</sub>	-0.47	-0.39	-0.16	-0.42	-0.38	-0.13	-	-	-
F <sub>5</sub>	-0.47	-0.39	-0.16	-	-	-	-	-	-

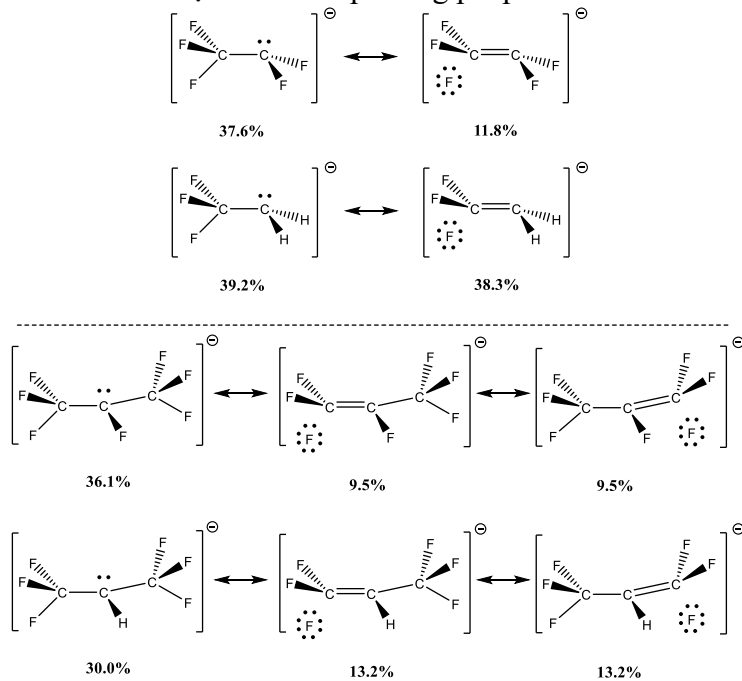
**Bảng 4.17** Thông tin cấu trúc của các carbanion fluorine hóa một phần.

Độ dài liên kết (Å)	Bậc 1			Bậc 2		
C-C	1.405			1.432		
C-F <sub>1</sub>	1.535			1.440		
C-F <sub>2</sub>	1.390			1.386		
C-F <sub>3</sub>	1.390			1.380		
C-H <sub>4</sub>	1.088			1.083		
C-H <sub>5</sub>	1.088			-		
Bậc liên kết (Å)	WBI	NRT	Tính ion (%)	WBI	NRT	Tính ion (%)
C-C	1.44	1.44	18.0	1.23	1.31	18.1
C-F <sub>1</sub>	0.62	0.58	50.7	0.74	0.26	50.2
C-F <sub>2</sub>	0.81	0.96	53.3	0.83	0.93	51.3
C-F <sub>3</sub>	0.81	0.96	53.3	0.83	0.97	52.1
C-H <sub>4</sub>	0.93	0.99	19.1	0.90	1.00	22.6
C-H <sub>5</sub>	0.93	0.99	19.1	-	-	-

Phân bố điện tích	NPA			Mulliken			CHELPG		
	NPA	Mulliken	CHELPG	NPA	Mulliken	CHELPG	NPA	Mulliken	CHELPG
C <sub>1</sub>	-0.99	-0.65	-1.42	-0.80	-0.45	-1.30	-0.80	-0.45	-1.30
C <sub>2</sub>	+0.95	+0.72	+1.29	+1.02	+0.79	+1.18	+1.02	+0.79	+1.18
C <sub>3</sub>	-	-	-	+1.02	+0.79	+1.18	+1.02	+0.79	+1.18
C <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F <sub>1</sub>	-0.52	-0.45	-0.54	-0.44	-0.38	-0.42	-0.44	-0.38	-0.42
F <sub>2</sub>	-0.42	-0.38	-0.42	-0.40	-0.38	-0.38	-0.40	-0.38	-0.38
F <sub>3</sub>	-0.42	-0.38	-0.42	-0.40	-0.36	-0.36	-0.40	-0.36	-0.36
H <sub>4</sub>	+0.20	+0.07	+0.23	+0.23	+0.09	+0.28	+0.23	+0.09	+0.28
H <sub>5</sub>	+0.20	+0.07	+0.23	-	-	-	-	-	-



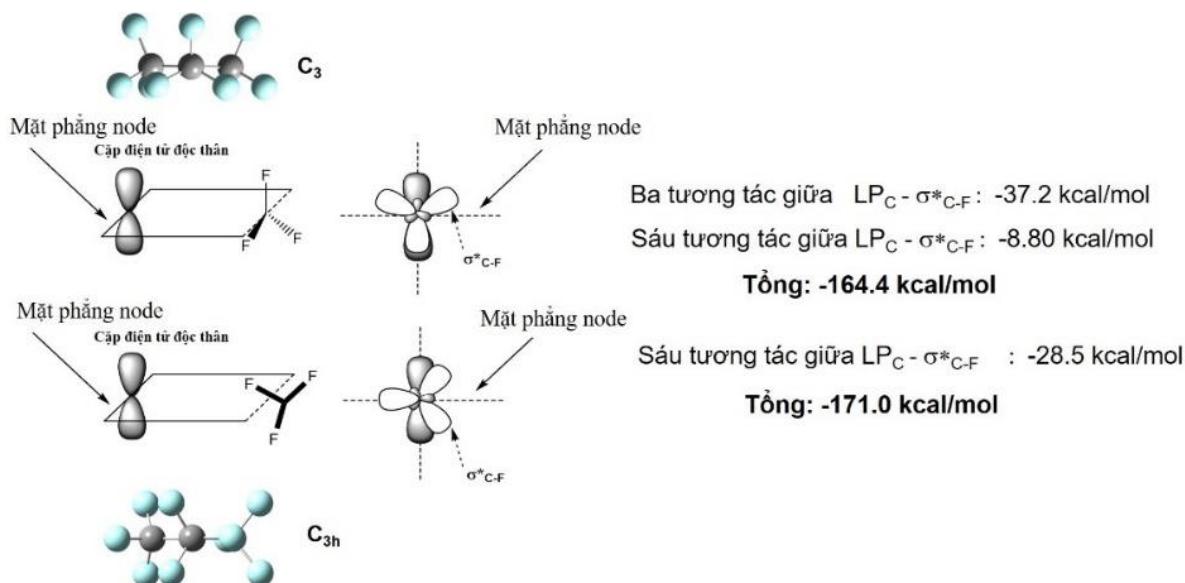
**Hình 4.14** Phần trăm đóng góp của các công thức cộng hưởng trong cấu trúc carbanion fluorine hóa bậc 3 được tính theo phương pháp NRT.



**Hình 4.15** Phần trăm đóng góp của các công thức cộng hưởng trong cấu trúc carbanion fluorine hóa và fluorine hóa một phần được tính theo phương pháp NRT.

**Bảng 4.18** Thông số hình học (góc nhị diện), phân tích lai hóa nguyên tử carbon chứa cặp điện tử, và tương tác giữa cặp điện tử của nguyên tử carbon với các orbital phản liên kết C-F lân cận. *Giá trị trong dấu ngoặc là số tương tác giữa cặp điện tử-orbital phản liên kết.*

Tính chất	Bậc 1	Bậc 2	Bậc 3
Góc nhị diện ( $^{\circ}$ )	$C_2F_4F_5C_1$ 45.5	$C_2F_4C_3C_1$ 31.9	$C_2C_4C_3C_1$ 0.00
Lai hóa của cặp điện tử trên $C_1$	$s^{1.06}p$	$sp^{3.42}$	p (100%)
Tương tác $\sigma^*_{C-F}$ – cặp điện tử trên $C_1$ (kcal.mol $^{-1}$ )	13.0 (1)	29.0 (2)	28.5 (6)



**Hình 4.16** Biểu đồ biểu diễn tương tác cho-nhận giữa cặp điện tử không liên kết trên  $C_1$  với các phản liên kết  $\sigma^*_{C-F}$  trong cấu trạng  $C_3$  và  $C_{3h}$ . Dấu (-) để biểu thị năng lượng tương tác mang tính giải tỏa, giúp ổn định hệ thống phân tử.

#### 4.4 Ảnh hưởng của nhiều spin đến việc xác định bậc liên kết

Trong **Bảng 4.19**, các phân tích NBO cho thấy khi các hàm sóng SCF không giới hạn không có nhiều spin vì giá trị  $\langle S^2 \rangle$  bằng 0. Trong những trường hợp như vậy, cả giá trị bậc liên kết Wiberg (WBO) và bậc liên kết Mayer (MBO) đều tương tự về độ lớn, ngoại trừ **C<sub>20</sub>-DH1**, trong đó MBO có giá trị lớn bất thường là 1.10. Khi sử dụng phương pháp trộn, các hàm sóng SCF không giới hạn không có nhiều spin cho  $Ge_8(\text{Sit-butyl}_2\text{methyl})_6$  ở hai mức lý thuyết và **C<sub>8</sub>-DH** ở mức UBP86-D3/def2-SVP trong khi các trường hợp khác có nhiều spin khá lớn với sự sai lệch lớn của giá trị  $\langle S^2 \rangle$  so với 0.



**Bảng 4.19** Các bậc liên kết Wiberg (WBO) và bậc liên kết Mayer (MBO) được tính toán có và không trộn các HOMO và LUMO  $\alpha$  và  $\beta$  trong các hàm sóng SCF không giới hạn và sự khác biệt về năng lượng giữa hai phương pháp (DE) khi tính toán cho  $\text{Ge}_8(\text{Si}t\text{-butyl}_2\text{methyl})_6$ , và các lồng  $\text{C}_8$  và  $\text{C}_{20}$  đã khử hydrogen.

Biradical	$\text{Ge}_8(\text{Si}t\text{-butyl}_2\text{methyl})_6$		$\text{C}_8\text{-DH}$		$\text{C}_{20}\text{-DH1}$		
Nhóm điểm	<i>CI</i>		<i>CI</i>		<i>CI</i>		
Cấp độ lý thuyết	UB3LYP- D3/ 6- 31+G(d,p)	UBP86- D3/ def2-SVP	UB3LYP- D3/ 6- 31+G(d,p)	UBP86- D3/ def2-SVP	UB3LYP- D3/ 6- 31+G(d,p)	UBP86- D3/ def2-SVP	
Không trộn <sup>(a)</sup>	WBO	0.28	0.27 (0.26) <sup>(c)</sup>	0.48	0.49	0.47	0.44
	MBO <sup>(b)</sup>	0.28	0.19 (0.19) (c)	0.42	0.34	1.10	0.41
	$\langle S^2 \rangle$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Trộn <sup>(a)</sup>	WBO	0.28	0.27	0.25	0.49	0.00	0.03
	MBO <sup>(b)</sup>	0.28	0.19	0.23	0.34	0.30	0.06
	$\langle S^2 \rangle$	0.00	0.00	0.47	0.00	0.95	0.87
$\Delta E = E_{\text{Non-Mixing}} - E_{\text{Mixing}}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> ) <sup>(d)</sup>	0.00	0.00	+2.25	0.00	+19.35	+6.85	

- (a) Kí hiệu cho các tính toán không sử dụng và sử dụng từ khóa "guess=mix" trong tính toán bậc liên kết.  
(b) Phân tích MBO được thực hiện bằng cách sử dụng chương trình Multiwfn 3.8.  
(c) Các con số trong ngoặc đơn là các giá trị WBO và MBO từ tài liệu tham khảo.  
(d) Sự khác biệt về năng lượng điện tử giữa các biradical singlet từ cách không trộn và cách trộn.

## CHƯƠNG 5. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Những kết quả nghiên cứu trong luận án cung cấp một cái nhìn rõ hơn về những đặc điểm quan trọng của liên kết sigma một phần.

Đầu tiên, nghiên cứu tìm hiểu về bản chất của liên kết sigma một phần trong các cấu trúc lồng, với các đặc điểm của liên kết sigma một phần được trình bày như sau:

- Điện tử trong liên kết sigma một phần với chuyển động linh hoạt giữa orbital liên kết và phản liên kết.
- Liên kết được mô tả qua bậc liên kết (dao động 0.4 - 0.5) và chiều dài liên kết (2.6 Å - 5.9 Å).
- Điện tử cấu thành liên kết sigma một phần có đặc điểm phân bố ở các orbital khác nhau tùy thuộc vào cấu trúc: trong cấu trúc nhỏ, chúng có xu hướng ở orbital phản liên kết; trong cấu trúc lớn hơn, điện tử chủ yếu ở orbital liên kết.
- Hiệu ứng siêu liên hợp và sự fluorine hóa đóng vai trò quan trọng trong việc ổn định liên kết sigma một phần.
- Sự ảnh hưởng của nhiễu spin có thể ảnh hưởng đến việc xác định bậc liên kết.

Thứ hai, nghiên cứu còn phân biệt rõ khái niệm “liên kết sigma một phần” với đặc tính cộng hóa trị thuần túy và “liên kết một phần” gồm có tính cộng hóa trị và tính ion. Điều này được chứng minh khi thực hiện nghiên cứu so sánh với bản chất liên kết giữa nguyên tử trung tâm bạc với phối tử chứa tâm liên kết nitrogen trong phức chất ion.

Cuối cùng, nghiên cứu về hiệu ứng siêu liên hợp âm trong các carbanion alkyl và alkyl fluorine hóa từ bậc 1 đến bậc 3 đã góp phần đề xuất hiện tượng siêu liên hợp mang tính thứ cấp và có liên quan đến sự bền hóa liên kết sigma một phần.

Luận án đề xuất hiện tượng nhiễu spin và vai trò của orbital  $\sigma^*_{C-F}$  cần được đánh giá một cách cẩn thận trong các nghiên cứu tiếp theo.

## DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA NGHIÊN CỨU SINH

1. **Nguyen Hoang Lam** and Truong Nguyen Thanh (2024). Nature of partial sigma bond. *Journal of Computational Chemistry*, 45(26), 2251-2264, 14.
2. **Nguyen Hoang Lam** and Pham Tran Nguyen Nguyen (2023). Validation of valence bond and molecular orbital models in analyzing the anionic hyperconjugation effect on the stability of alkyl and fluorinated carbanions in gaseous phase. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 36(6), e4490, 11.
3. **Nguyen Hoang Lam**, Tran Phuong Dung and Truong Nguyen Thanh. (2022). Computational study on the nature of bonding between silver ions and nitrogen ligands. *ACS Omega*, 7(49), 45231-45238, 8.