



Review Article/Original Article

A Study on Structure, Stability, Cooperativity and Hydrogen Bond in the Complexes of $n\text{HCHO}$ and $n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-3$) by Quantum Chemical Method

Ho Cong Hau, Le Thi Tu Quyen, Ngo Thi Hong Nhung, Ngo Vuong Hoang, Nguyen Trung An, Nguyen Phi Hung, Nguyen Tien Trung*

Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Duong Vuong, Quy Nhơn, Vietnam

Received 30 October 2021

Revised 06 April 2022; Accepted 06 April 2022

Abstract: Eight stable structures of $n\text{HCHO}\cdots n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1-3$) were observed on potential surface energy at the MP2/aug-cc-pVDZ level of theory. All complexes were mainly stabilized by O-H \cdots O hydrogen bond and an additional contribution of C_{sp²}-H \cdots O one. The larger positive cooperativity when adding H₂O as compared to HCHO molecule is the most important factor in complex stabilization. The obtained results show that the O-H \cdots O is red-shifting hydrogen bond while C_{sp²}-H \cdots O belongs to blue-shifting hydrogen bond. It is remarkable that an addition of H₂O/HCHO into the binary system leads a C_{sp²}-H bond contraction and an increase of its stretching frequency in C_{sp²}-H \cdots O hydrogen bond, in which the larger magnitude of its blue-shifting enhancement is found as adding H₂O molecule. This result is mainly governed by a decrease of electron density at $\sigma^*(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ orbital and an increase in the s-character percentage of the C_{sp²} (C_{sp²}-H).

Keywords: Blue-shifting hydrogen bond, ternary systems, quaternary systems, formaldehyde.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyentien trung@qnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5375>

Nghiên cứu cấu trúc, độ bền, sự cộng kết và liên kết hydro trong hệ phức mHCHO với nH₂O (m, n=1-3) bằng phương pháp hoá học lượng tử

Hồ Công Hậu, Lê Thị Tú Quyên, Ngô Thị Hồng Nhung, Ngô Vương Hoàng, Nguyễn Trường An, Nguyễn Phi Hùng, Nguyễn Tiên Trung*

Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Thành phố Quy Nhơn, Việt Nam

Nhận ngày 30 tháng 10 năm 2021

Chỉnh sửa ngày 06 tháng 4 năm 2022; Chấp nhận đăng ngày 06 tháng 4 năm 2022

Tóm tắt: Tám cấu trúc hình học bền của phức mHCHO-nH₂O với (m, n=1-3) đã được quan sát thấy trên bề mặt thế năng tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ. Độ bền các phức đều được làm bền chủ yếu bởi liên kết hydro O-H...O và được hỗ trợ bởi liên kết hydro C_{sp2}-H...O. Sự cộng kết dương lớn hơn của việc thêm H₂O so với HCHO đóng vai trò quan trọng trong việc làm bền phức. Kết quả đạt được cho thấy các liên kết hydro O-H...O thuộc loại liên kết hydro chuyển dời đỏ và C_{sp2}-H...O thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh. Khi thêm phân tử H₂O/HCHO, sự rút ngắn liên kết và tăng tần số dao động hóa trị của C_{sp2}-H trong liên kết hydro C_{sp2}-H...O đều tăng. Đáng chú ý, khi thêm H₂O, cường độ chuyển dời xanh của liên kết hydro C_{sp2}-H...O tăng mạnh hơn nhiều so với khi thêm HCHO. Kết quả này được quyết định chủ yếu bởi sự giảm mật độ electron ở σ*(C_{sp2}-H) và sự tăng phần trăm đặc tính s của C_{sp2} (C_{sp2}-H).

Từ khóa: Liên kết hydro chuyển dời xanh, phức hệ ba cấu tử, phức hệ bốn cấu tử, formaldehyde.

1. Mở đầu

Khái niệm liên kết hydro A-H...B được Pauling đưa ra lần đầu tiên vào năm 193 [1]. Mặc dù đã xuất hiện từ rất lâu nhưng với tầm quan trọng to lớn, liên kết hydro vẫn tiếp tục được các nhà khoa học quan tâm. Liên kết hydro là loại tương tác không cộng hóa trị, đóng vai trò thiết yếu trong các quá trình hóa sinh và tổng hợp siêu phân tử [2, 3]. Đặc biệt, các liên kết hydro kiểu C-H...O/N, N-H...N/O tồn tại trong hầu hết các cấu trúc sinh học quan trọng, chẳng hạn như ADN, ARN, protein,...[4, 5] Với tầm quan trọng lớn như vậy nên liên kết hydro được nghiên cứu cả về mặt lý thuyết và thực nghiệm [3, 6-8]. Đến nay, liên kết hydro A-H...B có hai loại chính là: liên kết hydro chuyển dời đỏ và

liên kết hydro chuyển dời xanh. Trong đó, liên kết hydro chuyển dời đỏ được đặc trưng bởi tương tác hút tĩnh điện giữa A và B làm cho liên kết A-H kém bền hơn và tần số dao động hóa trị của A-H chuyển về vùng có bước sóng dài hơn so với trong monome ban đầu. Trái lại, liên kết hydro chuyển dời xanh với độ dài A-H rút ngắn hơn và tần số dao động hóa trị chuyển về vùng có bước sóng ngắn khi liên kết hydro hình thành. Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để hiểu bản chất liên kết hydro chuyển dời xanh và nhiều mô hình giải thích được đưa ra, nhưng đến nay vẫn đang là vấn đề tranh luận [9-11].

Thật vậy, đã có nhiều nghiên cứu về liên kết hydro chuyển dời xanh với sự tham gia của liên kết C-H trong liên kết hydro, tuy nhiên hầu hết các nghiên cứu chỉ tập trung đến loại liên kết C_{sp3}-H [12-15]. Trong khi đó, liên kết hydro với sự tham gia của liên kết C_{sp2}-H ít được nghiên cứu và công bố. Những năm gần đây đã có một số nghiên cứu về liên kết hydro

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyentientrung@qnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5375>

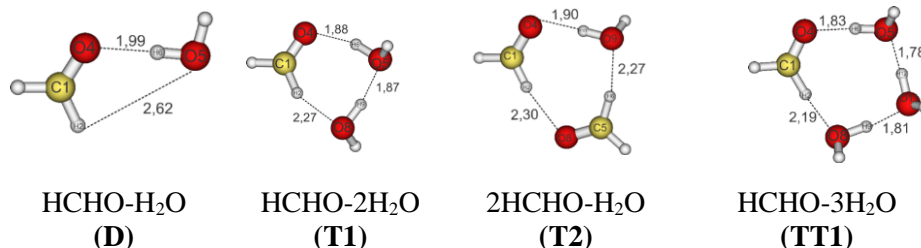
$C_{sp^2}-H\cdots O$ trong các hệ phức giữa HCHO, XCHZ (X = H, F, Cl, Br, CH_3 , NH_2 ; Z = O, S) với các phân tử như: HCOOH, CO_2 , HCN, H_2O [7, 16, 17]. Trong đó đáng lưu ý, sự chuyển dời xanh rất lớn của $C_{sp^2}-H$ trong $C_{sp^2}-H\cdots O$ đã được công bố [7, 18].

Mặt khác cũng có một số nghiên cứu về sự hình thành liên kết hydro trong các phức khi có sự hiện diện của các phân tử nước [18, 19]. Cùng với đó các nguyên tố A, B được mở rộng hơn trong bảng tuần hoàn, điển hình là nhóm chalcogen với khá nhiều ứng dụng và vai trò trong hóa học và hóa sinh [20].

Theo chúng tôi tìm hiểu thì cũng đã có một số nghiên cứu khảo sát cấu trúc hình học bên của phức, mức độ chuyển dời xanh hoặc đỏ, độ bền loại liên kết hydro $C_{sp^2}-H\cdots O$.^[17,18] Tuy nhiên chúng tôi muốn tìm hiểu sâu hơn về vai trò đóng góp của các liên kết hydro đến độ bền các phức hình thành trong hệ phức tương tác giữa mHCHO với n H_2O (m, n=1-3) đối với cả hệ 4 cấu tử và có thể dự đoán được với các hệ nhiều cấu tử hơn với sự thay đổi số phân tử HCHO hoặc H_2O . Hơn nữa, tính cộng kết của các tương tác liên phân tử, đặc biệt liên kết hydro, đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát và điều hòa các quá trình xảy ra trong cơ thể sống, quyết định tính chất của vật liệu, ổn định các cấu trúc bậc hai và bậc ba của các phân tử sinh học [21-23]. Do vậy trong nghiên cứu này sự cộng kết của các liên kết hydro đóng góp vào độ bền các phức hình thành cũng được nghiên cứu.

2. Thực nghiệm

Tối ưu hình học của tất cả các monome và phức, cùng với phổ hồng ngoại được tính tại



MP2/aug-cc-pVDZ bằng phần mềm Gaussian 09 [24]. Năng lượng tương tác của tất cả các phức được hiệu chỉnh đồng thời ZPE và sai số chùng chất bộ cơ sở (BSSE) (ΔE) tại cùng mức lý thuyết.

Năng lượng cộng kết (E_{coop}) của các tương tác trong phức hệ ba cấu tử được xác định:

$$E_{coop} = \Delta E_{ABC} - (\Delta E_{AB} + \Delta E_{AC} + \Delta E_{BC})$$

Trong đó: ΔE_{ABC} : Năng lượng tương tác của phức hệ ba cấu tử; ΔE_{AB} , ΔE_{AC} , ΔE_{BC} : năng lượng tương tác từng cặp hệ hai cấu tử với hình học trong phức hệ ba cấu tử.

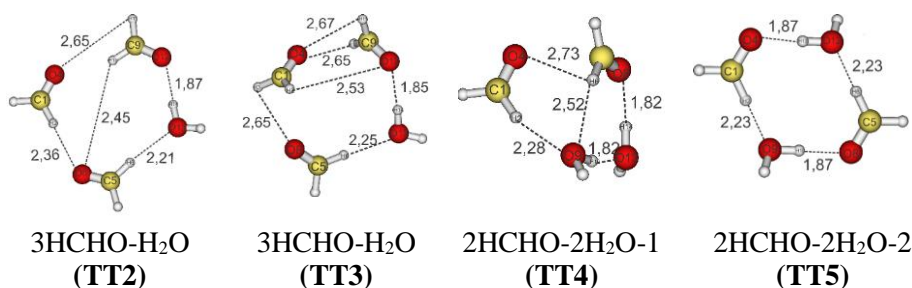
Để hiểu rõ hơn về độ bền các phức, ảnh hưởng của các yếu tố khác nhau đến liên kết hydro chúng tôi tiến hành thực hiện phân tích AIM (Atoms in Molecule) tại MP2/aug-cc-pVDZ và NBO (Natural Bond Orbital) tại WB97XD/aug-cc-pVDZ. Phân tích NBO được thực hiện bằng chương trình NBO 5.G [25]. Phân tích AIM được thực hiện bằng phần mềm AIMall [26].

Năng lượng tương tác của mỗi liên kết hydro (E_{HB}) tính theo công thức kinh nghiệm của Espinosa-Molins-Lecomte: $E_{HB} = 0,5V(r)$, với $V(r)$ là mật độ thế năng electron khu trú tại điểm tới hạn liên kết (BCP) [27].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc hình học, độ bền các phức và năng lượng cộng kết

Tối ưu hình học các phức hình thành do tương tác giữa mHCHO với n H_2O (m, n=1-3) tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ thu được 8 phức bền như ở Hình 1. Trong đó **Dx**, **Tx** và **TTx** lần lượt là ký hiệu cho các hệ hai cấu tử, hệ ba cấu tử và hệ bốn cấu tử thu được, với x = 1,2,... chỉ số thứ tự tương ứng.



Hình 1. Cấu trúc bền của các phức giữa $m\text{HCHO}$ và $n\text{H}_2\text{O}$ ($m, n = 1-3$) tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ (khoảng cách tương tác có đơn vị là Å).

Phức hệ hai cấu tử $\text{HCHO-H}_2\text{O}$ (**D**) được làm bền bởi hai loại tương tác: $\text{O-H}\cdots\text{O}$ và $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}\cdots\text{O}$. Khi thêm phân tử $\text{H}_2\text{O}/\text{HCHO}$, tuy có sự khác nhau về hình học, song các tương tác mới hình thành cũng thuộc hai loại trên. Khoảng cách các tương tác $\text{O-H}\cdots\text{O}$ và $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}\cdots\text{O}$ của các phức khoảng 1,81-1,99 Å và 2,19-2,61 Å, nhỏ hơn tổng bán kính van der Waals của hai nguyên tử tương ứng tham gia tương tác (giữa O và H là 2,72 Å); ngoại trừ tương tác $\text{C5-H6}\cdots\text{O4}$ ở phức **TT4** có khoảng cách 2,73 Å. Do vậy có sự hình thành các liên kết hydro $\text{O-H}\cdots\text{O}$ và $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}\cdots\text{O}$ trong các phức tương tác của HCHO với H_2O . Đáng chú ý, khoảng cách liên phân tử trong phức hệ hai cấu tử **D** phù hợp với công bố của Karpfen và cộng sự (1,97 Å và 2,60 Å đối với khoảng cách của $\text{O-H}\cdots\text{O}$ và $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}\cdots\text{O}$ tương ứng) [28].

Để đánh giá độ bền của các phức, năng lượng tương tác tại MP2/aug-cc-pVDZ được tập hợp ở Bảng 1. Năng lượng tương tác của tất cả các phức trong khoảng từ -10,5 đến -53,5 kJ mol^{-1} , chứng tỏ các phức thu được khá bền trên bề mặt thế năng.

Việc thêm một hoặc hai phân tử $\text{H}_2\text{O}/\text{HCHO}$ vào phức hệ hai cấu tử làm tăng đáng kể độ bền các phức (từ -10,5 lên -53,5 kJ mol^{-1}). Cụ thể, khi thêm H_2O hoặc HCHO vào phức hệ hai cấu tử **D**, độ bền của các phức tăng: **D** < **T1** < **TT1** (thêm H_2O) hay **D** < **T2** < **TT2, TT3** (thêm HCHO). Tương tự, nếu thêm đồng thời H_2O và HCHO vào phức hệ hai cấu tử **D**, các hệ bốn cấu tử thu được (**TT4, TT5**) rất bền hơn **D**. Thật vậy, năng lượng tương tác của **D, TT4** và **TT5** lần lượt là -10,5, -45,5 và -41,4 kJ mol^{-1} . Có thể thấy rằng, khi thêm phân tử $\text{H}_2\text{O}/\text{HCHO}$ vào phức **D**, độ bền của các phức hệ ba cấu tử và hệ bốn cấu tử

tăng lên đáng kể. Nhìn chung, sự gia tăng về độ bền của các phức tương ứng với sự bổ sung thêm các liên kết hydro $\text{O-H}\cdots\text{O}$ và $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}\cdots\text{O}$ trong tương tác giữa các phân tử (Hình 1, Bảng 1).

Kết quả cho thấy các phức với sự đóng góp của nhiều phân tử H_2O hơn có độ bền cao hơn so với HCHO . Thật vậy, thứ tự giảm độ bền của các phức hệ bốn cấu tử: $\text{HCHO-3H}_2\text{O}$ (**TT1**) > $2\text{HCHO-2H}_2\text{O}$ (**TT4, TT5**) > $3\text{HCHO-H}_2\text{O}$ (**TT2, TT3**); và các phức hệ ba cấu tử: **T1** ($\text{HCHO-2H}_2\text{O}$) > **T2** ($2\text{HCHO-H}_2\text{O}$).

Bảng 1. Năng lượng tương tác (ΔE) và năng lượng cộng kết (E_{coop}) của các phức $m\text{HCHO-nH}_2\text{O}$ ($m, n = 1-3$) tại MP2/aug-cc-pVDZ

Phức	ΔE (kJ mol^{-1})	E_{coop} (kJ mol^{-1})
D	-10,5	-
T1	-31,8	-17,6
T2	-25,0	-14,9
TT1	-53,5	-
TT2	-37,5	-
TT3	-35,5	-
TT4	-45,5	-
TT5	-41,4	-

Rõ ràng, phức **T1** với sự thêm của H_2O đến hệ hai cấu tử **D**, làm xuất hiện thêm một liên kết $\text{O-H}\cdots\text{O}$; trong khi đó thêm HCHO làm xuất hiện thêm liên kết $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}\cdots\text{O}$ (**T2**). Do vậy, liên kết hydro $\text{O-H}\cdots\text{O}$ bền hơn $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}\cdots\text{O}$. Đối với việc thêm $\text{H}_2\text{O}/\text{HCHO}$, nhận thấy các phức với nhiều liên kết $\text{O-H}\cdots\text{O}$ hơn có độ bền lớn hơn so với $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}\cdots\text{O}$. Cụ thể, **TT1** có 3 liên kết $\text{O-H}\cdots\text{O}$ và 1 liên kết $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}\cdots\text{O}$; **TT4, TT5** có

2 liên kết O–H...O và 2 liên kết C_{sp2}–H...O; **TT2** có 4 liên kết C_{sp2}–H...O và 1 liên kết O–H...O; **TT3** có 2 liên kết C_{sp2}–H...O và 1 liên kết O–H...O. Các nhận xét này sẽ được làm rõ hơn trong phần phân tích AIM.

Để đánh giá ảnh hưởng của sự cộng kết của các liên kết hydro trong việc làm bền phức, năng lượng cộng kết của các phức hệ ba cấu tử được tính tại MP2/aug-cc-pVDZ (Bảng 1). E_{coop} có giá trị âm lớn, từ -14,9 đến -17,6 kJ mol⁻¹, cho thấy sự cộng kết dương trong các phức khảo sát khi thêm một phân tử H₂O/HCHO vào phức **D**. Nói cách khác, các liên kết hydro trong hệ ba cấu tử hỗ trợ nhau để làm bền phức. Đáng chú ý, sự cộng kết mạnh hơn được phát hiện khi thêm H₂O so với HCHO vào hệ hai cấu tử **D** (Bảng 1). Do vậy, với sự xuất hiện thêm liên kết O–H...O, C_{sp2}–H...O và sự cộng kết của chúng trong **T1**, **T2** khi thêm các phân tử H₂O/HCHO đã làm tăng đáng kể độ bền của các phức, và sự cộng kết dương lớn hơn khi thêm phân tử H₂O so với HCHO.

3.2. Phân tích AIM

Phân tích AIM cho các phức tại MP2/aug-cc-pVDZ cho thấy có sự xuất hiện điểm

tới hạn liên kết (BCP) trên đường nối giữa các nguyên tử O với H tham gia tương tác thuộc hai monome HCHO và H₂O. Các tham số hình học topo tại BCP của tiếp xúc O...H trong các phức và năng lượng của mỗi liên kết hydro (E_{HB}) được liệt kê trong Bảng 2.

Tại các BCP của tiếp xúc H...O mật độ electron và Laplacian của mật độ electron trong khoảng 0,008-0,035 au và 0,04-0,13 au tương ứng; đồng thời tổng mật độ năng lượng electron khu trú tại BCP có giá trị dương, nên chúng là các liên kết hydro [29, 30]. Mật độ electron tại BCP của liên kết O–H...O (0,023-0,035 au) lớn hơn nhiều C_{sp2}–H...O (0,008-0,016 au) trong tất cả các hệ ba cấu tử và hệ bốn cấu tử, chứng tỏ liên kết O–H...O bền hơn nhiều so với C_{sp2}–H...O, và do vậy khẳng định vai trò đóng góp chiếm ưu thế của nó trong việc làm bền phức. Thật vậy, năng lượng liên kết hydro của O–H...O (từ -23,8 đến -36,8 kJ mol⁻¹) âm hơn nhiều so với C_{sp2}–H...O (từ -6,9 đến -15,4 kJ mol⁻¹). So với hệ phức giữa HCHO và CO₂ trong nghiên cứu của Trung và cộng sự [17] BCP của liên kết hydro C_{sp2}–H...O trong nghiên cứu này (HCHO-H₂O) có mật độ electron lớn hơn nên liên kết bền hơn.

Bảng 2. Mật độ electron ($\rho(r)$), Laplacian ($\nabla^2\rho(r)$), mật độ năng lượng electron khu trú ($H(r)$) và năng lượng liên kết hydro (E_{HB}) tại BCP của tiếp xúc trong mHCHO-nH₂O (m, n = 1-3) tại MP2/aug-cc-pVDZ

Phức	Liên kết	$\rho(r)$ (au)	$\nabla^2\rho(r)$ (au)	$H(r)$ (au)	E _{HB} (kJ mol ⁻¹)
D	C1–H2...O5	-	-	-	-
	O5–H6...O4	0,023	0,079	0,0008	-23,8
T1	C1–H2...O8	0,014	0,042	0,0001	-13,4
	O8–H9...O5	0,030	0,107	0,0021	-29,6
	O5–H6...O4	0,029	0,101	0,0017	-28,6
T2	C1–H2...O8	0,014	0,037	0,0002	-12,8
	C5–H6...O9	0,013	0,042	0,0003	-13,1
	O9–H10...O4	0,028	0,097	0,0019	-27,1
TT1	C1–H2...O8	0,016	0,049	0,0002	-15,4
	O8–H9...O11	0,033	0,121	0,0021	-34,3
	O11–H12...O5	0,035	0,130	0,0022	-36,8
	O5–H6...O4	0,031	0,113	0,0020	-31,8

TT2	C1–H2...O8	0,010	0,040	0,0005	–10,5
	C5–H6...O13	0,015	0,047	0,0003	–14,5
	O13–H14...O12	0,030	0,104	0,0019	–29,2
	C9–H10...O8	0,010	0,029	0,00008	–9,4
	C9–H11...O4	0,008	0,031	0,0012	–6,9
TT3	C1–H2 ... O12	0,014	0,043	0,0002	–13,6
	O13–H14 ... O12	0,031	0,108	0,0017	–31,2
	C5–H6 ... O13	0,009	0,033	0,0008	–8,7
	C9–H10...O4	-	-	-	-
	C9–H11...O4	-	-	-	-
	C1–H3...O8	-	-	-	-
TT4	C1–H2...O9	0,013	0,041	0,0002	–12,9
	O9–H10...O12	0,032	0,119	0,0021	–33,5
	O12–H13...O8	0,033	0,117	0,0015	–34,5
	C5–H6...O9	0,009	0,028	0,0003	–8,2
	C5–H6...O4	-	-	-	-
TT5	C1–H2...O9	0,014	0,050	0,0004	–13,8
	O9–H10...O8	0,030	0,103	0,0019	–28,7
	C5–H6...O12	0,014	0,050	0,0004	–13,8
	O12–H13...O4	0,030	0,103	0,0019	–28,7

Mặc dù không phát hiện các BCP của các tương tác C1–H2...O5 (**D**); C9–H10...O4, C9–H11...O4, C1–H3...O8 (**TT3**) và C5–H6...O4 (**TT4**), tuy nhiên chúng tôi dự đoán có sự tồn tại của các liên kết hydro yếu này trong việc làm bền phức vì khoảng cách tương tác xấp xỉ tổng bán kính van der Waals của H và O. Minh chứng cho nhận định này thể hiện ở phần phân tích NBO.

3.3. Phân tích NBO

Để hiểu rõ hơn sự hình thành các tương tác và độ bền các phức, chúng tôi tiến hành phân

tích NBO tại WB97XD/aug-cc-pVDZ và kết quả tập hợp ở Bảng 3.

Kết quả đạt được cho thấy có sự chuyển electron từ cặp electron riêng trên nguyên tử O (của HCHO hoặc H₂O) đến $\sigma^*(C_{sp^2}/O-H)$, chứng tỏ độ bền các phức do liên kết hydro O–H...O và C_{sp²}–H...O quyết định. Giá trị EDT dương (0,003–0,018 e) của HCHO nên có sự chuyển electron từ HCHO sang H₂O trong hầu hết các phức, ngoại trừ ở phức **TT1** có sự chuyển ngược lại.

Bảng 3. Kết quả trong phân tích NBO của các phức mHCHO với nH₂O (m, n = 1-3) tại mức lý thuyết WB97XD/aug-cc-pVDZ

Phức	Liên kết	EDT (e)	E _{inter} (kJ mol ⁻¹)	$\Delta\sigma^*(C_{sp^2}/O-H)$ (e)	ΔE_{intra} (kJ mol ⁻¹)	$\Delta\%s(C(O)_{(C/O-H)})$
D	C1-H2...O5 _(w)	0,016 ^[a]	1,17	–0,007	–4,43	0,6
	O5-H6...O4	–0,016 ^[b]	34,61	0,017		2,74
T1	C1-H2...O8 _(w)	0,018 ^[a]	19,40	–0,007	–5,55	1,65
	O8-H9...O5 _(w)	–0,017 ^[b]	65,49	0,026		4,21
	O5-H6...O4	–0,001 ^[b]	60,08	0,026		4,02

T2	C1-H2...O8	0,013 ^[a]	21,66	-0,004	-4,89	1,61
	C5-H6...O9 _(w)	0,004 ^[a]	19,11	-0,005		-4,03
	O9-H10...O4	-0,016 ^[b]	54,26	0,024		3,76
TT1	C1-H2...O8 _(w)	0,018 ^[a]	29,25	-0,005	-6,42	2,1
	O8-H9...O11 _(w)	-0,019 ^[b]	82,58	0,032		4,83
	O11-H12...O5 _(w)	-0,002 ^[b]	89,79	0,034		5,15
	O5-H6...O4	0,003 ^[b]	72,65	0,011		4,63
TT2	C1-H2...O8	0,000 ^[a]	10,68	-0,004	-3,04	1,05
	C5-H6...O13 _(w)		22,88	-0,005		-4,79
	O13-H14...O12	0,003 ^[a]	61,76	0,027	-4,76	4,08
	C9-H10...O8	-0,017 ^[b]	13,41	-0,005	-3,32	0,99
	C9-H11...O4	0,015 ^[a]	1,09	-0,008		-0,06
TT3	C1-H2...O12	0,009 ^[a]	1,17	-0,003	-4,79	1,69
	O13-H14...O12		64,78	0,029		-2,87
	C5-H6...O13 _(w)	-0,019 ^[b]	23,88	-0,003	-2,99	0,47
	C9-H10...O4	0,029 ^[a]	0,29	-0,007	-5,15	0,23
	C9-H11...O4	-0,019 ^[a]	0,25	-0,007		0,37
	C1-H3...O8		-	-		-
TT4	C1-H2...O9 _(w)	0,013 ^[a]	19,65	-0,004	-4,40	1,56
	O9-H10...O12 _(w)		77,89	0,031		-4,79
	O12-H13...O8	-0,016 ^[b]	77,64	0,034	-3,13	4,74
	C5-H6...O9 _(w)	-0,004 ^[b]	9,60	-0,007		1,05
	C5-H6...O4	0,007 ^[a]	-	-		-
TT5	C1-H2...O9 _(w)	0,017 ^[a]	22,58	-0,006	-5,83	1,92
	O9-H10...O8	-0,017 ^[b]	60,33	0,027		-5,83
	C5-H6...O12 _(w)	0,017 ^[a]	22,58	-0,006		1,92
	O12-H13...O4	-0,017 ^[b]	60,34	0,027		4,02

^[a]HCHO, ^[b]H₂O, (w): Chỉ nguyên tử O trên H₂O; E_{inter}: Năng lượng tương tác siêu liên hợp; Δσ*: Sự thay đổi mật độ electron trong orbital tích ma phân liên kết; ΔE_{intra}: Sự thay đổi năng lượng tương tác siêu liên hợp nội phân tử; Δ%σ: Sự thay đổi phần trăm đặc tính s.

Điều này có thể được giải thích do giá trị năng lượng siêu liên hợp ngoại phân tử của các bước chuyển electron lớn hơn. Cụ thể, E_{inter}[n(O)→σ*(O-H)] khoảng 34,61-89,79 kJ mol⁻¹, và E_{inter}[n(O)→σ*(C_{sp2}-H)] khoảng 0,25-29,25 kJ mol⁻¹. Nói cách khác, sự chuyển mật độ electron từ n(O) sang σ*(O-H) đóng vai trò quyết định trong việc làm bền phức.

Khi thêm một hoặc hai phân tử H₂O vào phức **D**, E_{inter}[n(O)_(w)→σ*(C_{sp2}-H)] của **T1** có giá trị là 19,40 kJ mol⁻¹, trong khi ở **TT1** có giá trị 29,25 kJ mol⁻¹; lớn hơn rất nhiều so với hệ hai cấu tử **D** ban đầu (1,17 kJ mol⁻¹). Bên cạnh đó, E[n(O)_(HCHO)→σ*(O-H)] tăng khi thêm càng nhiều phân tử H₂O. Sự xuất hiện tương tác n(O)_(w)→σ*(O-H) cũng được phát hiện trong

phức hệ ba cấu tử, hệ bốn cấu tử. Như vậy, khi thêm một hoặc hai phân tử H₂O, liên kết hydro C_{sp2}-H...O càng bền, tuy nhiên kém bền hơn so với O-H...O (34,61-89,79 kJ mol⁻¹); phù hợp với kết quả phân tích AIM. Thêm vào đó, E_{inter}[n(O)_(w)→σ*(O-H)] có giá trị lớn hơn E_{inter}[n(O)_(HCHO)→σ*(O-H)], nên liên kết hydro O-H...O_(w) bền hơn O-H...O_(HCHO).

Khi thêm một hoặc hai phân tử HCHO, E[n(O)_(w)→σ*(C_{sp2}-H)] và E[n(O)_(HCHO)→σ*(O-H)] tăng dần từ **D** < **T2** < **TT2** < **TT3**. Trái lại, E[n(O)_(HCHO)→σ*(C_{sp2}-H)] của **T2** và **TT2**, **TT3** giảm khi thêm càng nhiều phân tử HCHO. Do vậy, khi thêm một hoặc hai phân tử HCHO, hầu hết liên kết hydro C_{sp2}/O-H...O càng bền, ngoại trừ liên kết hydro C_{sp2}-H...O_(HCHO). Điều này cho thấy độ bền lớn hơn của liên kết hydro C_{sp2}-H...O_(w) so với C_{sp2}-H...O_(HCHO).

Giá trị âm của Δσ*(C_{sp2}-H) khoảng từ 0,003 đến 0,008 e cho thấy sự giảm mật độ electron ở σ*(C_{sp2}-H). Trái lại, mật độ electron ở σ*(O-H) tăng từ 0,011 e⁻ đến 0,034 e⁻ khi phức hình thành. Phần trăm đặc tính s của O (O-H) và C_{sp2} (C_{sp2}-H) tham gia trong các liên

kết hydro đều tăng dần. Sự ảnh hưởng của hai đại lượng này quyết định sự thay đổi độ dài liên kết và tần số dao động hóa trị của O-H và C_{sp2}-H khi phức hình thành. Mặc dù các BCP của tương tác C1-H2...O5 (**D**); C9-H10...O4, C9-H11...O4 (**TT3**) không được tìm thấy trong phân tích AIM, nhưng phân tích NBO phát hiện sự chuyển electron từ phân tử HCHO sang phân tử H₂O ở phức **D** (n(O5)→σ*(C1-H2)); sự chuyển n(O4)→σ*(C9-H10) và n(O4)→σ*(C9-H11) ở phức **TT3**. Đối với hai tương tác C1-H3...O8 (**TT3**) và C5-H6...O4 (**TT4**), sự tồn tại các tương tác này có lẽ do lực hút tĩnh điện giữa H3...O8, H6...O4 và vai trò hỗ trợ của liên kết hydro bên cạnh trong phức.

3.4. Sự thay đổi độ dài liên kết và tần số dao động hóa trị của C_{sp2}-H và O-H tham gia trong liên kết hydro

Để phân loại các liên kết hydro trong các phức, làm rõ bản chất của các liên kết hydro, sự thay đổi độ dài liên kết C_{sp2}-H, O-H và tần số dao động hóa trị của chúng được tập hợp ở Bảng 4.

Bảng 4. Sự thay đổi độ dài liên kết (Δr, Å), tần số dao động hóa trị của các liên kết C_{sp2}-H, O-H (Δν, cm⁻¹) trong các phức tính tại mức lý thuyết MP2/aug-cc-pVDZ

Phức	Liên kết	Δr	Δν	Phức	Liên kết	Δr	Δν
D	C1-H2...O5	-0,0031	43,9	TT3	C1-H2...O12	-0,0047	69,8
	O5-H6...O4	0,0069	-235,3		O13-H14...O12	0,0124	-343,0
T1	C1-H2...O8	-0,0049	73,2		C5-H6...O13	-0,0022	23,7
	O8-H9...O5	0,0123	-313,1		C9-H10...O4	-0,0065	79,1
	O5-H6...O4	0,0126	-356,0		C9-H11...O4	-0,0050	55,0
T2	C1-H2...O8	-0,0043	64,7		C1-H3...O8	-0,0063	73,2
	C5-H6...O9	-0,0047	69,2	C1-H2...O9	-0,0039	59,0	
	O9-H10...O4	0,0105	-303,1	O9-H10...O12	0,0149	-366,5	
TT1	C1-H2...O8	-0,0054	82,1	TT4	O12-H13...O8	0,0160	-423,7
	O8-H9...O11	0,0155	-381,4		C5-H6...O9	-0,0060	66,3
	O11-H12...O5	0,0168	-445,6		C5-H6...O4	-0,0053	66,3

	O5-H6...O4	0,0142	-361,2		C1-H2...O9	-0,0060	90,2
TT2	C1-H2...O8	-0,0042	60,3	TT5	O9-H10...O8	0,0116	-321,2
	C5-H6...O13	-0,0055	78,7		C5-H6...O12	-0,0060	91,2
	O13-H14...O12	0,0120	-332,0		O12-H13...O4	0,0116	-328,8
	C9-H10...O8	-0,0044	65,2				
	C9-H11...O4	-0,0057	79,0				

Độ dài liên kết O–H khi hình thành liên kết O–H...O tăng khoảng 0,0069-0,0168 Å và tần số dao động hóa trị giảm mạnh khoảng 235,3-445,6 cm^{-1} so với trong monome ban đầu, nên O–H...O thuộc liên kết hydro chuyển dời đỏ. Sự chuyển dời đỏ được quyết định bởi $\sigma^*(\text{O–H})$ tăng mạnh, vượt trội so với sự tăng %s của O trong O–H tham gia liên kết hydro. Liên kết $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}$ trong $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}\cdots\text{O}$ giảm khoảng 0,0022-0,0060 Å, và có sự tăng mạnh tần số dao động hóa trị khoảng 23,7-91,2 cm^{-1} khi phức hình thành, do vậy $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}\cdots\text{O}$ thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh. Sự chuyển dời xanh được đóng góp bởi mật độ electron ở $\sigma^*(\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H})$ giảm và %s của $\text{C}_{\text{sp}2}$ ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}$) tăng (trừ %s(C9) trong C9-H11...O4 của **TT2** giảm nhẹ).

Sự chuyển dời xanh $\text{C}_{\text{sp}3}\text{–H}$ trong $\text{C}_{\text{sp}3}\text{–H}\cdots\text{O}$ của phức hệ hai cấu tử $\text{CH}_3\text{CHO}\text{–H}_2\text{O}$ là 52 cm^{-1} ; [18] $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}$ trong $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}\cdots\text{O}$ của phức $\text{HCHO}\text{–H}_2\text{O}$ là 45 cm^{-1} . [28] Kết quả xấp xỉ cũng đạt được đối với của phức hệ hai cấu tử $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\text{–H}_2\text{O}$ bởi Cúc và cộng sự. [19] Kết quả thu được về sự chuyển dời xanh của $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}$ trong $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}\cdots\text{O}$ trong nghiên cứu hiện tại của phức hệ hai cấu tử $\text{HCHO}\text{–H}_2\text{O}$ là 43,9 cm^{-1} , xấp xỉ với các kết quả ở trên. Tuy nhiên, giá trị này tăng lên đến 91,2 cm^{-1} (một giá trị rất lớn chưa được công bố trước đây) đối với phức hệ bốn cấu tử **TT5**. Điều đó cho thấy vai trò rất quan trọng H_2O đối với mức độ sự rút ngắn liên

kết và gia tăng tần số dao động hóa trị của $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}$ trong liên kết hydro $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}\cdots\text{O}$ khi phức hình thành. Sự có mặt của H_2O (cụ thể là vai trò của O–H...O) đã làm giảm đáng kể mật độ electron ở $\sigma^*(\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H})$ và là nguyên nhân chính cho sự chuyển dời xanh mạnh này.

Mức độ chuyển dời đỏ tần số dao động hóa trị của O5-H6 trong O5-H6...O4 khi thêm một hoặc hai phân tử H_2O vào phức **D** tăng dần do sự giảm mạnh của tần số dao động hóa trị (121 cm^{-1}). Độ bền và mức độ chuyển dời đỏ của liên kết O–H...O được tăng cường bởi sự cộng kết của các liên kết O–H...O mới xuất hiện khi thêm H_2O . Nhận định này phù hợp với một số công bố [19,31] về khả năng tạo ra hiệu ứng cộng kết mạnh mẽ của hai loại liên kết C–H...O và O–H...O trong các phức đa phân tử.

Đối với việc thêm một $\text{H}_2\text{O}/\text{HCHO}$ vào hệ hai cấu tử, chúng tôi nhận thấy khi thêm H_2O , cường độ chuyển dời xanh của liên kết $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}$ ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}\cdots\text{O}$) và chuyển dời đỏ của liên kết O–H (O–H...O) tăng nhiều hơn so với khi thêm một HCHO . Đáng chú ý, sự có mặt của phân tử H_2O đã làm tăng mức độ chuyển dời xanh của liên kết $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}$ nhiều hơn so với các phân tử CO_2 và HCN . Thật vậy, phức **D** ($\text{HCHO}\text{–H}_2\text{O}$) có sự rút ngắn độ dài liên kết $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}$ và tăng tần số dao động hóa trị lần lượt là 0,0031 Å và 43,9 cm^{-1} , lớn hơn nhiều so với phức $\text{HCHO}\text{–CO}_2$ ($\Delta r = -0,0014$ Å và $\Delta \nu = 24$

cm^{-1}) [17] và phức HCHO-HCN ($\Delta r = -0,0015 \text{ \AA}$ và $\Delta \nu = 23 \text{ cm}^{-1}$) [16].

4. Kết luận

Nghiên cứu tương tác của mHCHO với $n\text{H}_2\text{O}$ ($m, n = 1-3$), chúng tôi rút ra một số kết luận tiêu biểu sau:

i) Đã xác định được 8 cấu trúc bền với năng lượng tương tác của hệ hai cấu tử là $-10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, hệ ba cấu tử từ $-25,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ đến $-31,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, hệ bốn cấu tử từ $-35,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ đến $-53,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; trong đó việc thêm H_2O thì làm cho phức bền hơn nhiều so với thêm HCHO. Sự cộng kết dương lớn hơn của việc thêm H_2O so với HCHO đóng vai trò quan trọng trong việc làm bền phức.

ii) Độ bền các phức được đóng góp bởi các liên kết hydro $\text{C}_{\text{sp}2}/\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, trong đó $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ đóng góp chính vào việc làm bền phức. Các liên kết hydro $\text{C}_{\text{sp}2}/\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ có độ bền lớn hơn với phần tử nhận proton là H_2O so với HCHO.

iii) Tất cả các liên kết $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ đều thuộc liên kết hydro chuyển dời đỏ và các liên kết hydro $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}\cdots\text{O}$ thuộc loại liên kết hydro chuyển dời xanh. Sự chuyển dời xanh của $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}\cdots\text{O}$ tăng mạnh khi thêm H_2O so với thêm HCHO, cho thấy vai trò quan trọng của liên kết $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ đối với sự chuyển dời xanh của liên kết hydro $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}\cdots\text{O}$. Sự rút ngắn liên kết và tăng tần số dao động hóa trị của $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}$ trong $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}\cdots\text{O}$ được đóng góp bởi sự giảm mật độ electron ở $\sigma^*(\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H})$ và sự tăng %s của $\text{C}_{\text{sp}2}$ ($\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}$) tham gia liên kết hydro khi phức hình thành, trong đó vai trò quyết định của sự giảm mật độ electron ở $\sigma^*(\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H})$. Đáng chú ý, tần số dao động hóa trị của liên kết $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}$ tăng đến $91,2 \text{ cm}^{-1}$ được phát hiện trong nghiên cứu này.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2020.28.

Tài liệu tham khảo

- [1] U L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules, J. Am. Chem. Soc., Vol. 53, 1931, pp. 1367-1400.
- [2] G. A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen Bonding in Biological Structures, Springer Science and Business Media, 2012.
- [3] V. H. Tu, N. T. T. Trang, N. T. Trung, Theoretical Study on Interactions of Cytosine with Guanine: Structure, Stability, Hydrogen Bond, Vietnam, J. Chem., Vol. 54, No. 5e1, 2, 2016, pp. 160-165 (in Vietnamese).
- [4] S. J. Grabowski, Hydrogen Bonding: New Insights, Springer, 2006.
- [5] G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford university press New York., 1997.
- [6] N. T. Trung, Theoretical Study of Blue-Shifting and Red-shifting Hydrogen Bond, Dihydrogen Bond Using Quantum Chemical Methods, Doctoral Thesis in Chemistry - Hanoi National University of Education, 2009 (in Vietnamese).
- [7] N. T. Trung, P. N. Khanh, A. J. P. Carvalho, N. M. Tho, Remarkable Shifts of $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}$ and $\text{O}-\text{H}$ Stretching Frequencies and Stability of Complexes of Formic Acid with Formaldehydes and Thioformaldehydes, J. Comput. Chem., Vol. 40, 2019, pp. 1387-1400.
- [8] B. Reimann, K. Buchfold, S. Vaupel, B. Brutschy, Z. Havlas, V. Spirko et al., Improper, Blue-Shifting Hydrogen Bond between Fluorobenzene and Fluoroform, J. Phys. Chem. A, Vol. 65, 2001, pp. 5560-5556.
- [9] P. Hobza, Z. Havlas, Blue-Shifting Hydrogen Bonds, Chem. Rev., Vol. 100, 2000, pp. 4253-4264.
- [10] J. Joseph, E. D. Jemmis, Red-, Blue-, or No-Shift in Hydrogen Bonds: A Unified Explanation, J. Am. Chem. Soc., Vol. 129, 2007, pp. 4620-4632.
- [11] P. Hobza, P. Vladimr, L. S. Heinrich, W.S. Edward. Anti-Hydrogen Bond in the Benzen Dimer and Other Carbon Proton Donor Complexes, J. Phys. Chem. A, Vol. 102, 1998, pp. 2501-2504.

- [12] B. Oliveira, R. de Araújo, M. Ramos, A Theoretical Study of Blue-Shifting Hydrogen Bonds in π Weakly Bound Complexes, *J. Mol. Struct.*, Vol. 908, 2009, pp. 79-83.
- [13] B. Reimann, K. Buchhold, S. Vaupel, B. Brutschy, Z. Havlas, V. Špirko, P. Hobza, Improper, Blue-Shifting Hydrogen Bond between Fluorobenzene and Fluoroform, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, 2001, pp. 5560-5566.
- [14] P. Hobza, Z. Havlas, The Fluoroform \cdots Ethylene Oxide Complex Exhibits a C–H \cdots O Anti-Hydrogen Bond, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 303, 1999, pp. 447-452.
- [15] P. D. H. Nhung, P. T. Nam, N. T. Trung, An Insight into Improper Hydrogen Bond of C–H \cdots N Type in Complexes of Chloroform with Hydrogen Cyanide and its Fluoro Derivative, *Journal of Science - Quy Nhon University*, Vol. 14, 2020, pp. 15-24.
- [16] N. N. Tri, N. T. H. Man, N. L. Tuan, N. T. T. Trang, D. T. Quang, N. T. Trung, Structure, Stability and Interactions in the Complexes of Carbonyls with Cyanides, *Theor. Chem. Acc.*, Vol. 136, 2016, pp. 1-12.
- [17] N. T. Trung, N. P. Hung, T. T. Hue. M. T, Nguyen. Existence of both Blue-Shifting Hydrogen Bond and Lewis Acid–Base Interaction in the Complexes of Carbonyls and Thiocarbonyls with Carbon Dioxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, 2011, pp. 14033-14042.
- [18] A. K. Chandra, T. Zeegers-Huyskens, Theoretical Investigation of the Cooperativity in CH₃CHO \cdot 2H₂O, CH₂FCHO \cdot 2H₂O, and CH₃CFO \cdot 2H₂O Systems, *J. At. Mol. Phys.*, Vol. 2012, 2012, pp. 1-8.
- [19] N. T. T. Cuc, H. Q. Dai, N. T. A. Nhung, N. P. Hung, N. T. Trung, Roles of H₂O to Hydrogen Bonds, Structure and Strength of Complexes, of CH₃CHS and H₂O, *Vietnam J. Chem.*, Vol. 57, 2019, pp. 425-432.
- [20] C. A. Hampel, *Encyclopedia of the Chemical Elements*, New York: Reinhold Book Corporation, 1968.
- [21] H. Guo, N. Gresh, B. P. Roques, D. R. Salahub, Many-Body Effects in Systems of Peptide Hydrogen-Bonded Networks and their Contributions to Ligand Binding: A Comparison of the Performances of DFT and Polarizable Molecular Mechanics, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 104, 2000, pp. 9746-9754.
- [22] R. Wieczorek, J. J. Dannenberg, H-Bonding Cooperativity and Energetics of α -Helix Formation of Five 17-Amino Acid Peptides, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, 2003, pp. 8124-8129.
- [23] J. Kriz, J. Dybal, J. Brus, Cooperative Hydrogen Bonds of Macromolecules, 2. Two-Dimensional Cooperativity in the Binding of Poly(4-vinylpyridine) to Poly(4-vinylphenol), *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, 2006, pp. 18338-18346.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Pople, *Gaussian 09 (Revision B.01)*, Wallingford CT, 2009.
- [25] F. Madison, *GenNBO 5.G*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, 2001.
- [26] T. A. Keith, T.K. Gristmil, *AIMAll (Version 19.10.12) Software*, Overland Park KS, USA, 2019.
- [27] I. Mata, I. Alkorta, E. Espinosa, E. Molins, Relationships between Interaction Energy, Intermolecular Distance and Electron Density Properties in Hydrogen Bonded Complexes under External Electric Fields, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 507, 2011, pp. 185-189.
- [28] A. Karpfen, E. S. Kryachko, Blue-Shifted A–H Stretching Modes and Cooperative Hydrogen Bonding, 1. Complexes of Substituted Formaldehyde with Cyclic Hydrogen Fluoride and Water Clusters. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 111, 2007, pp. 8177-8187.
- [29] I. Rozaz, I. Alkorta, J. Elguero, Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, 2000, pp. 11154-11161.
- [30] I. Alkorta, I. Rozaz, J. Elguero, Non-Conventional Hydrogen Bonds, *J. Am. Chem. Soc. Rev.*, Vol. 27, 1998, pp. 163-170.
- [31] Q. Li, X. An, B. Gong, J. Cheng, Cooperativity between O–H \cdots O and C–H \cdots O Hydrogen Bonds Involving Dimethyl Sulfoxide-H₂O-H₂O Complex, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 111, 2007, pp. 10166-10169.