

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUY NHƠN**

PHAN ĐẶNG CẨM TÚ

**NGHIÊN CỨU ĐỘ BỀN VÀ BẢN CHẤT TƯƠNG TÁC
CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ CÓ NHÓM
CHỨC VỚI CO₂ VÀ H₂O BẰNG PHƯƠNG PHÁP
HÓA HỌC LƯỢNG TỬ**

Chuyên ngành: *Hóa lí thuyết và hóa lí*

Mã số: 9440119

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

BÌNH ĐỊNH - 2022

Công trình được hoàn thành tại Trường Đại học Quy Nhơn

Người hướng dẫn khoa học:

PGS. TS. Nguyễn Tiến Trung

Phản biện 1: PGS.TS. Trần Văn Mẫn

Phản biện 2: PGS.TS. Ngô Tuấn Cường

Phản biện 3: TS. Nguyễn Minh Tâm

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án cấp Trường họp tại Trường Đại học Quy Nhơn vào lúc giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Thư viện trường Đại học Quy Nhơn

MỞ ĐẦU

1. Giới thiệu

Ô nhiễm không khí là một trong những vấn đề cấp thiết hiện nay trên thế giới. Lượng carbon dioxide (CO_2) trong không khí ngày càng tăng là yếu tố chính ảnh hưởng đáng kể đến sự gia tăng hiệu ứng nhà kính. Việc tăng cường ứng dụng CO_2 siêu tới hạn (scCO_2) trong các ngành sản xuất giúp giải quyết một phần vấn đề phát thải, đồng thời tiết kiệm các nguồn tài nguyên khác. scCO_2 đã thu hút nhiều sự chú ý do các ứng dụng thân thiện với môi trường, so với các dung môi hữu cơ thông thường. scCO_2 thực sự đã được sử dụng rộng rãi như một dung môi cho mục đích chiết xuất hoặc trong các quá trình loại bỏ / tinh chế dung môi hữu cơ, cũng như một chất chống phản ứng trùng hợp một số phân tử hữu cơ và kết tủa các polyme. Vì vậy, điều cần thiết là phải làm rõ các tương tác giữa CO_2 và các hợp chất hữu cơ chức năng và các tính chất của chúng ở cấp độ phân tử.

Cho đến nay, các nghiên cứu thực nghiệm khác nhau về tương tác giữa chất tan và dung môi scCO_2 đã được thực hiện để khảo sát khả năng hòa tan trong scCO_2 . Hơn nữa, việc sử dụng các hợp chất phân cực như H_2O , các phân tử alcohol làm dung môi đã được nghiên cứu cho thấy sự ảnh hưởng của chúng đến các đặc tính nhiệt động học và thậm chí cả động học của các phản ứng liên quan đến CO_2 . Việc thêm H_2O vào dung môi scCO_2 cũng giúp tăng khả năng hòa tan và năng suất chiết xuất của các hợp chất hữu cơ. Do đó, việc nghiên cứu lý thuyết một cách có hệ thống về tương tác giữa CO_2 , H_2O và các hợp chất hữu cơ có nhóm chức sẽ giúp hiểu rõ bản chất và vai trò của các tương tác hình thành, ảnh hưởng của sự cộng kết trong hệ dung môi – đồng dung môi - chất tan. Các kết quả đạt được hy vọng sẽ cung cấp một cái nhìn toàn diện hơn về các ứng dụng scCO_2 và cũng góp phần vào sự hiểu biết về các đặc điểm nội tại của các tương tác không cộng hóa trị.

2. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu: Cấu trúc hình học, độ bền của phức và đặc

trung của các tương tác không cộng hóa trị bao gồm liên kết tetrel, liên kết hydro.

- Phạm vi nghiên cứu: phức của các hợp chất hữu cơ bao gồm dimethyl sulfoxide, acetone, thioacetone, methanol, ethanol, ethanthiol, dimethyl ether và dẫn xuất thế halogen/methyl với một hoặc nhiều phân tử CO₂ và/hoặc H₂O.

3. Tính mới và ý nghĩa khoa học của đề tài

Công trình này nghiên cứu độ bền và tính chất của các tương tác không cộng hóa trị trong phức của các hợp chất hữu cơ có nhóm chức với CO₂ và/hoặc H₂O. Đáng chú ý, xu hướng hình học của phức với các hợp chất hữu cơ đã đề cập với CO₂ và/hoặc H₂O được xác định. Các đặc trưng liên kết không cộng hóa trị hình thành trong phức cũng được phân tích chi tiết. Liên kết hydro O–H···O đóng góp phần lớn vào tính cộng kết giữa các tương tác yếu khác bao gồm liên kết tetrel C···O/S, liên kết hydro C–H···O và liên kết chalcogen O···O. Đặc biệt, xu hướng thay đổi hình học bền trong phức chất của ethanol với 1-5 phân tử CO₂ đã được tìm ra và được hi vọng sẽ đóng góp vào việc tìm hiểu quá trình hòa tan ethanol trong scCO₂.

Các kết quả đạt được cung cấp thông tin hữu ích cho việc phát triển các vật liệu có chức năng đầy hứa hẹn để thu giữ/hấp phụ CO₂ và nâng cao kiến thức về tương tác không cộng hóa trị. Đây cũng là tài liệu tham khảo cho các công trình tương lai về scCO₂ và các tương tác không hóa trị.

Chương 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan tình hình nghiên cứu

Fluorocarbons, fluoropolymers, và các hợp chất carbonyl được xem như những hợp chất “ưa CO₂”. Trong khi các hợp chất chứa fluoro thường có chi phí tổng hợp và độc tính cao, các hợp chất gốc cacbonyl đã được chú ý nhiều nhờ quá trình tổng hợp đơn giản và giá thành thấp hơn. Việc bổ sung một lượng nhỏ đồng dung môi vào dung môi scCO₂ làm tăng độ tan của các chất tan. Trong đó, một số alkane được thêm vào scCO₂ để hòa tan các hợp chất không phân cực, trong khi các hợp chất hữu cơ có nhóm chức hoặc H₂O được sử dụng cho để tăng độ tan của các hợp chất phân cực. Các alcohol bao gồm methanol, ethanol và propanol được sử dụng rộng rãi làm dung môi để cải thiện cả quá trình hòa tan và chọn lọc. Việc bổ sung H₂O vào dung môi scCO₂ được chỉ ra là có thể làm tăng khả năng hòa tan và năng suất chiết xuất của các hợp chất hữu cơ.

Từ góc nhìn lý thuyết, điều quan trọng là phải làm sáng tỏ các tương tác, tính ổn định và cấu trúc của phức giữa các hợp chất hữu cơ và CO₂ có / không có H₂O ở cấp độ phân tử. Độ bền nội tại của các tương tác không cộng hóa trị giữa CO₂ và chất hấp phụ được xác định như là chìa khóa cho việc tìm kiếm các hợp chất hữu cơ cơ thu giữ CO₂ tốt.

Các phân tử chứa nhóm cacbonyl đã được chú ý nhiều bằng hàng loạt các công trình thực nghiệm và lý thuyết. Cấu trúc của phức chất và độ mạnh của tương tác giữa các phân tử đã được báo cáo thông qua nhiều nghiên cứu về các hệ phức giữa CO₂ và các hợp chất hữu cơ khác nhau. Liên kết tetrel C...O được coi là đặc trưng liên kết của nhiều phức chất liên quan đến CO₂. Khác với sự chú ý lớn của các hợp chất cacbonyl, các hợp chất thiocarbonyl hiếm khi được nghiên cứu để tìm kiếm cosolvent hiệu quả trong scCO₂. Các hợp chất thiocarbonyl đã được sử dụng trong quá trình tổng hợp và đã cung cấp một số chất xúc tác hữu cơ độc đáo nhờ khả năng phản ứng cao hơn và ít phân cực hơn so với các hợp chất cacbonyl. Do đó, cần hiểu rõ về tương tác của

thioacetone (acs) với các dung môi và dung môi phổ biến như scCO_2 và H_2O được sử dụng trong quá trình tổng hợp, chiết xuất, phân tách.

Cho đến nay, hầu hết các nghiên cứu tập trung vào dạng hình học, độ bền và tương tác của các phức chất với tỉ lệ 1:1 giữa hợp chất hữu cơ và CO_2 . Tuy nhiên, xu hướng hình thành cấu trúc bền của phức với nhiều phân tử CO_2 đóng vai trò quan trọng trong việc tìm hiểu các quá trình hấp thụ và đặc tính của chúng, vẫn chưa được báo cáo. Bên cạnh đó, cấu trúc solvate hóa và độ bền của các phức chất được tạo thành do tương tác của các hợp chất hữu cơ với một số lượng nhỏ các phân tử CO_2 và H_2O vẫn chưa được nghiên cứu.

1.2. Mục tiêu nghiên cứu

1. Xác định cấu trúc bền và so sánh độ bền của phức được tạo thành do tương tác của các hợp chất hữu cơ có nhóm chức khác nhau với các phân tử CO_2 và H_2O .

2. Nêu rõ sự tồn tại và vai trò của tương tác không cộng hóa trị trong việc ổn định phức chất, làm sáng tỏ tính cộng kết của chúng. Hơn nữa, nghiên cứu này còn làm rõ vai trò của H_2O trong làm bền các tương tác không cộng hóa trị và làm bền phức.

3. Khảo sát ảnh hưởng của các nhóm thế khác nhau bao gồm halogen và methyl đến dạng hình học và độ bền của phức giữa hợp chất hữu cơ có chức với CO_2 và / hoặc H_2O .

4. Phát hiện xu hướng của cấu trúc hình học và đặc trưng của tương tác không cộng hóa trị khi số lượng phân tử CO_2 / H_2O tăng dần.

1.3. Nội dung nghiên cứu

Phức của các hợp chất hữu cơ có nhóm chức gồm $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CS}$, CH_3OCHX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}, \text{CH}_3$) $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ với $n\text{CO}_2$ và/hoặc $n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-2$) được khảo sát. Với từng hệ phức, các nội dung sau đã được thực hiện:

- Lựa chọn các phương pháp tính toán cùng với các bộ cơ sở phù hợp.

- Tìm được dạng hình học bền với cực tiểu của năng lượng trên bề mặt thế năng.

- Nhận biết tính chất điện tử của các tương tác không cộng hóa trị được hình thành.

- Đánh giá năng lượng tương tác của các phức chất, và so sánh độ bền của chúng. Bên cạnh đó, sự đóng góp của các thành phần năng lượng vật lý vào độ bền của phức cũng được đánh giá.

- Đánh giá ảnh hưởng cộng kết giữa các tương tác không cộng hóa trị trong phức chất. Ảnh hưởng của việc thêm một phân tử CO_2 hoặc H_2O khác vào phức chất cũng được nghiên cứu.

1.4. Phương pháp nghiên cứu

Các phép tính tối ưu và tần số dao động được thực hiện ở MP2/6-311++G(2d,2p). Năng lượng điểm đơn ứng với dạng hình học tối ưu ở MP2/6-311++G(2d,2p) được tính ở CCSD(T)/6-311++G(2d,2p) hoặc MP2/aug-cc-pVTZ. Năng lượng tương tác và năng lượng cộng kết đều được hiệu chỉnh ZPE và BSSE. Tính chất của tương tác không cộng hóa trị được phân tích dựa trên lý thuyết AIM ở MP2/6-311++G(2d,2p) hoặc MP2/aug-cc-pVTZ. Các phép phân tích NBO bằng phương pháp $\omega\text{B97X-D}$ hoặc MP2 được sử dụng để xác định một cách định lượng các hiệu ứng chuyển điện tích và các đặc điểm khác của tương tác không cộng hóa trị. Tương tác giữa carbon dioxide và ethanol được đánh giá bằng NCIPLOT ở MP2/6-311++G(2d,2p). Giản đồ MEP của các monome được vẽ ở MP2/aug-cc-pVTZ. Tất cả các phép tính lượng tử nói trên đều được thực hiện thông qua phần mềm Gaussian09. Phân tích SAPT2+ được thực hiện bởi các chương trình PSI4 để phân tách năng lượng tương tác thành các hợp phần có ý nghĩa vật lý.

Chương 2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ PHƯƠNG PHÁP TÍNH

2.1. Cơ sở lý thuyết của hóa học tính toán

Phần này giới thiệu những hiểu biết cơ bản về lý thuyết đằng sau các phương pháp sử dụng trong luận án, bao gồm phương pháp Hartree-Fock, phương pháp post-Hartree-Fock, lý thuyết phiếm hàm mật độ và bộ hàm cơ sở.

2.2. Phương pháp tính

Phần này mô tả chi tiết về các phương pháp tiếp cận hóa học lượng tử được sử dụng trong luận án.

2.3. Tương tác không hóa trị

Tương tác không hóa trị đóng vai trò quan trọng trong khi khảo sát sự liên kết giữa các phân tử. Phần này mô tả định nghĩa, tính chất và tổng quan về tương tác không cộng hóa trị bao gồm liên kết tetrel, hydro, halogen, chalcogen.

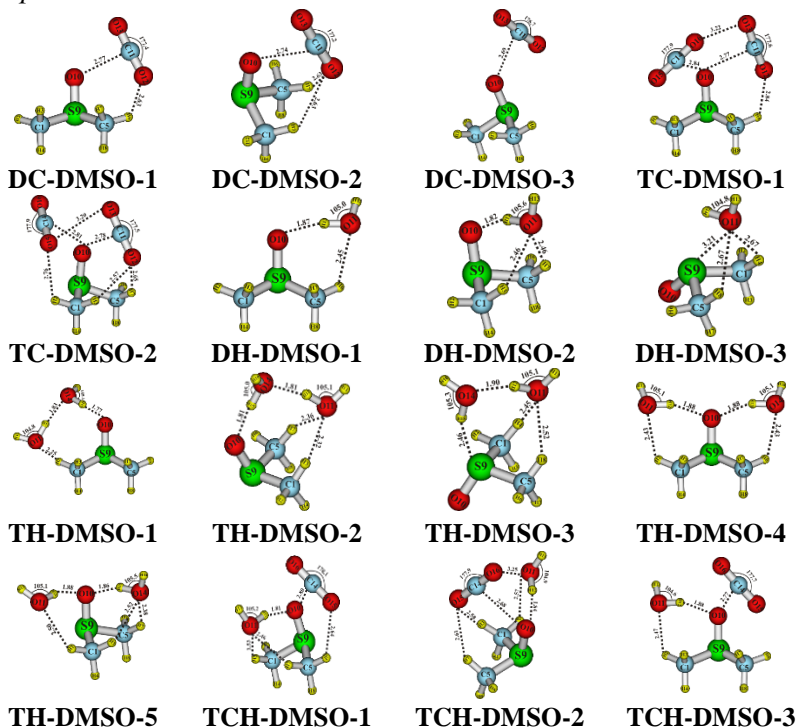
2.4. Phương pháp tính toán của nghiên cứu

Trình bày mô tả chi tiết các phương pháp hóa học lượng tử sử dụng trong luận án. Trong đó, hình học và tần số dao động điều hòa của các đơn chất và phức chất thu được bằng phương pháp MP2 kết hợp với bộ hàm cơ sở 6-311++G(2d,2p). Năng lượng tương tác của phức được xác định tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVTZ hoặc CCSD (T)/6-311++G (2d,2p). Các phương pháp phân tích như AIM, NBO, MEP, NCIPLOT được áp dụng để nghiên cứu về các tương tác không hóa trị hình thành. Các phép tính SAPT2+ được thực hiện để đánh giá sự đóng góp của các hợp phần vật lý.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tương tác của dimethyl sulfide với $n\text{CO}_2$ và $n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-2$)

3.1.1. Cấu trúc hình học, phân tích AIM và độ bền của các tương tác liên phân tử



Hình 3.1. Hình học của các phức hình thành từ tương tác giữa DMSO với CO_2 và H_2O (MP2/6-311++G(2d,2p))

- Các tương tác liên phân tử $\text{S}(\text{O})\cdots\text{O}$ và $\text{C}\cdots\text{O}$ lần lượt thuộc loại ChB và TtB. Giá trị dương của $\nabla^2\rho(r)$ (0.021–0.055 au) và $H(r)$ (0.0009–0.0014 au) tại BCPs của $\text{S}(\text{O})\cdots\text{O}$ và $\text{S}=\text{O}\cdots\text{C}$ cho thấy các tương tác này thuộc loại tương tác yếu không cộng hóa trị.

- Mật độ electron tại BCPs của các tương tác tăng theo thứ tự $\text{O}\cdots\text{O} < \text{C}-\text{H}\cdots\text{O} \approx \text{S}\cdots\text{O} < \text{S}=\text{O}\cdots\text{C} < \text{O}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{S})$. Theo đó, tương tác TtB $\text{S}=\text{O}\cdots\text{C}$ đóng vai trò quan trọng hơn các tương tác HB $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ và ChB $\text{O}\cdots\text{O}$ trong việc làm bền phức $\text{DMSO}\cdots 1,2\text{CO}_2$, trong khi đó phức

DMSO \cdots 1,2H₂O được làm bền chủ yếu bởi các liên kết HB O–H \cdots O(S) cùng với sự đóng góp của liên kết HB C–H \cdots O và ChB S \cdots O. Đối với phức DMSO \cdots 1CO₂ \cdots 1H₂O, sự đóng góp của các tương tác vào việc làm bền phức tăng dần từ ChB O \cdots O đến HB C–H \cdots O, TtB S=O \cdots C và quan trọng nhất là liên kết HB O–H \cdots O.

3.1.2. Năng lượng tương tác, năng lượng cộng kết và các hợp phần năng lượng

- Năng lượng tương tác của phức DMSO \cdots 1H₂O âm hơn của DMSO \cdots 1CO₂, cho thấy DMSO tương tác với H₂O mạnh hơn CO₂.
- Năng lượng tương tác của DMSO \cdots 2H₂O và DMSO \cdots 2CO₂ âm hơn năng lượng so với hệ phức 1H₂O và 1CO₂ tương ứng là 1–43 kJ.mol⁻¹ và 10–16 kJ.mol⁻¹.
- Việc thêm các phân tử CO₂ và H₂O vào hệ phức binary dẫn đến sự tăng độ bền của phức chất ternary, trong đó việc thêm một phân tử H₂O làm tăng độ bền của phức nhiều hơn so với khi thêm một phân tử CO₂.
- Năng lượng tương tác đối với DMSO \cdots 2H₂O âm hơn đối với DMSO \cdots 2CO₂ là 9–22 kJ.mol⁻¹ và DMSO \cdots 1CO₂ \cdots 1H₂O là 5–18 kJ.mol⁻¹. Điều này cho thấy sự tương quan tốt giữa năng lượng cộng kết và năng lượng tương tác của các hệ phức.

3.1.3. Phân tích dao động hóa trị và NBO

- Sự tồn tại của các tương tác C–H \cdots O, O–H \cdots O và S=O \cdots C trong hệ phức nghiên cứu được thể hiện qua các giá trị chuyển điện tích từ n(O) đến $\sigma^*(\text{C–H})$, từ n(O) đến $\sigma^*(\text{O–H})$ và từ n(O) đến $\pi^*(\text{C=O})$ với các giá trị E⁽²⁾ nằm trong khoảng 0.3–14 kJ.mol⁻¹, 36–107 kJ.mol⁻¹ và 6–16 kJ.mol⁻¹, tương ứng.
- Liên kết HB C–H \cdots O thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh, trong khi đó liên kết O–H \cdots O(S) thuộc loại chuyển dời đỏ.

3.1.4. Nhận xét

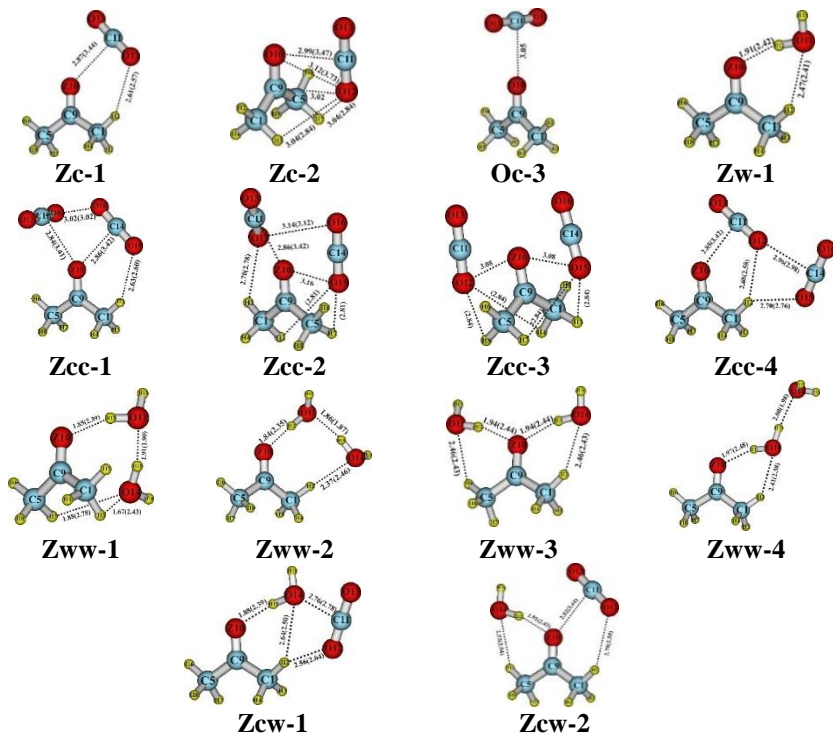
Khi thêm một phân tử H₂O hoặc CO₂ vào hệ phức binary, phức ternary tương ứng trở nên bền hơn. Đáng chú ý, hiệu ứng cộng kết giữa các tương tác trong phức DMSO \cdots 2H₂O tốt hơn so với hiệu ứng cộng kết trong phức DMSO \cdots 1CO₂ \cdots 1H₂O và DMSO \cdots 2CO₂.

Độ bền của phức $\text{DMSO}\cdots 1,2\text{CO}_2$ được đóng góp chính bởi tương tác TtB $\text{S}=\text{O}\cdots\text{C}$, trong khi đó, liên kết HB $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ HB lại đóng vai trò quan trọng hơn các tương tác khác trong việc làm bền hệ phức $\text{DMSO}\cdots 1,2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{DMSO}\cdots 1\text{CO}_2\cdots 1\text{H}_2\text{O}$.

Nhìn chung, khi có sự cộng kết xảy ra, độ chuyển dời đỏ của dao động hóa trị O–H của liên kết $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ tăng, trong khi đó, mức độ chuyển dời xanh của dao động C–H ứng với liên kết $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ giảm.

3.2. Tương tác của acetone/thioacetone với $n\text{CO}_2$ và $n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-2$)

3.2.1. Cấu trúc hình học



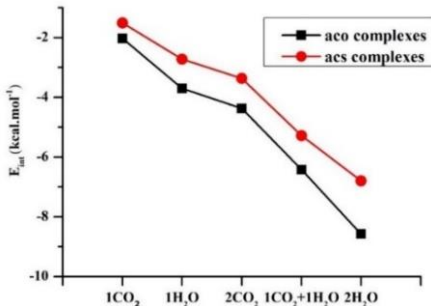
Hình 3.3. Cấu trúc bền của phức tương tác giữa $(\text{CH}_3)_2\text{CZ}$ với CO_2 và H_2O ($Z = \text{O}, \text{S}$)

- Ba dạng hình học khác nhau của phức $\text{aco}\cdots\text{CO}_2$ đã được khảo sát, trong đó **Oc-1** được dự đoán là cấu trúc bền nhất với sự cộng kết giữa liên kết TtB $\text{C}\cdots\text{O}$ và liên kết HB $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$.
- Đáng chú ý, đối với phức acs , cấu trúc dạng chữ T không được tìm

thấy trên bề mặt thế năng. Điều này được giải thích bởi sự giảm điện tích âm khi đi từ nguyên tử O đến S trong phức, hay nói.

- Các phức với $1,2\text{H}_2\text{O}$ được làm bền chính bởi hai loại liên kết hydro $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{S}$ và $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Trong khi đó, cả hai tương tác TtB $\text{C}\cdots\text{O}/\text{S}$ và HBs $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{S}$ đều đóng vai trò quan trọng trong việc làm bền phức giữa aco/acs với CO_2 và H_2O .

3.2.2. Độ bền và sự cộng kết



Hình 3.4. Sự tương quan trong năng lượng tương tác của các phức aco và acs tại mức lý thuyết CCSD(T)/6-311++G(2d,2p) //MP2/6-311++G(2d,2p)

- Giá trị âm của E_{coop} thể hiện sự cộng kết dương trong hệ phức ternary. Năng lượng cộng kết của các phức aco âm hơn so với các phức acs khoảng 0,1 đến 1,3 kcal.mol⁻¹.

3.2.3. Phân tích NBO và liên kết hydro

- Kết quả cho thấy sự chuyển e từ aco/acs đến H_2O mạnh hơn so với CO_2 .

- Khi đi từ hệ binary đến hệ ternary, giá trị $E^{(2)}$ của các tương tác thay đổi không đáng kể.

3.2.4. Nhận xét

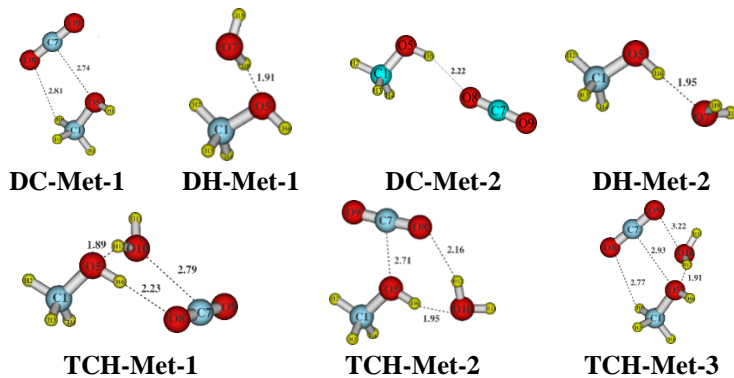
Phức của aco với CO_2 và/hoặc H_2O bền hơn so với các phức tương ứng của acs. Độ tan của aco và acs trong scCO_2 với sự có mặt của nước như một đồng dung môi được dự đoán sẽ tốt hơn trong dung môi scCO_2 nguyên chất.

Độ bền của các phức nghiên cứu được đóng góp chủ yếu bởi hợp phần tĩnh điện. Phức của aco với $1,2\text{CO}_2$ được làm bền bởi tương tác TtB $\text{C}\cdots\text{O}$ trong khi phức của acs được làm bền từ nhiều liên kết yếu. Đối với các phức có mặt H_2O , liên kết HB $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{S}$ đóng vai trò quan trọng trong việc làm bền phức.

Tất cả liên kết HB $O-H\cdots O$ trong hệ phức nghiên cứu đều thuộc loại chuyển dời đỏ, được gây ra bởi sự tăng mật độ electron tại orbital phân liên kết $\sigma^*(O-H)$ vượt qua sự tăng đặc tính s của nguyên tử O lai hóa. Sự chuyển dời xanh của $C-H$ trong liên kết HB $C-H\cdots O$ trong phức CO_2 là do sự tăng phần tham đặc tính s trên nguyên tử lai hóa C.

3.3. Tương tác của methanol với CO_2 và H_2O

3.3.1. Cấu trúc hình học và phân tích AIM



Hình 3.6. Cấu trúc bền của phức tương tác giữa CH_3OH với CO_2 và H_2O tại $MP2/6-311++G(2d,2p)$

3.3.2. Năng lượng tương tác và năng lượng cộng kết

- Năng lượng tương tác của phức $CH_3OH\cdots CO_2\cdots H_2O$ âm hơn nhiều so với các phức $CH_3OH\cdots CO_2/H_2O$, khoảng 12,7-24,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Điều này cho thấy sự thêm một phân tử CO_2 hoặc H_2O vào hệ dimer đã làm tăng độ bền của phức trimer tương ứng. Trong đó, sự thêm H_2O có ảnh hưởng lớn hơn so với CO_2 .

- Giá trị của E_{coop} trong hệ ternary nằm trong khoảng từ -3,8 đến -8,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, chứng tỏ rằng các tương tác không cộng hóa trị trong hệ phức đã hỗ trợ cho nhau và làm tăng độ bền phức.

3.3.3. Phân tích dao động hóa trị và NBO

Xét hệ phức $CH_3OH\cdots CO_2$, giá trị $E^{(2)}$ của $n(O5)\rightarrow\pi^*(C7=O8)$ trong **DC-Met-1** cao hơn so với giá trị $E^{(2)}$ của $n(O8)\rightarrow\sigma^*(O5-H6)$ trong phức **DC-Met-2** khoảng 4,39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Do đó, độ bền của phức **DC-Met-1** cao hơn so với phức **DC-Met-2** và tương tác TtB $O\cdots C=O$

đóng vai trò quyết định trong việc làm bền phức $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{CO}_2$. Xét phức có mặt H_2O , giá trị $E^{(2)}$ của bước chuyển $n(\text{O})\rightarrow\sigma^*(\text{O}-\text{H})$ cao hơn so với các bước chuyển khác. Như vậy, kết quả phân tích NBO cho thấy vai trò quan trọng của liên kết $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ trong việc làm bền phức.

- Các liên kết HB $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ và $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ trong các phức nghiên cứu hầu hết đều thuộc loại chuyển dời đơ và được gây ra bởi sự tăng mật độ electron ở orbital phản liên kết $\sigma^*(\text{O}(\text{C})-\text{H})$.

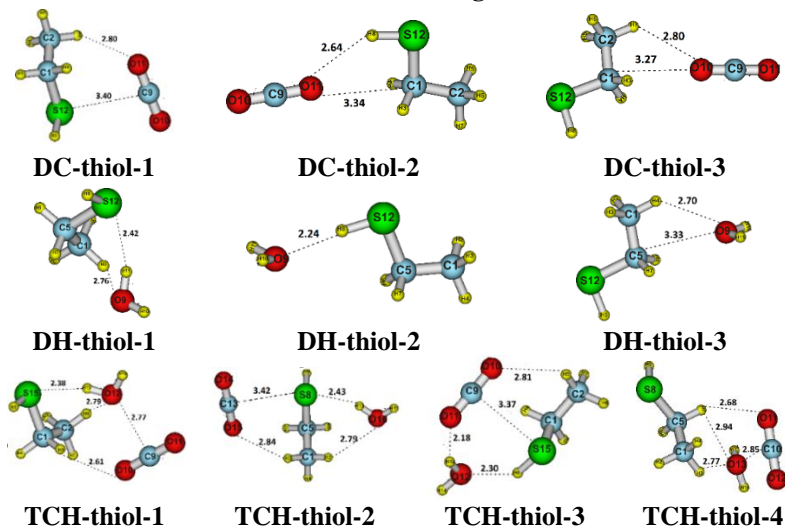
3.3.4. Nhận xét

Tương tác giữa CH_3OH với H_2O mạnh hơn với CO_2 . Đối với hệ phức ternary, độ bền của phức tăng lên khi thêm một phân tử CO_2 hoặc H_2O vào hệ phức binary.

Hiệu ứng cộng kết giữa các tương tác HB và TtB thay đổi từ -3.8 đến -8.9 kJ.mol^{-1} trong các phức ternary. Các tương tác $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ và $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ nhìn chung đều thuộc loại chuyển dời đơ, ngoại trừ $\text{C1}-\text{H2}\cdots\text{O9}$ trong **TCH-Met-3** thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh.

3.4. Tương tác của ethanthiole với CO_2 và H_2O

3.4.1. Cấu trúc hình học, độ bền và sự cộng kết



Hình 3.7. Cấu trúc bền của phức tương tác giữa $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ với CO_2 và H_2O tại $\text{MP2/6-311++G(2d,2p)}$

3.4.2. Phân tích dao động hóa trị và NBO

- Kết quả phân tích NBO khẳng định vai trò quan trọng của tương tác tetrel $S \cdots C=O$ trong phức $C_2H_5SH \cdots CO_2$. Đối với các phức chứa H_2O , tương tác HB mạnh dần theo thứ tự: $C-H \cdots O < O-H \cdots O < S-H \cdots O < O-H \cdots S$.

3.4.3. Nhận xét

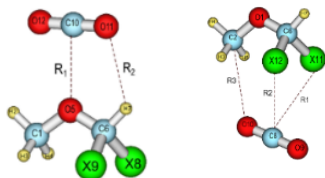
Năng lượng tương tác của phức $C_2H_5SH \cdots 1CO_2 \cdots 1H_2O$ bền hơn so với các phức $C_2H_5SH \cdots 1CO_2$ và $C_2H_5SH \cdots 1H_2O$ khoảng $8.4 - 9.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ và $6.0 - 11.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, tương ứng. Độ bền của phức $C_2H_5SH \cdots 1CO_2$ được đóng góp chính bởi liên kết TtB $>C=O \cdots S$ TtB. Các phức $C_2H_5SH \cdots 1H_2O$ và $C_2H_5SH \cdots 1CO_2 \cdots 1H_2O$ chủ yếu được làm bền bởi liên kết hydro $O-H \cdots S$ và một phần từ các liên kết $C-H \cdots O$, $O-H \cdots O$.

Nhìn chung, tất cả các liên kết $C-H \cdots O$ đều thuộc loại chuyển dời xanh và các liên kết $O-H \cdots S$ thuộc loại chuyển dời đỏ. Đặc tính của liên kết hydro $S-H \cdots O$ HB thay đổi từ chuyển dời đỏ sang chuyển dời xanh khi đi từ phức với H_2O sang phức với CO_2 .

3.5. Tương tác của CH_3OCHX_2 với nCO_2 và nH_2O

3.5.1. Tương tác của CH_3OCHX_2 với $1CO_2$

- Tương tác của CO_2 với CH_3OCHX_2 ($X = H, F, Cl, Br, CH_3$) tạo ra hai dạng cấu trúc bền bao gồm **DC1-DME-X** và **DC2-DME-X** tại MP2/6-311++G(2d,2p).

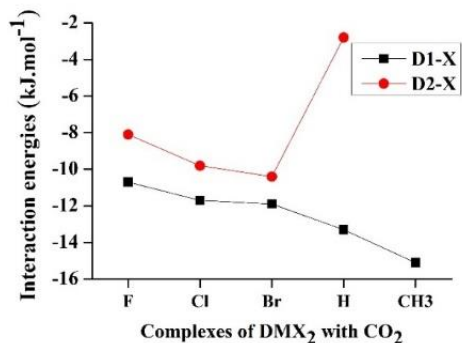


DC1-DME

DC2-DME

Hình 3.8. Cấu trúc bền của phức $CH_3OCHX_2 \cdots 1CO_2$

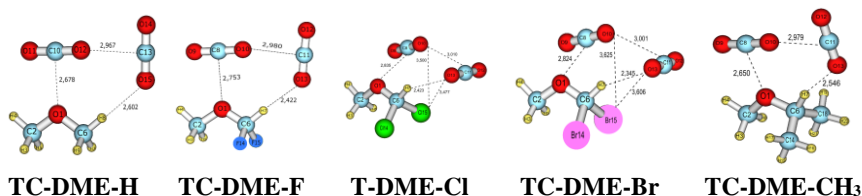
- Năng lượng tương tác đã hiệu chỉnh ZPE và BSSE của các phức thay đổi từ -2.8 kJ.mol^{-1} đến $-15.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/6-311++G(2d,2p).



Hình 3.9. Sự thay đổi năng lượng tương tác (đã hiệu chỉnh ZPE và BSSE) của phức $\text{CH}_3\text{OCHX}_2 \cdots \text{CO}_2$

- **DC1-DME** được xác định là cấu trúc bền hơn so với **DC2-DME**. Sự thế các nhóm halogen làm giảm độ bền của phức trong khi việc thế nhóm methyl dẫn đến sự gia tăng độ bền phức.
- Liên kết tetrel $\text{C} \cdots \text{O}$ đóng vai trò chính vào độ bền của phức cùng với sự đóng góp nhỏ hơn của liên kết hydro $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$.

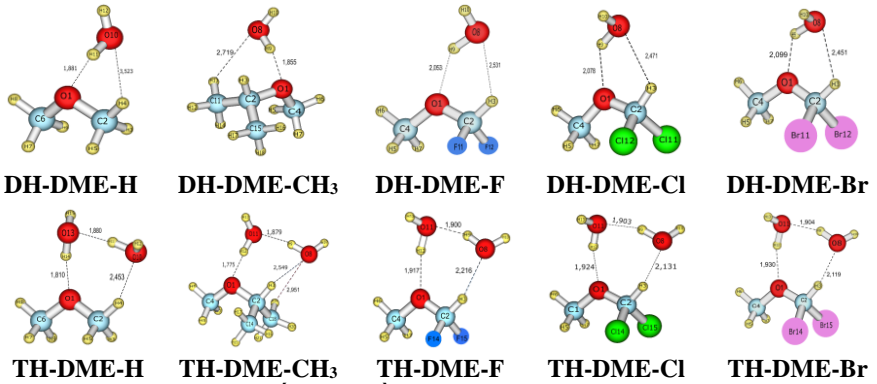
3.5.2. Tương tác của CH_3OCHX_2 với 2CO_2



Hình 3.11. Cấu trúc bền của phức $\text{CH}_3\text{OCHX}_2 \cdots 2\text{CO}_2$

- Khi thêm một phân tử CO_2 , hệ phức thu được có sự sắp xếp lại vị trí của các phân tử, trong đó ba phân tử tương tác lẫn nhau tạo thành một cấu trúc vòng hoặc cấu trúc lồng.
- Xuất hiện liên kết TtB giữa hai phân tử CO_2 làm tăng độ bền phức.
- Độ bền của các phức $\text{CH}_3\text{OCHX}_2 \cdots 2\text{CO}_2$ tăng dần theo thứ tự các nhóm thế: $\text{F} < \text{H} < \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{Br}$, xu hướng này khác với hệ binary. Điều này được giải thích bởi sự có mặt của tương tác $\text{Cl}/\text{Br} \cdots \text{C}=\text{O}$ trong **TC-DME-Cl** và **TC-DME-Br** làm tăng độ bền của phức chứa Cl và Br.

3.5.3. Tương tác của CH_3OCHX_2 với nH_2O ($n=1-2$)

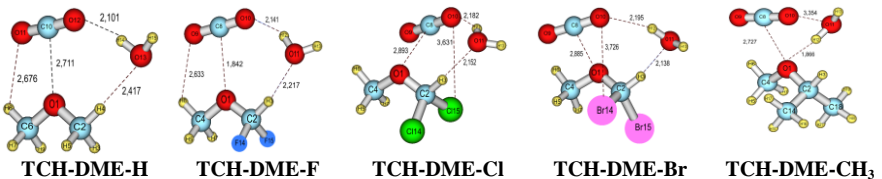


Hình 3.12. Cấu trúc bền của phức $CH_3OCHX_2 \cdots nH_2O$

($n=1-2$; $X = H, F, Cl, Br, CH_3$)

- Tất cả các phức **DH-DME-X** đều hình thành liên kết HB $O-H \cdots O$ và $C-H \cdots O$. Đối với phức chứa $2H_2O$, cấu trúc bền có các tương tác liên phân tử tạo thành dạng đa giác 7 cạnh và cả ba phân tử trong phức đều tương tác lẫn nhau.
- Sự thế các nguyên tử halogen vào nguyên tử H của dimethyl ether đã làm giảm độ bền liên kết $O-H \cdots O$ trong khi nhóm thế CH_3 làm liên kết này mạnh hơn. Kết quả này phù hợp với sự ảnh hưởng của nhóm thế đã quan sát được trong hệ phức $CH_3OCHX_2 \cdots CO_2$.
- Liên kết $O \cdots H-O$ đóng vai trò chính trong việc làm bền phức.

3.5.4. Tương tác của CH_3OCHX_2 với $1CO_2$ và $1H_2O$



Hình 3.13. Cấu trúc bền của phức $CH_3OCHX_2 \cdots 1CO_2 \cdots 1H_2O$

($X = H, F, Cl, Br, CH_3$)

- Xuất hiện liên kết halogen $C-Cl/Br \cdots O$ trong phức **TCH-DME-Cl/Br**.

- Phức **TCH-DME-H/CH₃** được làm bền chính bởi tương tác HB O–H···O và O···C trong khi tương tác HB C–H···O HB đóng vai trò chính trong phức việc làm bền phức **TCH-DME-F/Cl/Br**.

- Độ bền của phức ternary có cùng nhóm thế X thay đổi theo thứ tự: **2H₂O > 1CO₂+1H₂O > 2CO₂**. Xu hướng này cũng được tìm thấy trong các phức dẫn xuất thế halogen và nhóm methyl của DME.

3.5.5. Nhận xét

Đối với các phức binary CH₃OCHX₂···1CO₂/H₂O, độ bền tăng dần theo thứ tự của nhóm thế: F < Cl < Br < H < CH₃.S. Tuy nhiên, xu hướng thay đổi độ bền trong phức CH₃OCHX₂···2CO₂/2H₂O thay đổi, do sự xuất hiện của các tương tác mới bao gồm Cl/Br···C=O TtB và Cl/Br···O. Nhìn chung, các dẫn xuất thế halogen có độ bền kém hơn phức của DME trong khi sự thế nhóm methyl làm tăng độ bền của phức.

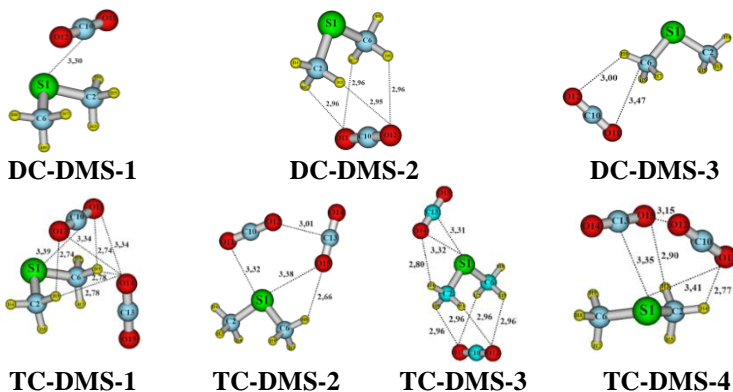
Đối với các phức có cùng nhóm thế X, việc thêm một phân tử H₂O vào giúp làm tăng độ bền phức, nhiều hơn so với thêm một phân tử CO₂. Kết quả AIM ch thấy tất cả các tương tác ngoại phân tử hình thành đều là liên kết yếu không cộng hóa trị. Liên kết hydro O–H···O đóng vai trò quan trọng trong việc làm bền các tương tác khác, và dẫn đến sự cộng kết lớn trong các phức CH₃OCHX₂···2H₂O so với phức CH₃OCHX₂···2CO₂.

Phân tích SAPT2+ cho thấy năng lượng tĩnh điện vượt qua các thành phần năng lượng khác và là hợp phần đóng góp chính trong việc làm bền phức.

3.6. Tương tác của dimethyl sulfide với nCO₂ (n=1-2)

3.6.1. Cấu trúc hình học và phân tích AIM

- Độ bền của phức giữa DMS và nCO₂ (n = 1-2) được đóng góp chính bởi tương tác TtB S···C=O với sự hỗ trợ của các tương tác HB C–H···O và tương tác ChB S(O)···O. Điều này phù hợp với các kết quả thu được khi phân tích phức của dimethyl ether và CO₂.



Hình 3.14. Cấu trúc bền của phức giữa $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ và $n\text{CO}_2$ ($n = 1-2$)

3.6.2. Năng lượng tương tác, năng lượng cộng kết và các hợp phần năng lượng

Bảng 3.26. Năng lượng tương tác và năng lượng cộng kết của phức $\text{DMS}\cdots n\text{CO}_2$ (đơn vị $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Complex	E_{int}	Complex	E_{int}	E_{coop}
DC-DMS-1	-9,9	TC-DMS-1	-15,2	-1,0
DC-DMS-2	-3,9	TC-DMS-2	-16,9	-0,6
DC-DMS-3	-2,7	TC-DMS-3	-12,5	-0,4
		TC-DMS-4	-22,0	-0,8

- Năng lượng tương tác của phức **DC-DMS-1** âm hơn so với phức **DC-DMS-2** và **DC-DMS-3** lần lượt khoảng 6,0 và 7,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Điều này chứng tỏ độ bền của phức giảm dần từ phức **DC-DMS-1** đến **DC-DMS-2** và kém bền nhất là phức **DC-DMS-3**.

- Độ bền của các phức trimer giảm dần theo thứ tự **TC-DMS-4** > **TC-DMS-2** > **TC-DMS-1** > **TC-DMS-3**, phù hợp với kết quả dự đoán từ phân tích AIM.

- Phức $\text{DMS}\cdots\text{CO}_2$ được làm bền chính bởi hợp phần cảm ứng, bên cạnh sự đóng góp của hợp phần phân tán.

3.6.3. Phân tích dao động hóa trị và NBO

- Độ bền của các tương tác liên phân tử tăng dần từ liên kết $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{S}\cdots\text{O}$ đến $\text{O}\cdots\text{C}=\text{O}$ và đến $\text{S}\cdots\text{C}=\text{O}$.

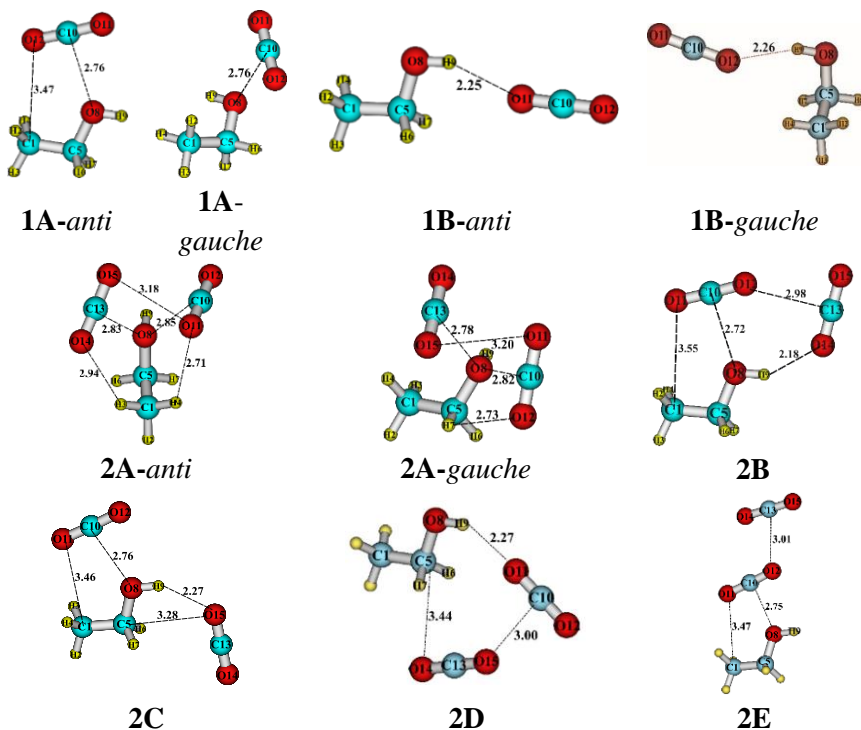
- Tương tác TtB $\text{S}\cdots\text{C}=\text{O}$ đóng vai trò quan trọng vào việc làm bền phức $\text{DMS}\cdots n\text{CO}_2$.

3.6.4. Nhận xét

Năng lượng tương tác của các phức $\text{DMS}\cdots n\text{CO}_2$ ($n=1-2$) thay đổi từ -8.3 đến -22.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ tại mức lý thuyết $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}/\text{MP2}/6-311++\text{G}(2\text{d},2\text{p})$. Độ bền của phức được đóng góp chủ yếu bởi tương tác $\text{TiB S(O)}\cdots\text{C=O}$, vượt qua các tương tác $\text{ChB O(S)}\cdots\text{O}$ và liên kết $\text{HB C-H}\cdots\text{O}$. Khi thêm một phân tử CO_2 vào dimer $\text{DMS}\cdots 1\text{CO}_2$, độ bền của phức tăng lên nhờ sự cộng kết của các tương tác liên phân tử. Kết quả phân tích SAPT2+ cho thấy hợp phần năng lượng cảm ứng đóng góp nhiều hơn các hợp phần khác vào năng lượng tương tác của hệ phức $\text{DMS}\cdots n\text{CO}_2$.

3.7. Tương tác của $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ với $n\text{CO}_2$ ($n=1-5$)

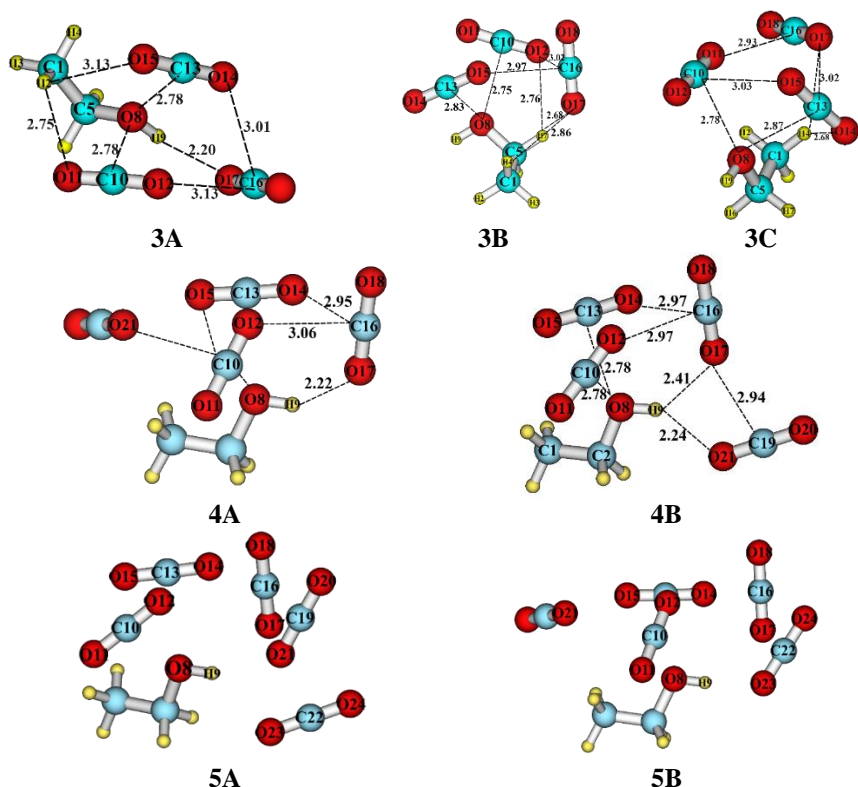
3.7.1. Cấu trúc hình học của phức $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdots n\text{CO}_2$ ($n=1-5$)



Hình 3.15a. Hình học bền của các phức $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdots n\text{CO}_2$ ($n=1-5$)

- Các giá trị hằng số quay và tần số dao động hóa trị của liên kết O–H trong phức **1A-anti** phù hợp với các số liệu thực nghiệm từ các nghiên cứu trước..

- Cấu trúc của các phức **2A-anti** và **2A-gauche** được hình thành từ sự sắp xếp lại của phân tử C_2H_5OH và hai phân tử CO_2 , các phân tử này liên kết với nhau bởi tương tác TtB $O8 \cdots C$ và HB $C-H \cdots O$. Đáng chú ý, hai phân tử CO_2 trong các phức **2A** được định hướng để tương tác với hai cặp electron chưa liên kết của nguyên tử O8 trong C_2H_5OH . Điều này phù hợp với kết quả thu được từ nghiên cứu động lực học phân tử trước đó.



Hình 3.15b. Hình học bên của các phức $C_2H_5OH \cdots nCO_2$ ($n=3-5$)

- Các phức chứa $3CO_2$ được hình thành từ cấu trúc **2A-anti** hoặc **2A-gauche** với các vị trí khác nhau của phân tử CO_2 thứ ba. Khi tiếp tục

thêm một phân tử CO₂, phân tử CO₂ thứ tư này có xu hướng liên kết với các phân tử CO₂ xung quanh thay vì liên kết với C₂H₅OH, điều này khác với các phức ≤ 3CO₂ trước đó.

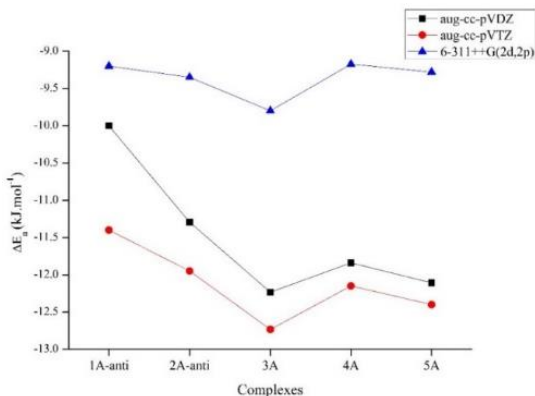
- Cấu trúc hình học bền của các phức có số phân tử CO₂ từ 3 đến 5 lần đầu được khảo sát. Phức của ethanol với nCO₂ (n=1–5) có xu hướng hình học tương tự như các phức của hợp chất carbonyl, trong đó phân tử CO₂ nằm xung quanh vị trí của nhóm chức (=O, >C=O, và –OH) của phân tử hợp chất hữu cơ.

3.7.2. Độ bền phức, sự thay đổi tần số dao động hóa trị và cường độ của liên kết OH khi thay đổi số phân tử CO₂

- Khi thêm một phân tử CO₂, độ bền của phức tăng lên, cụ thể: 1CO₂ < 2CO₂ < 3CO₂ < 4CO₂ < 5CO₂.

- Phức **1A-anti** có độ bền cao hơn phức **1A-gauche** là do sự đóng góp của tương tác TtB C=O...C1.

- Về mục đích thu giữ CO₂, khả năng tương tác của CO₂ với ethanol yếu hơn so với các hợp chất carbonyl/sulfoxide compounds, nhưng lại tương đương với các hợp chất methanol, methylamine, và mạnh hơn các alkanes như methane, ethane và ethylene.



Hình 3.16. Năng lượng liên kết trung bình đối với mỗi phân tử CO₂

- Về phương diện dung môi, tỉ lệ 1:3 giữa dung môi scCO₂ và ethanol được dự đoán sẽ cho khả năng hòa tan tốt.

3.7.3. Phân tích tương tác liên phân tử

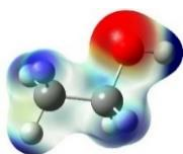
- Biểu đồ 2Dplot của phức **1A-anti** có một đỉnh ở vùng âm của $(\lambda_2) \cdot \rho(r)$

và mật độ electron khoảng 0.01 au, chứng tỏ tồn tại liên kết không cộng hóa trị TtB O8...C và hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích AIM. Phân tích NCI cũng cho thấy tương tác TtB O8...C trong phức **1A-anti** mạnh hơn so với tương tác hydro O-H...O trong phức **1B-anti**.

- Khi n thay đổi từ 1 đến 3, peak ở vùng âm mở rộng chứng tỏ có sự tăng lực hút tĩnh điện trong tương tác giữa ethanol và các phân tử CO₂. Tuy nhiên, tại n=4-5, peak này không mở rộng so với phức 3CO₂. Kết quả này cho thấy có một sự tương tác đặc biệt giữa ethanol và 3 phân tử CO₂ trong chuỗi 1-5 CO₂.

- Kết quả phân tích NBO nhấn mạnh vai trò quan trọng của tương tác TtB C...O8 so với tương tác hydro O8-H9...O11 khi làm bền phức.

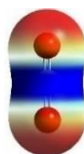
3.7.4. Vai trò của các hợp phân năng lượng



C₂H₅OH (*anti*)
(isovalue=0.035)



C₂H₅OH (*gauche*)
(isovalue=0.035)



CO₂
(isovalue=0.015)

Hình 3.18.
Giản đồ MEP
của C₂H₅OH và
CO₂ at
MP2/aug-cc-
pVTZ

- Tương tác hút tĩnh điện đóng vai trò chủ chốt trong việc làm bền hệ phức nghiên cứu C₂H₅OH...nCO₂ (n=1-5).

3.7.5. Nhận xét

Trong hệ phức C₂H₅OH...nCO₂ (n=1-5), các phân tử CO₂ khu trú ở các vị trí xung quanh nhóm chức -OH của ethanol. Xu hướng hình thành cấu trúc bền của các phức được phát hiện, trong đó phức với n CO₂ hình thành dựa trên cấu trúc bền của phức với (n-1) CO₂.

Đáng chú ý, tương tác giữa C₂H₅OH với ba phân tử CO₂ có độ bền cao, tỉ lệ này được dự đoán sẽ làm ethanol hòa tan tốt trong dung môi sCO₂.

Hiệu ứng cộng kết được phát hiện trong phức C₂H₅OH...2CO₂, tuy nhiên hiệu ứng này yếu hơn so với sự cộng kết trong hệ (CO₂)₃. Khi tăng số phân tử CO₂, tương tác TtB C...O tiếp tục đóng vai trò quyết định đến độ bền phức, mạnh hơn các tương tác hydro C/O-H...O. Do

đó, tương tác TtB C...O được xem như một liên kết đặc trưng của hệ phức $C_2H_5OH \cdots nCO_2$. Các kết quả thu được từ công trình này được hy vọng sẽ đóng góp vào quá trình nghiên cứu sự hòa tan của ethanol scCO₂.

KẾT LUẬN

Luận án đã nghiên cứu một cách hệ thống tương tác giữa các hợp chất hữu cơ có nhóm chức (bao gồm dimethyl sulfoxide, acetone, thioacetone, methanol, ethanol, ethanethiol, dimethyl ether và dẫn xuất thế halogen/methyl) với $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, sử dụng các phương pháp tính toán hóa học lượng tử đáng tin cậy. Các kết quả quan trọng mà luận án đã đạt được như sau:

- Cấu trúc hình học bền của phức tương tác giữa dimethyl sulfoxide, acetone, thioacetone, dimethyl ether và dẫn xuất halogen/methyl, methanol, ethanethiol, dimethyl sulfide với 1-2 phân tử CO_2 và 1-2 phân tử H_2O đã được nghiên cứu. Cụ thể, các phân tử CO_2 và H_2O khu trú ở các vị trí xung quanh nhóm chức của phân tử hợp chất hữu cơ. Tất cả các phức của hợp chất hữu cơ với CO_2 đều ưu tiên hình thành tương tác tetrel $\text{C}\cdots\text{O}/\text{S}$, trong khi đó, các phức với sự có mặt của H_2O được làm bền chính bởi các liên kết hydro $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{S}$.

- Về mục đích thu giữ CO_2 , các hợp chất hữu cơ dimethyl sulfoxide, acetone, dimethyl ether có khả năng tương tác với carbon dioxide tốt hơn so với các hợp chất ethanol, methanol, ethanethiol, thioacetone và dimethyl sulfide. Nhìn chung, khi thay thế hai nguyên tử H bằng hai nhóm CH_3 làm tăng độ bền phức, trong khi đó, việc thay thế 2H bởi nhóm thế halogen (2F, 2Cl, 2Br) làm giảm độ bền các phức so với phức tương ứng của CH_3OCH_3 . Tương tác của CO_2 và H_2O với các hợp chất hữu cơ chứa oxy bền hơn so với các hợp chất có nhóm chức tương ứng chứa lưu huỳnh.

- Khi thêm một phân tử H_2O hoặc CO_2 vào hệ tương tác dimer giữa một hợp chất hữu cơ với 1 H_2O hoặc 1 CO_2 đều thu được các phức trimer bền hơn so với các phức dimer tương ứng do sự xuất hiện thêm các tương tác mới và sự hỗ trợ của các tương tác hình thành trong phức. Trong đó, việc thêm một phân tử H_2O làm tăng độ bền của hệ phức tốt hơn so với thêm một phân tử CO_2 .

- Hiệu ứng cộng kết dương được tìm thấy trong tất cả các hệ phức nghiên cứu. Khả năng cộng kết của các tương tác hình thành trong các phức với $2\text{H}_2\text{O}$ mạnh hơn so với phức với $1\text{CO}_2+1\text{H}_2\text{O}$ và mạnh hơn nhiều so với phức 2CO_2 . Hiệu ứng cộng kết trong các phức với nhóm chức chứa oxy tốt hơn so với các phức có nhóm chức tương ứng chứa lưu huỳnh. Liên kết hydro $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ đóng góp lớn vào sự hỗ trợ các tương tác khác bao gồm tương tác tetrel $\text{C}\cdots\text{O}/\text{S}$, hydro $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ và tương tác chalcogen $\text{O}\cdots\text{O}$.

- Độ bền của các phức với $1,2\text{CO}_2$ được quyết định bởi tương tác tetrel $\text{C}\cdots\text{O}$. Đối với các phức có mặt H_2O , liên kết hydro $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}/\text{S}$ chiếm ưu thế hơn các tương tác khác và đóng vai trò chính trong việc làm bền phức. Độ bền của các phức do hợp phần tương tác tĩnh điện đóng vai trò quyết định, bên cạnh sự hỗ trợ của hợp phần phân tán và cảm ứng.

- Xu hướng phát triển cấu trúc khi tăng số phân tử CO_2 đã được phát hiện trong hệ phức của ethanol. Hình học bền của phức chứa $n\text{CO}_2$ ($n=1-5$) được hình thành từ cấu trúc bền của phức $(n-1)\text{CO}_2$ tương ứng. Khi tăng số phân tử CO_2 , liên kết tetrel $\text{C}\cdots\text{O}$ tiếp tục đóng vai trò như một đặc trưng liên kết và đóng góp chính vào độ bền của phức $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdots n\text{CO}_2$.

- Tất cả liên kết hydro $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ trong hệ phức nghiên cứu đều thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ, trong khi đó, đặc tính của các liên kết hydro $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ thay đổi phức tạp hơn. Trong hầu hết trường hợp, các liên kết hydro $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

- 1) The growth pattern, stability and properties of complexes of C_2H_5OH and nCO_2 ($n = 1-5$) molecules: a theoretical study
Cam-Tu Dang Phan, Nguyen Thi Ai Nhung, Nguyen Tien Trung, *ACS Omega*, **2020**, 5, 14408-14416.
- 2) General trends in structure, stability and role of interactions in the complexes of acetone and thioacetone with carbon dioxide and water
Phan Dang Cam-Tu, Vu Thi Ngan, Nguyen Tien Trung, *Chemical Physics*, **2020**, 530, 110580.
- 3) Insights into the cooperativity between multiple interactions of dimethyl sulfoxide with carbon dioxide and water
Khanh Pham Ngoc, **Phan Dang Cam-Tu**, Dai Quoc Ho, Quan Van Vo, Vu Thi Ngan, Minh Tho Nguyen, Nguyen Tien Trung, *Journal of Computational Chemistry*, **2019**, 40, 464-474.
- 4) Interaction of ethanethiol with carbon dioxide and water: structure, stability and cooperativity
Phan Dang Cam Tu, Le Minh Trong, Nguyen Le Tuan, Vu Thi Ngan, Nguyen Thi Ai Nhung, Nguyen Tien Trung, *Vietnam Journal of Chemistry*, **2018**, 56(6E2), 318-324.
- 5) A theoretical study on structure, stability and behavior of complexes containing CH_3OH , CO_2 and H_2O
Phan Dang Cam Tu, Nguyen Thi Duong, Nguyen Ngoc Tri, Nguyen Tien Trung, *Vietnam Journal of Chemistry*, **2018**, 56(6E2), 245-250.
- 6) Effects of substituents on intermolecular interaction and stability of complexes of CO_2 and CH_3OCHX_2 ($X = H, F, Cl, Br, CH_3$)
Pham Thi Hoa, **Phan Dang Cam Tu**, Nguyen Tien Trung, *Journal of Science - Quy Nhon University*, **2019**, 13(5), 75-83.
- 7) A theoretical study on interaction and stability of complexes between dimethyl sulfide and carbon dioxide
Truong Tan Trung, **Phan Dang Cam-Tu**, Ho Quoc Dai, Nguyen Phi Hung, Nguyen Tien Trung, *Journal of Science - Quy Nhon University* **2019**, 13(1), 95-105.